İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KÖMÜR KÜLLERİNDEN VE KÖMÜR YIKAMA ATIKLARINDAN MEMBRAN PROSESLER İLE GERİ KAZANIMI

DOKTORA TEZİ

Gizem TUNCAY

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Mühendisliği ve Yönetimi Programı

ŞUBAT 2026

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KÖMÜR KÜLLERİNDEN VE KÖMÜR YIKAMA ATIKLARINDAN MEMBRAN PROSESLER İLE GERİ KAZANIMI

DOKTORA TEZİ

Gizem TUNCAY
(501212704)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

ŞUBAT 2026

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM COAL ASHES AND COAL WASHING WASTE BY MEMBRANE PROCESSES

Ph.D. THESIS

Gizem TUNCAY
(501212704)

Department of Environmental Engineering

Environmental Sciences, Engineering and Management Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

FEBRUARY 2026

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 501212704 numaralı Doktora Öğrencisi Gizem TUNCAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KÖMÜR KÜLLERİNDEN VE KÖMÜR YIKAMA ATIKLARINDAN MEMBRAN PROSESLER İLE GERİ KAZANIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Börte KÖSE MUTLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Halil HASAR
Fırat Üniversitesi

Doç. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Afşın Yusuf ÇETİNKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 26 Aralık 2025
Savunma Tarihi : 09 Şubat 2026

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışma disiplini ve bilimsel vizyonuyla bana ilham veren, MEM-TEK'te bu çalışmayı gerçekleştirmeme olanak tanıyan, bilgi, deneyim ve önerileriyle çalışmamı zenginleştiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca kararsız kaldığım noktalarda bakış açımı genişleten, deneysel çalışmalarımda her zaman bilgi ve deneyimleriyle yanımda olan değerli hocalarım Doç. Dr. Börte KÖSE MUTLU ve Doç. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamı yürüttüğüm MEM-TEK'e ve deneysel süreçlerde desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamda analizler için teknik altyapısını paylaşan hocalarım Prof. Dr. Mustafa KUMRAL ve Beril TANÇ KAYA'ya ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında yürütülen çalışmalar, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) - Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) ile Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu (TKİ) tarafından A2.H1.P22 numaralı proje kapsamında ortaklaşa koordine edilmiş ve finansal olarak desteklenmiştir. Sağladıkları destek için başta Enstitü Başkanı Dr. Belma SOYDAŞ SÖZER olmak üzere TENMAK–NATEN ve TKİ yönetimine teşekkür ederim. Projenin yürütülmesindeki katkıları için proje koordinatörü Dr. Berna YÜKSEL'e ve proje süresince birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum, katkılarıyla sürecin daha verimli ve kolay ilerlemesini sağlayan çalışma arkadaşlarım Arda TEMİZKALB ve Özgün Cem ÖZGÜR'e ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışması ayrıca, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenen 45192 numaralı Doktora Tez Projesi kapsamında sağlanan finansal destek ile yürütülmüştür. Sağladıkları destek için İstanbul Teknik Üniversitesi ve İstanbul Teknik Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca yanımda olan, bu sürecin getirdiği zorlukları benimle paylaşan, yoğun dönemlerde desteğini hissettiren ve ilerlemem için beni cesaretlendiren dostlarım Bahriye ERYILDIZ YESİR, Başak KESKİN, Melisa EZİK, Orkan Eyşan ŞEN ve Özge SALİHOĞLU UĞRAŞKAN'a teşekkür ederim. Çalışma süreci boyunca gösterdikleri anlayış, sabır ve destek hem bu süreci sürdürebilmemde hem de bu tezin tamamlanmasında önemli bir güç kaynağı olmuştur.

Doktoranın zorlu sürecini her zaman yanımda olduklarını hissettiren ailemle paylaştım. Hayatımın her döneminde olduğu gibi, doktora yolculuğum boyunca da koşulsuz sevgileri, sabırları, anlayışları, bana duydukları güven ve her koşulda yanımda durmaları sayesinde hangi zorlukla karşılaşırsam karşılaşayım o zorluğu aşabilecek gücü kendimde bulabildim. Bu süreçte hiçbir zaman desteğini esirgemeyen babam Mustafa TUNCAY'a, annem Ayşe TUNCAY'a, kardeşim Efe TUNCAY'a, amcam Mehmet Sabri TUNCAY'a, yengem Habibe TUNCAY'a, ablam Mehtap TUNCAY'a ve ağabeyim Turgay TUNCAY'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Benimle birlikte yorulmalarına, kaygılanmalarına ve fedakârlık yapmalarına rağmen, bunu hiç hissettirmeden her seferinde ilerlemem için beni cesaretlendirdiler. Bu süreci tamamlayabilmemdeki en büyük pay onlara aittir. İyi ki varsınız.

Aralık 2025

Gizem TUNCAY
(Çevre Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **ix**
İÇİNDEKİLER ..... **xi**
KISALTMALAR ..... **xiii**
SEMBOLLER ..... **xv**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xvii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xix**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Anlam ve Önemi 1
1.2 Tezin Amacı ve Kapsamı 2
1.3 Hipotez 4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **5**
2.1 Nadir Toprak Elementleri 5
2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Üretim Kaynakları 7
2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Üretiminin ve Geri Kazanımının Çevresel Etkileri 9
2.4 Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Kaynaklardan Çevre Dostu Yöntemlerle Geri Kazanımı 11
2.4.1 Liç prosesi 11
2.4.1.1 Biyoliç 11
2.4.1.2 Elektrokimyasal liç 15
2.4.1.3 Ultrason destekli liç (Sonobiyoliç) 15
2.4.1.4 Biyo-elektrokimyasal liç 16
2.4.2 Ayırma prosesi 16
2.4.2.1 Biyosorpsiyon 16
2.4.2.2 Elektrosorpsiyon 18
2.4.2.3 Membran solvent ekstraksiyonu 18
2.4.3 Çöktürme prosesi 24
2.5 Kömür ve Kömür Yanma Yan Ürünlerindeki NTE Potansiyeli 25
2.6 Membran Teknolojisi 28
2.6.1 Tarihsel gelişimi 28
2.6.2 Membranların sınıflandırılması 28
2.6.2.1 Gözenek çaplarına göre 29
2.6.2.2 Geometrik şekillerine göre 29
2.6.2.3 Malzemesine göre 30
2.6.3 Membran prosesler 31
3. MATERYAL METOT **33**
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar 33
3.2 Kömür Yıkama Atığı ile Yürütülen Çalışmalar 34

3.2.1 Kömür yıkama atığı liçinin temini 34
3.2.2 Kömür yıkama atığı liçi konsantrasyon çalışmaları 34
3.2.2.1 Polimerik NF membranları ile yürütülen konsantrasyon çalışmaları. 34
3.2.2.2 Seramik UF membranları ile yürütülen konsantrasyon çalışmaları ... 37
3.2.3 Doğrudan DSM çalışmaları 38
3.2.4 Sıralı NF + DSM çalışmaları 39
3.3 Kömür Taban Külü ile Yürütülen Çalışmalar 40
3.3.1 Kömür taban külü liçi optimizasyon çalışmaları 40
3.3.2 Kömür taban külü liçinin seçici ayırma çalışmaları 42
3.3.2.1 FSDSM ile yürütülen seçici ayırma çalışmaları 42
3.3.2.2 HFDSM ile yürütülen seçici ayırma çalışmaları 43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI 45
4.1 Kömür Yıkama Atığı Liçinin Konsantrasyon Çalışmalarının Sonuçları 45
4.1.1 Polimerik NF membranı ile yürütülen konsantrasyon çalışmalarının sonuçları 45
4.1.2 Seramik UF membranı ile yürütülen konsantrasyon çalışmalarının sonuçları 50
4.2 Kömür Yıkama Atığı Liçinin Seçici Ayırma Çalışmalarının Sonuçları 52
4.2.1 Doğrudan DSM çalışmalarının sonuçları 52
4.2.2 NF+DSM çalışmalarının sonuçları 56
4.3 Kömür Taban Külü Liçi Optimizasyon Çalışmalarının Sonuçları 59
4.4 Kömür Taban Külü Liçinin Seçici Ayırma Çalışmalarının Sonuçları 65
4.4.1 FSDSM ile yürütülen çalışmalarının sonuçları 65
4.4.2 HFDSM ile yürütülen çalışmalarının sonuçları 70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 77
KAYNAKLAR 83
ÖZGEÇMİŞ 103

KISALTMALAR

Al : Alüminyum
Ca : Kalsiyum
CCD : Merkezi bileşik tasarım
Ce : Seryum
CO_2 : Karbondioksit
D2EHPA : Bis(2-etilheksil) fosfat
DSM : Destekli Sıvı Membran
Dy : Disprosyum
EDR : Elektrodiyalitik iyileştirme
Er : Erbiyum
ESM : Emülsiyon sıvı membran
Eu : Öropiyum
Fe : Demir
FSDSM : Düz plaka destekli sıvı membran
Gd : Gadolinyum
H_2SO_4 : Sülfürik asit
HCl : Hidroklorik asit
HF : İçi boşluklu fiber
HFDSM : İçi boşluklu fiber destekli sıvı membran sistemi
HNO_3 : Nitrik asit
Ho : Holmiyum
ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
ICP-OES : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi
IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
IL : İyonik sıvılar
K : Potasyum
KTK : Kömür taban külü
KYA : Kömür yıkama atığı
La : Lantan
Lu : Lutesyum

MCE **:** Karışık selüloz ester

MF **:** Mikrofiltrasyon

Mg **:** Magnezyum

MSX **:** Membran solvent ekstraksiyonu

NaOH **:** Sodyum hidroksit

Nd **:** Neodimiyum

NF **:** Nanofiltrasyon

NTE **:** Nadir Toprak Elementleri

Pm **:** Prometyum

Pr **:** Praseodimiyum

PVDF **:** Poliviniliden florür

RSM **:** Tepki yüzey yöntemi

Sc **:** Skandiyum

Sm **:** Samaryum

SX **:** Solvent ekstraksiyonu

Tb **:** Terbiyum

TFC **:** İnce film kompozit

Tm **:** Tulyum

TO **:** Ters Osmoz

UF **:** Ultrafiltrasyon

Yb **:** İterbiyum

SEMBOLLER

°C	**:** Sıcaklık
A	**:** Membran alanı
Cc	**:** Konsantre fazındaki konsantrasyon
Cf	**:** Besleme çözeltisindeki konsantrasyon
Cf_0	**:** Besleme fazındaki başlangıç konsantrasyonu
Cf_f	**:** Besleme fazındaki son konsantrasyon
CR	**:** Konsantrasyon oranı
Cs	**:** Sıyırma fazındaki son konsantrasyon
E	**:** Ekstraksiyon verimi
J	**:** Akı
Jm	**:** Kütlesel akı
M	**:** Molarite
Mc	**:** Konsantre fazındaki kütle
Mf	**:** Besleme çözeltisindeki toplam kütle
Mf_0	**:** Başlangıçtaki toplam kütle
Mf_f	**:** Proses sonunda besleme fazındaki kütle
Ml	**:** Kütle kaybı
Mp	**:** Süzüntü fazındaki kütleyi
Ms	**:** Proses sonunda sıyırma fazındaki kütle
N	**:** Normalite
PWF	**:** Saf su akısı
RF	**:** Geri kazanım faktörü
S/L	**:** Katı/Sıvı oranı
T	**:** Süre
V	**:** Süzüntü hacmini

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : NTE'nin kullanım alanları..... **6**
Çizelge 2.2 : Ülkelerin NTE üretim miktarları ve rezervleri..... **7**
Çizelge 3.1 : Ham KYA liçindeki NTE ve majör element konsantrasyonları..... **35**
Çizelge 3.2 : Minitab RSM-CCD ile elde edilen liç optimizasyon prosedürü. **41**
Çizelge 4.1 : MWL prosesinden elde edilen KTK liçindeki NTE konsantrasyonları. **59**
Çizelge 4.2 : CCD deneylerinde uygulanan liç koşulları ve MWL'ye göre hesaplanan NTE liç fraksiyonları..... **60**
Çizelge 4.3 : KTK liçi optimizasyon çalışmasına ait ANOVA sonuçlarından elde edilen F ve p değerleri..... **62**
Çizelge 4.4 : Model tarafından optimize edilen koşullarda gerçekleştirilen liç işlemi sonrasında liç çözeltisinde elde edilen NTE ve majör element konsantrasyonları. **64**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Birincil kaynaklardan NTE üretim akış şeması ve ilişkili çevresel etkiler. **9**
Şekil 2.2 : Biyoliç mekanizmasının şematik gösterimi. **12**
Şekil 2.3 : SX sürecinde kullanılan kimyasal bileşiklerin yapıları: a) ekstraktantlar, b) IL. **20**
Şekil 2.4 : Destekli sıvı membran sistemleri. **22**
Şekil 2.5 : Kömürleşme süreci. **26**
Şekil 2.6 : Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması. **29**
Şekil 3.1 : NF çalışmaları için kullanılan Sterlitech ölü-uç filtrasyon sistemi. **36**
Şekil 3.2 : Seramik membran sistemi. **37**
Şekil 3.3 : FSDSM sistemi. **38**
Şekil 3.4 : Liç optimizasyon çalışmaları. **40**
Şekil 3.5 : HFDSM sistemi. **43**
Şekil 4.1 : Konsantrasyon prosesi sırasında elde edilen akı değerleri. **46**
Şekil 4.2 : NF prosesinden elde edilen konsantrasyon profilleri: a)∑NTE, b)∑Majör. **47**
Şekil 4.3 : NF prosesinin kütle dengesi ve kayıp değerleri: a) ∑NTE, b) ∑Majör.... **49**
Şekil 4.4 : Seramik membran prosesinden elde edilen saf su ve liç akıları. **51**
Şekil 4.5 : Seramik membran konsantresindeki NTE konsantrasyon oranları. **51**
Şekil 4.6 : DSM prosesinden elde edilen sıyırma fazındaki ∑NTE konsantrasyonu. **53**
Şekil 4.7 : DSM prosesinden elde edilen sıyırma fazındaki ∑NTE kütle dengesi ve kayıp değerlendirmesi. **54**
Şekil 4.8 : Farklı pH değerlerinde 2M, 4M ve 6M HNO_3 konsantrasyonlarında sıyırma fazındaki kütle akısının değerlendirilmesi a) hNTE, b) aNTE... **55**
Şekil 4.9 : 1,5 pH'da sıyırma fazında farklı HNO_3 konsantrasyonlarında hNTE ve aNTE'nin kütle dağılımı: a) hNTE, b) aNTE. **56**
Şekil 4.10 : Doğrudan DSM ve NF+DSM konfigürasyonları için karşılaştırmalı değerlendirme: a) ∑NTE konsantrasyonu, b)∑NTE kütlesi. **57**
Şekil 4.11 : CCD tabanlı modelden elde edilen tahmini liç verimine (%) ait yanıt yüzeyi kontur diyagramları: (a) asit konsantrasyonu–S/L, (b) sıcaklık–S/L, (c) süre–S/L, (d) sıcaklık–asit konsantrasyonu, (e) süre–asit konsantrasyonu, (f) süre-sıcaklık. **63**
Şekil 4.12 : Model yanıtının optimizasyonu. **64**
Şekil 4.13 : FSDSM prosesi sonucunda sıyırma fazında elde edilen optimizasyon sonuçları: a) toplam NTE konsantrasyonu, E, RF ve saflık değerleri, b) toplam NTE'ye ait kütle dengesi. **67**
Şekil 4.14 : FSDSM prosesi sonucunda sıyırma fazında elde edilen optimizasyon sonuçları: a) toplam majör konsantrasyonu ve RF, b) toplam majöre ait kütle dengesi. **69**
Şekil 4.15 : Optimize koşullarda HF kontaktöründe DSM işletimi sonuçları: a)∑NTE, b)∑Majör. **72**
Şekil 4.16 : FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarının karşılaştırılması. **73**

Şekil 4.17 : FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarında hNTE ve aNTE'nin sıyırma fazına taşınan miktarı ve RF değerlerinin karşılaştırılması: a) hNTE, b) aNTE. **75**

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KÖMÜR KÜLLERİNDEN VE KÖMÜR YIKAMA ATIKLARINDAN MEMBRAN PROSESLER İLE GERİ KAZANIMI

ÖZET

Nadir toprak elementleri (NTE), manyetik, katalitik ve fosforlu özellikleri sayesinde ileri teknoloji uygulamaları da dâhil olmak üzere pek çok alanda kullanılan kritik elementlerdir. Artan nüfus ve gelişen endüstriyle birlikte NTE'ye olan küresel talep sürekli yükselmektedir. Ancak NTE'nin birincil üretim kaynağı olan cevher yatakları dünya üzerinde homojen dağılmamış, belirli bölgelerde yoğunlaşmıştır. Dolayısıyla bu durum, piyasa rekabeti, tedarik zincirinin güvenliği ve ülkelerin dışa bağımlılığı açısından çeşitli riskler taşımaktadır. Son yıllarda, bu riskleri azaltmak ve daha sürdürülebilir üretim modelleri geliştirebilmek amacıyla NTE içeren ikincil kaynaklara yönelim artmıştır. Mineral atıklar, elektronik atıklar ve atıksular bu ikincil kaynaklara örnek olarak gösterilebilir. Bu tür atıkların hammadde olarak prosese yeniden kazandırılması, ayrıca döngüsel ekonomi yaklaşımını desteklemektedir. Öte yandan, gerek birincil gerek ikincil kaynaklardan NTE üretimi ve geri kazanımında kullanılan liç, ayırma ve çöktürme yöntemlerinin çevresel etkileri de dikkate alındığında kimyasal tüketimini ve atık oluşumunu azaltan daha çevre dostu ve sürdürülebilir proseslerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, membran prosesler NTE'nin ikincil kaynaklardan geri kazanımı için çevreyle daha uyumlu ve sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Bu tez kapsamında kömür kökenli atıklar olan kömür yıkama atıkları (KYA) ve kömür taban külleri (KTK) ikincil NTE kaynakları olarak kullanılmış ve NTE geri kazanımı membran prosesler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada temin edilen KYA liçinin ön arıtımı için mikrofiltrasyon (MF), konsantrasyonu için polimerik nanofiltrasyon (NF) ve seramik ultrafiltrasyon (UF) membranları kullanılmıştır. NF deneylerinde besleme pH değeri (1,5 - 2,5 - 3,5) ve geri kazanım oranı (%50, %65, %80) değiştirilerek akı, konsantrasyon oranı ve kütle dengesi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, pH 1,5 ve %50 geri kazanım oranı koşullarında NTE için yaklaşık 2,3 katlık konsantrasyon artışı sağlanırken kayıpların minimumda kaldığını, pH ve geri kazanım oranı arttıkça majör iyon birikimi ve inorganik kirlenmenin baskın hâle gelerek akı düşüşüne yol açtığını göstermiştir. Seramik UF membranı, gözenek boyutu nedeniyle NTE'yi büyük ölçüde süzüntü fazına geçirerek konsantrasyon için etkin bulunmamıştır. NTE'nin seçici ayrımı için bis(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA), kerosen içinde çözdürülerek düz plaka destekli sıvı membran (FSDSM) sisteminde organik faz olarak kullanılmıştır. Poliviniliden florür (PVDF) hidrofobik membran gözeneklerinden D2EHPA çözeltisi geçirilip gözenekler organik faz ile doyurulmuştur. Besleme pH değerleri (1,5 - 2,5 - 3,5) ve sıyırma fazında kullanılan nitrik asit (HNO_3) çözeltisinin konsantrasyonu (2M - 4M - 6M) optimize edilmiştir. KYA liçi için pH 1,5 ve 4 M HNO_3 koşullarında yüksek ekstraksiyon verimi ve geri kazanım faktörü ile NTE saflığının arttığı, majör elementlerin geri kazanım oranı değerlerinin ise düşük seviyede kaldığı belirlenmiştir. Buna karşılık, NF ile konsantre

edilen liçte majör elementlerin de konsantrasyonunun artışı, FSDSM aşamasında bu türlerin ekstraksiyonda NTE ile rekabetini artırmış ve bunun sonucunda NTE taşınımı ve saflığı azalmıştır. KTK karakterizasyonu için önce mikrodalga asit çözündürme (MWL) ile toplam NTE içeriği yaklaşık 105 ppm olarak belirlenmiş, ardından sülfürik asit (H_2SO_4) liçi, katı/sıvı (S/L) oranı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre değişkenlerini içeren tepki yüzey yöntemi–merkezi bileşik tasarım (RSM–CCD) yaklaşımı ile optimize edilmiştir. RSM optimizasyonu sonucunda liç için S/L = 1, asit konsantrasyonu = 2,2 N, sıcaklık = 47 °C ve süre = 360 dakika koşulları optimum olarak belirlenmiş ve bu koşullarda elde edilen liç çözeltilerine pH ayarı yapılıp MF prosesi ile ön arıtmaya tabi tutulduktan sonra FSDSM deneylerinde besleme fazı olarak kullanılmıştır. KYA liçinde olduğu gibi KTK liçinde de besleme pH değerleri (1,5 - 2,5 - 3,5) ve sıyırma fazı konsantrasyonuna (2M - 4M - 6M HNO_3) bağlı olarak NTE-majör ayrımı değerlendirilmiş, böylece KTK sistemi için FSDSM bazlı optimum işletme aralığı ortaya konmuştur. pH 1,5 ve 4 M HNO_3 optimum koşulları, çalışmanın bir sonraki aşamasında içi boşluklu fiber destekli sıvı membran (HFDSM) prosesinde membran kontaktöre uygulanmak üzere işletme koşulları olarak seçilmiştir. KTK liçinden NTE taşınımında birim hacim başına membran yüzey alanındaki artışın kütle transferine yansıması, geri kazanım oranı ve sıyırma fazındaki NTE saflığı ile birlikte değerlendirildiğinde, HFDSM konfigürasyonunda geri kazanım oranının 120. dakikada %50'nin üzerine çıktığı görülmüştür. Aynı toplam işletme süresi esas alındığında ise FSDSM'de yaklaşık %20 olan NTE geri kazanım oranının HFDSM'de %53'e çıkarak yaklaşık 2,5 kat arttığı ve sıyırma fazındaki NTE saflığının da aynı koşullarda yaklaşık %15 düzeyinden %46'ya yükselerek yaklaşık 3 kat iyileştiği belirlenmiştir.

RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM COAL ASHES AND COAL WASHING WASTE BY MEMBRANE PROCESSES

SUMMARY

Rare earth elements (REE) are critical elements used in many fields, including high technology applications, due to their magnetic, catalytic and phosphorescent properties. With increasing population, energy demand and industrialization, the global demand for REE is continuously rising. However, the primary production sources of REE, such as bastnasite, monazite and ion-adsorption clays, are not homogeneously distributed across the world and are concentrated in specific regions. This situation leads to REE supply being concentrated under the control of certain countries, causes market competition and gives rise to various strategic risks in terms of supply chain security and external dependency. In recent years, to mitigate these risks and to develop more sustainable production models, there has been a shift in perspective towards secondary sources containing REE. Mineral wastes, electronic wastes and wastewaters can be given as examples of secondary sources. The reintroduction of these wastes into the process as raw materials supports the circular economy approach and adds value to the waste. Nevertheless, in the production and recovery of REE from both primary and secondary sources, the environmental impacts of leaching, separation and precipitation methods are also taken into account. Hence, the development of more environmentally friendly and sustainable processes that reduce chemical consumption and waste generation has gained importance. In this context, membrane processes stand out as a more environmentally compatible and sustainable alternative for the recovery of REE from secondary sources, owing to advantages such as reduced solvent consumption, compact system design and suitability for continuous operation.

Within the scope of this thesis, coal-derived wastes, namely coal washing wastes (CWW) and coal bottom ash (CBA), were used as secondary REE sources, and REE recovery was evaluated using membrane processes. In the thesis, CWW, after sulfuric acid (H_2SO_4) roasting followed by water leaching, and the leachate obtained from this process was used as the feed phase. For the pre-treatment of CWW leachate, microfiltration (MF) was employed. Polymeric nanofiltration (NF) and ceramic ultrafiltration (UF) membranes were used in the concentration process to increase the concentration of REE in the leachate. In the NF experiments, the feed pH (1.5 - 2.5 - 3.5) and recovery ratio (RR) (50%, 65%, 80%) were varied, and flux, concentration factor and mass balance were evaluated together. The results showed that under the conditions of pH 1.5 and 50% RR, an approximately 2.3-fold increase in REE concentration was achieved while REE losses remained at a minimum and that as pH and RR increased, high ionic strength and contact time enhanced major ion accumulation and scaling, which became dominant and accelerated flux decline. Mass balance analyses revealed that especially under high pH - high RR combinations, an increase in the tendency of REE and major elements to be retained on the membrane surface and within the pore structure was observed, and thus the loss fraction

increased. The ceramic UF membrane was found to be ineffective for the concentration, as its pore size allowed REE to pass largely into the permeate phase.

To investigate the selective separation of REE in membrane processes, bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in kerosene at 15% v/v was used as the organic phase in a flat-sheet supported liquid membrane (FSSLM) system. For this purpose, the pores of hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes were saturated with the prepared D2EHPA solution and the feed phase pH values (1.5 - 2.5 - 3.5) and the concentration of the nitric acid (HNO_3) solution used in the stripping phase (2M – 4M - 6M) were varied, and the SLM process was optimized based on extraction efficiency, recovery factor and REE purity. For CWW leachate, it was determined that under the conditions of pH 1.5 and 4 M HNO_3, extraction efficiency and recovery factor were high and REE purity increased markedly, whereas the RF values of major ions remained at low levels. The low feed pH preserved the selectivity of D2EHPA in favor of REE while limiting the extraction of major ions. The use of 4 M HNO_3 enabled efficient dissociation of metal–carrier complexes at the stripping interface, reduced loading in the organic phase and facilitated the reuse of the carrier. When pH increased, it was observed that major ions such as Al, Fe, Ca Mg, and K participated in complexation with D2EHPA, the viscosity of the organic phase increased, and diffusion slowed down due to the decrease in the amount of free carrier. This situation led to limited purity and RF values, particularly in the pH range 2.5-3.5. By contrast, the increase in major element concentrations in the NF concentrated leachate enhanced the competition of these species with REE in extraction during the FSSLM stage. As a result of this competitive transport, the transfer of REE to the stripping phase and the REE purity in the stripping phase decreased compared to direct SLM operation. Thus, for the CWW system, the direct FSSLM configuration was demonstrated to be more advantageous than the NF+FSSLM sequential configuration in terms of REE selectivity.

For the characterization of CBA, the microwave-assisted acid digestion (MWL) method was first applied for the leaching, and the total REE content was determined to be approximately 105 ppm. The MWL results showed that CBA contains REE at a significant level and that the utilization of CBA for REE recovery is feasible. Taking the total REE content obtained by MWL as a baseline, H_2SO_4 leaching was optimized by response surface methodology–central composite design (RSM–CCD), considering the variables solid/liquid (S/L) ratio, acid concentration, temperature and time. A second-order model constructed using data from experiments conducted over a wide design range was found to be statistically significant. In particular, the S/L ratio and acid concentration were identified as the dominant control variables on leaching efficiency. It was observed that decreasing the S/L ratio increased the fraction of REE transferred to the solution phase, while increasing the acid concentration supported leaching up to a certain level; beyond this level, the effect remained limited and increased chemical consumption without providing a meaningful contribution.

As a result of RSM optimization, the conditions for leaching were determined as S/L = 1, acid concentration = 2.2 N, temperature = 47 °C and time = 360 minutes, and the leachates obtained under these conditions were used as the feed phase in FSSLM experiments. Under these optimum conditions, while the REE concentration in the CBA leach remained relatively low, it was observed that the concentrations of major ions were higher than the REE concentration. This composition, as in the CWW system, indicates that major–REE interactions must be taken into account in process design at the selective separation stage. As in the CWW leachate, in the CBA leachate,

REE-major separation was evaluated as a function of feed pH values (1.5 - 2.5 - 3.5) and stripping phase concentration (2M - 4M - 6M HNO_3), and extraction efficiency, recovery ratios, purity and mass balance were examined together. The results showed that under the conditions of pH 1.5 and 4 M HNO_3, REE transport became more dominant than major ion transport, REE purity increased, and selective separation was achieved most efficiently within this range. In this way, the FSSLM-based optimum operating range for the CBA system was established.

The optimum conditions of pH 1.5 and 4 M HNO_3 determined in the FSSLM experiments were adopted as the operating conditions for the hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) process, which was implemented in the next stage of the study using a HF membrane contactor. HFSLM experiments were carried out with CBA leachate as the feed to investigate how the increase in membrane surface area per unit volume affects mass transfer, recovery factor (RF) and REE purity in the strip phase. Under these conditions, the RF in the HFSLM configuration exceeded 50% at 120 min. When the same total operating time was considered, the RF increased from about 20% in the FSSLM configuration to 53% in HFSLM, corresponding to approximately 2.5 times higher REE recovery. In addition, the REE purity in the strip phase improved from around 15% to 46% under the same operating conditions, corresponding to an increase to roughly 3 times its initial value. These results show that the higher membrane surface area provided by the HF membrane contactor significantly enhances selective REE transport compared to the flat-sheet configuration and confirm that HFSLM processes can be considered a scalable, environmentally friendly and selective alternative for REE recovery from coal-derived wastes.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Nadir toprak elementleri (NTE), sahip oldukları özgün manyetik, katalitik ve fosforlu özellikleri sayesinde ileri teknoloji ürünlerinin vazgeçilmez bileşenleri hâline gelmiştir. Bastnazit, monazit ve iyon adsorpsiyonlu killer gibi birincil NTE cevher yataklarının belli bölgelerde yoğunlaşması ve dünya genelinde homojen dağılmaması, NTE üretim ve işleme faaliyetlerinin belirli ülkelerde yoğunlaşmasına ve küresel arz dengesinin bu ülkelerin politikalarına duyarlı hâle gelmesine neden olmaktadır. Özellikle Çin'in NTE üretimindeki baskın konumu, diğer ülkeler için uzun vadeli tedarik güvenliğinin sağlanması açısından ikincil kaynakların değerlendirilmesini ön plana çıkarmaktadır. Bu çerçevede, NTE içeren atıkların hammadde olarak yeniden ele alınması ve döngüsel ekonomi ilkelerinin yaygınlaştırılması, sürdürülebilir bir NTE tedarik zincirinin oluşturulması için önem taşımaktadır.

Öte yandan kömür, hem dünyada hem de Türkiye'de hâlen başlıca enerji kaynaklarından biri olup elektrik üretiminde önemli bir paya sahiptir. Kömürün çıkarılması, zenginleştirilmesi ve termik santrallerde yakılması süreçlerinde, kömür yanma yan ürünleri ile kömür yıkama atıkları gibi büyük hacimlerde atık oluşmaktadır. Bu malzemeler, ağırlıklı olarak depolama ve bertaraf bağlamında ele alınmış olsa da içerdikleri metal ve mineral fazları nedeniyle yalnızca atık olarak değerlendirilmemeleri gerektiği giderek daha fazla vurgulanmaktadır. Nitekim literatürdeki çalışmalar, kömür kökenli bu atıkların kömüre kıyasla daha yüksek NTE içeriklerine sahip olabildiğini ve bu açıdan dikkate değer bir ikincil kaynak niteliği taşıdığını ortaya koymaktadır (Ketegenov vd., 2024; Mkhize vd., 2026). Bu yüzden, kömür külü ve kömür yıkama atıklarının stratejik metaller içeren potansiyel hammaddeler olarak ele alınması, ekonomik katma değer yaratılması ve kaynak verimliliğinin artırılması açısından önemli bir fırsat sunmaktadır.

Birincil veya ikincil kaynaklardan NTE üretimi için kullanılan konvansiyonel hidrometalurjik yöntemler, yüksek kimyasal tüketimi, büyük hacimli asidik veya alkali

atık üretimi ve enerji gereksinimi gibi nedenlerle önemli çevresel etkilere sebep olmaktadır. Özellikle NTE ayrımı için yaygın olarak kullanılan solvent ekstraksiyonu proseslerinde, ekstraktantların ve organik çözücülerin kullanılması çevresel etkilere ek olarak atık yönetimi açısından da ilave zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu durum, NTE geri kazanımında daha düşük kimyasal tüketimi, daha az atık oluşumu ve daha güvenli işletim koşulları sağlayan alternatif ayırma teknolojilerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Membran prosesler, düşük kimyasal tüketimi, kompakt tasarım imkânı, modüler yapı ve geniş kütle transfer yüzey alanı gibi yapıları sayesinde, metal geri kazanımında konvansiyonel yöntemlere kıyasla daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Destekli sıvı membran (DSM) prosesleri ise metal geri kazanımında konvansiyonel yöntemlere kıyasla bu bağlamda daha sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Ayrıca solvent ekstraksiyonu prensibini gözenekli membran desteği ile birleştirerek hem kullanılan organik çözücü miktarını azaltmakta hem de ekstraksiyon ve sıyırma adımlarını tek bir proses içinde birleştirmektedir. Özellikle içi boşluklu fiber membran kontaktörleri, birim hacim başına yüksek yüzey alanı sağlayarak NTE taşınımını hızlandırmakta ve endüstriyel ölçeğe taşınabilirliği artırmaktadır. Buna karşın, literatürde kömür kökenli atıklardan NTE geri kazanımı için membran proses konfigürasyonlarının karşılaştırıldığı çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışması, kömür külleri ve kömür yıkama atıkları gibi kömür kökenli ikincil kaynaklardaki NTE potansiyelini membran proseslere dayalı, çevre dostu bir yaklaşımla değerlendirmeyi, farklı membran proses konfigürasyonlarının NTE geri kazanım performansına etkisini ortaya koymayı ve literatürdeki boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Böylece hem ikincil kaynakların değerlendirilmesine hem de kömür kökenli atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesine yönelik membran proseslere dayalı sürdürülebilir yaklaşımlara katkı sağlanması hedeflenmektedir.

1.2 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tezin temel amacı, kömür taban külü (KTK) ve kömür yıkama atığı (KYA) içeriğinde bulunan NTE'nin membran prosesler kullanılarak geri kazanılmasını incelemek ve liç, konsantrasyon ve seçici ayırma proseslerini membran teknolojisi kullanarak bütüncül olarak değerlendirmektir. Bu doğrultuda, temin edilen KYA liç çözeltileri, farklı membran malzemelerine sahip polimerik nanofiltrasyon (NF) ve

seramik ultrafiltrasyon (UF) membranlarla konsantre edilmekte ve elde edilen konsantreler hem doğrudan DSM prosesine hem de sıralı NF+DSM konfigürasyonuna beslenerek konsantrasyon prosesinin NTE'nin seçici taşınımı üzerindeki etkisi araştırılmaktadır. Çalışmada ayrıca, KTK için liç koşulları optimize edilmekte ve optimum koşullar uygulanarak elde edilen liç çözeltilerinden NTE'nin düz plaka membranlar ve içi boşluklu fiber (HF) membran kontaktörleri kullanılarak seçici ayrımı DSM prosesi ile gerçekleştirilmekte ve böylece bu iki membran konfigürasyonunun performansları karşılaştırılmaktadır. Her iki kaynak için de seçilen proses parametrelerinin NTE taşınım verimi, geri kazanım oranı ve seçicilik üzerindeki etkilerinin ortaya konulması ve bu yolla NTE geri kazanımına yönelik membran proses tasarımına katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

Bu tez beş ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, çalışmanın genel çerçevesi sunulmuş, NTE'nin önemi, kömür kökenli ikincil kaynakların potansiyeli ve membran proseslere dayalı yaklaşım tartışılarak tezin anlam ve önemi, amacı, kapsamı ve hipotezi ortaya konmuştur.

İkinci bölümde, NTE'nin tanımı ve sınıflandırılması, birincil ve ikincil üretim kaynakları, üretim ve geri kazanım süreçlerinin çevresel etkileri, ikincil kaynaklardan çevre dostu yöntemlerle NTE geri kazanımına yönelik liç, ayırma ve çöktürme prosesleri ile kömür ve kömür yanma yan ürünlerindeki NTE potansiyeli ele alınmıştır. Ayrıca membran teknolojisinin tarihsel gelişimi, membranların sınıflandırılması ve temel membran proseslere ilişkin literatür ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, KTK ve KYA numunelerinin özellikleri ile kullanılan membranlar ayrıntılı olarak tanıtılmıştır. KYA liçlerinin polimerik NF ve seramik UF membranları ile konsantrasyonuna ilişkin deneysel düzenekler ve işletme koşulları, KYA konsantrelerinin doğrudan DSM prosesi ve sıralı NF+DSM konfigürasyonunda değerlendirilmesine yönelik prosedürler ile KTK için yürütülen liç optimizasyonu ve KTK liç çözeltilerinden NTE'nin düz plaka DSM (FSDSM) ve içi boşluklu fiber DSM (HFDSM) prosesleriyle seçici taşınımına ilişkin yöntemler açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde, KYA ve KTK ile yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları sunularak konsantrasyon ve seçici ayırma proseslerinden elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Beşinci bölümde ise, gerçekleştirilen çalışmaların genel değerlendirmesi yapılmış, ulaşılan sonuçlar özetlenmiş ve ileride yapılabilecek çalışmalara yönelik öneriler sunulmuştur.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasının temel hipotezi, kömür külleri ve kömür yıkama atıkları gibi ikincil kaynakların, uygun liç koşulları ve membran proses tasarımlarıyla NTE açısından değerlendirilebilir hale getirilebileceği ve bu kaynaklardan membran proseslerle NTE'nin geri kazanılabileceğidir. Bu kapsamda, KYA liç çözeltilerinin polimerik NF ve seramik UF membranları ile konsantre edilmesinin, besleme çözeltilerinin bileşimini ve NTE-majör element iyon dengesini değiştirerek DSM prosesinde NTE'nin geri kazanım oranını, saflığını ve sıyırma fazının bileşimini etkileyebileceği varsayılmaktadır. KYA konsantrelerinin doğrudan DSM prosesi ve ardışık NF+DSM konfigürasyonunda kullanılmasıyla, bu etkilerin karşılaştırmalı olarak ortaya konması hedeflenmektedir.

Ayrıca, KTK için liç parametrelerinin optimize edilmesiyle NTE'nin çözünme veriminin artırılabileceği ve elde edilen liç çözeltilerinin DSM prosesi ile NTE'nin seçici ayrımında değerlendirilebileceği varsayılmaktadır. Bu optimizasyon sonrasında, KTK liç çözeltilerinden NTE'nin seçici taşınımında FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarının sağladıkları yüzey alanı nedeniyle farklı performanslar sergileyeceği, kütle transferi, geri kazanım oranı ve seçicilik açısından hangi konfigürasyonun daha avantajlı olduğunun belirlenebileceği öngörülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri (NTE), 15 lantanit elementi ile aynı cevher yataklarında bulunma eğiliminde oldukları ve benzer kimyasal özellikler sergiledikleri için skandiyum (Sc) ve itriyumun (Y) da dahil edildiği toplam 17 elementten oluşan bir gruptur (Van Gosen vd., 2017). NTE çoğunlukla hafif NTE (hNTE; lantan-öropiyum, La-Eu) ve ağır NTE (aNTE; gadolinyum-lutesyum ile itriyum, Gd-Lu + Y) olarak iki alt grupta sınıflandırılır (Zhenyue Zhang vd., 2018). Bazı çalışmalarda ise orta NTE (mNTE) eklenerek üçlü bir sınıflandırma benimsenir. Bu yaklaşımda yaygın dizilim ise hNTE: lantan-samaryum (La-Sm), mNTE: öropiyum-disprosyum ve itriyum (Eu-Dy + Y), aNTE: holmiyum-lutesyum (Ho-Lu) şeklindedir (G. Wu vd., 2024). Elementlerin hangi sınıfa yerleştirileceği kullanılan ölçüte ve kaynağa göre değişebildiğinden aynı element literatürde farklı gruplarda görülebilmektedir. Bazı kaynaklarda, La elementinin atomik halde 4f elektronu bulunmaması gerekçesiyle hNTE listesine dahil edilmediği ve sınıflandırmanın seryumdan (Ce) başlatıldığı belirtilirken, Y'nin ise kütlesel olarak hafif olmasına karşın iyonik yarıçap ve kimyasal davranış benzerlikleri nedeniyle aNTE ile birlikte değerlendirildiği ifade edilmektedir. Sc ise lantanit serisine dahil olmadığı için çoğu sınıflandırmada NTE başlığı altında ayrıca değerlendirilmektedir (Balaram, 2019; Leal Filho vd., 2023; Z. Wu vd., 2025).

NTE, benzersiz manyetik, katalitik ve fosforlu özellikleri sayesinde cep telefonları ve bilgisayar belleklerinden mıknatıslara, LED aydınlatmalar ve floresan malzemelerden rüzgâr türbinleri ve güneş paneli bileşenlerine kadar çok çeşitli ileri teknoloji ürünlerine verimlilik, hız, dayanıklılık ve termal kararlılık kazandırır (Çizelge 2.1) (Jha, 2014; Naumov, 2008). Bu özelliklerinden dolayı sıkça "modern endüstrinin vitaminleri" olarak tanımlanırlar (Balaram, 2019) ve gelişen teknolojiyle birlikte talepleri hızla artmaktadır (Goonan, 2011).

Çizelge 2.1 : NTE'nin kullanım alanları.

Atom numarası	NTE	Sembol	Uygulama Alanları
21	Skandiyum	Sc	Yüksek Mukavemetli Al-Sc alaşımları, elektron demeti tüpleri
57	Lantan	La	Camlar, seramikler, otomotiv katalizörleri, fosforlar, pigmentler, aküler
58	Seryum	Ce	Parlatma tozları, seramikler, fosforlar, camlar, katalizörler, pigment, misch metaller, UV filtreleri
59	Praseodimiyum	Pr	Seramikler, Camlar, Pigmentler
60	Neodimiyum	Nd	Mıknatıslar, katalizörler, IR filtreleri, camlar için pigmentler, lazerler
61	Prometyum	Pm	Ölçü aletleri için kaynak, minyatür nükleer pil, fosforlar
62	Samaryum	Sm	Mıknatıslar, mikrodalga filtreleri, nükleer endüstrisi
63	Öropiyum	Eu	Fosforlar
64	Gadolinyum	Gd	Tıbbi görüntüleme, optik ve manyetik dedektörler, seramikler, camlar
65	Terbiyum	Tb	Fosforlar
66	Disprosyum	Dy	Fosforlar, seramikler, nükleer endüstrisi
67	Holmiyum	Ho	Seramikler, lazerler, nükleer endüstrisi
68	Erbiyum	Er	Seramikler, cam boyaları, optik lifler, lazerler, nükleer endüstrisi
69	Tulyum	Tm	Elektron demeti tüpleri, tıbbi görüntüleme
70	İterbiyum	Yb	Metalurji, kimya endüstrisi
71	Lutesyum	Lu	Tek kristalli sintilatörler

2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Üretim Kaynakları

NTE, dünyadaki bazı mineral yataklarında yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Özellikle bastnazit ve monazit, küresel çapta birincil NTE cevherleridir (Drobniak ve Mastalerz, 2022). Dünya genelinde, büyük miktarlarda NTE içeren cevherlere sahip başlıca yataklar arasında Bayan Obo (Çin), Mountain Pass (Amerika Birleşik Devletleri, ABD) ve Mount Weld (Avustralya) öne çıkmaktadır (Talan ve Huang, 2022). Ayrıca, bahsedilen birincil kaynaklara ek olarak, NTE'nin alüminosilikat kil parçacıkları üzerinde iyonik halde adsorplanmış olarak bulunduğu iyon adsorpsiyonlu kil yatakları, aNTE'nin en önemli kaynakları arasında yer almaktadır (Schulze vd., 2017). Ülkelerin madenlerinden NTE üretim miktarları ve rezervlerine ilişkin bilgiler, ABD Jeolojik Araştırmalar Kurumu tarafından hazırlanan raporda yer almaktadır (Çizelge 2.2) (U.S. Geological Survey, 2024).

Çizelge 2.2 : Ülkelerin NTE üretim miktarları ve rezervleri.

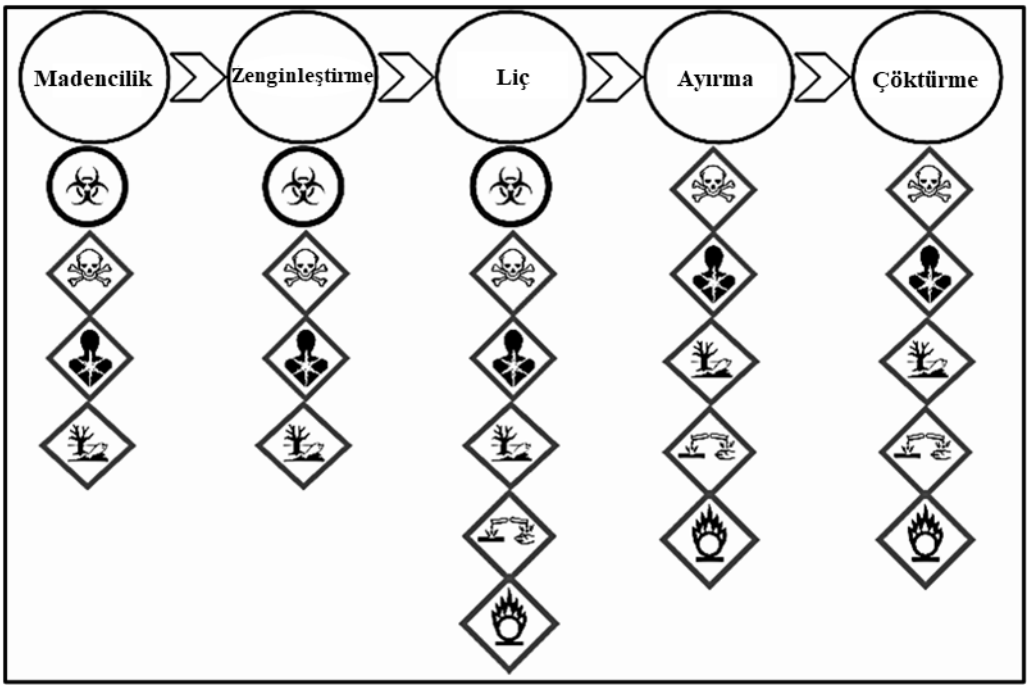
Ülke	2022 Üretim (ton)	2023 Üretim (ton)	Rezerv (ton)
Çin	210.000	240.000	44.000.000
Amerika Birleşik Devletleri	42.000	43.000	1.800.000
Avustralya	18.000	18.000	5.700.000
Brezilya	80	80	21.000.000
Myanmar	12.000	38.000	-
Kanada	-	-	830.000
Grönland	-	-	1.500.000
Hindistan	2.900	2.900	6.900.000
Madagaskar	960	960	-
Malezya	80	80	-
Rusya	2.600	2.600	10.000.000
Güney Afrika	-	-	790.000
Tanzanya	-	-	890.000
Tayland	7.100	7.100	4.500
Vietnam	1.200	600	22.000.000
Dünya Toplamı	300.000	350.000	110.000.000

Sanayinin genişlemesi, temiz enerji sektörünün büyümesi ve nüfus artışı nedeniyle NTE talebi her geçen gün artmaktadır (Jyothi vd., 2020). Ekonomik açıdan bakıldığında Çin, kaynak rezervleri, kaynak işleme ve dünya çapındaki ihracatta ön sırada yer almaktadır. Çin'in 20'den fazla eyaletinde NTE içeren cevher yatakları bulunmaktadır. Bu kaynaklar oldukça büyük ve nispeten yoğun olduğu için Çin'in NTE yatakları dünya rezervlerinin en büyük kısmını oluşturmaktadır. Dünya NTE pazarında %68,57'lik pay ile Çin lider konumdayken ABD ve Avustralya sırasıyla %12,29 ve %5,14'lük paya sahiptir (Lei vd., 2025). Ayrıca Çin'in NTE ihracatında kısıtlamalar getirerek yaptığı politik girişimler diğer ülkeleri, NTE talebini karşılayabilmek ve Çin'e bağımlılığı azaltmak için yeni rezervler aramaya ve yerel üretimi artırmaya yönlendirmiştir. Bu kapsamda, Haziran 2021'de ABD yönetimi, NTE ve diğer kritik malzemelerin tedarik zincirlerini güçlendirmek amacıyla kapsamlı bir strateji raporu yayımlamıştır (U.S. Department of Energy, 2021). Bu rapor stratejik ve kritik malzemeler kavramını içermekle birlikte, ulusal güvenlik ve ekonomik kalkınma açısından kritik öneme sahip olan NTE'nin tedarik zincirinin güvenliğini sağlamak için adımlar atılmasına ihtiyaç duyulduğunu vurgulamıştır. Raporun yayımlanmasının ardından, diğer ülkeler de benzer stratejiler geliştirme yönünde adımlar atmışlardır. Böylece küresel NTE tedarik zincirlerinde çeşitlenme meydana gelmiş ve ikincil kaynakların kullanımı artmaya başlamıştır. Bununla birlikte, coğrafi şartlar dolayısıyla düşük kaynak rezervine sahip ülkelerin ikincil kaynakları işleyerek NTE geri kazanımı yapması, NTE ekonomisinde rol alma ve tekel pazar dengesini değiştirebilme fırsatı sunmaktadır (Gaustad vd., 2021; Mancheri, 2012). Bu bağlamda, NTE üretimi için sınırlı birincil kaynaklara ek olarak ikincil kaynakların kullanımı daha sürdürülebilir bir çözümdür çünkü artan nüfus, tüketimi artırır ve bu da atık oluşumunda artışa neden olur. NTE uygulamaları arttıkça, NTE içeren atık miktarı dolayısıyla ikincil kaynak potansiyeli de artmaktadır. İkincil kaynaklardaki NTE içeriği cevherlerdeki NTE içeriğinden daha düşük olmasına rağmen, yüksek atık miktarı nedeniyle geri kazanım için uygun bir kaynak olarak kabul edilmektedir (Gaustad vd., 2021). Ayrıca, atıkların ikincil bir kaynak olarak kullanılması ve üretim sürecinin başına hammadde olarak alınması, döngüsel ekonomi yaklaşımını desteklemektedir. Zira döngüsel ekonominin temeli, üretimde kullanılan malzemenin yaşam döngüsünün sonunda geri dönüştürülecek süreçte hammadde olarak kullanılmasıdır (Yuksekdag vd., 2021). Döngüsel ekonomi ilkeleri dünya genelinde çoğu ülkede benimsenmeye ve uygulanmaya başlanmıştır. Bu yaklaşım, dünyanın

ekonomik bakış açısını değiştirmiş ve ülkelerin stratejik planlarını etkilemiştir. Bu bağlamda, ülkeler öncelikle atıklarını yönetebilmek için atığı azaltmaya ya da atıktan faydalanmaya çalışmaktadır (Dang vd., 2021). Atıkların bir kaynak olarak kullanılması, süreçlere daha çevre dostu bir perspektif sağlamıştır. NTE'nin kullanıldığı elektronik malzemeler veya mıknatıslar ömrünü tamamladığında NTE geri kazanımı için bir kaynak olmaktadır. Elektronik atıklar gibi atıksular ve mineral atıkları da NTE içermektedir. Mineral atıkları kömür yanma yan ürünleri (KYY), kömür yıkama atıkları (KYA), boksit kalıntısı (kırmızı çamur), fosfojipsler, maden atıkları, asit maden drenajları olarak sınıflandırılabilir (Tuncay vd., 2024).

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Üretiminin ve Geri Kazanımının Çevresel Etkileri

Birincil kaynaklardan NTE üretim süreci madencilik faaliyetleriyle başlamakta ve çoğu zaman sürdürülebilir olmayan çevreye zararlı yöntemler ile devam etmektedir. Genel olarak, madencilik faaliyetlerinden sonra, birincil kaynaklardan NTE'yi çözelti fazına almak için zenginleştirme ve asidik veya alkali işlem aşamaları uygulanır. Bu işlemlerden sonra, NTE elde etmek için hidrometalurjik yöntemler kullanarak ayırma ve çöktürme prosesleri uygulanır (Şekil 2.1) (Tuncay vd., 2024).



Şekil 2.1 : Birincil kaynaklardan NTE üretim akış şeması ve ilişkili çevresel etkiler.

Madencilik faaliyetlerinin temelini, NTE üretimindeki ilk adım olan patlatma, kazı, kırma, ayırma ve taşımacılık gibi işlemler oluşturmaktadır. Bu faaliyetler sırasında, toprak ve su kirliliğine neden olabilen ve insanların ve diğer canlıların yaşamlarını olumsuz etkileme riski taşıyan partikül maddeler çevreye yayılmaktadır (Csavina vd., 2012; Zari vd., 2022). Benzer şekilde, açığa çıkan metaller yüzey ve yeraltı sularına karışarak içme suyunun kirlenmesine neden olmaktadır (Ali vd., 2019; Z. Sun vd., 2018). Ayrıca, NTE madenciliği, NTE'nin radyoaktif madenlerle aynı mineralizasyona sahip olması ve madencilik sırasında radyoaktif elementlerin çevreye salınması nedeniyle, radyoaktif toz oluşumuna yol açma açısından da ciddi riskler taşımaktadır (Hao vd., 2015; Rim vd., 2013; Z. Zhu vd., 2015). Literatürde, son yıllarda NTE madenciliği faaliyetlerinin benzer çevresel etkilerine ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır (Arciszewska vd., 2022; Brouziotis vd., 2022; Gomes vd., 2022; J. Liang vd., 2023; Malhotra vd., 2020; Yin vd., 2021).

Üretim sürecinde madencilik faaliyetlerinin devamında, elde edilen cevherler daha küçük parçalara getirilmek üzere kırma, öğütme ve manyetik ayırma gibi fiziksel işlemlere alınır. Bu adımlardan sonra, NTE konsantrasyonunu artırmak için flotasyon aşaması uygulanır (Marion vd., 2020). Flotasyondan sonra oluşan atıklar, toprağa ve suya kimyasal sızıntılara yol açma potansiyeli taşıyan ve aynı zamanda havaya salınarak toksisite tehlikeleri yaratabilen açık atık havuzlarına alınır (Zapp vd., 2022). Sürecin ilerleyen aşamalarında, kullanılan cevher kaynağına bağlı olarak, birincil kaynaklardan NTE'yi liç etmek için çeşitli asidik veya alkali işlemler gerçekleştirilir. Genel olarak, liç için sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi kimyasallar kullanılır (Shahbaz, 2022; Yuksekdag, Kose-Mutlu, Zeytuncu-Gokoglu, vd., 2022).

Liçten sonra, solvent ekstraksiyonu, liç çözeltilerinden NTE ayrımı için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde iki karışmayan faz vardır ve metallerin bir fazdan diğerine taşınması genel prensiptir. Solvent ekstraksiyonunda, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilen ve taşıyıcı olarak da adlandırılan ekstraktantlar kullanılır. Bunlara bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), bis(2-etilheksil) fosfat (D2EHPA), 1,4,7,10,13,16-heksaoksasiklooktadekan (18-Crown-6) ve tribütil fosfat (TBP) gibi ekstraktantlar örnek olarak verilebilir (Schreiber vd., 2016; Wannachod vd., 2014; Xie vd., 2014). Ayrıca, proseste çevreye ve insan sağlığına zararlı toluen, ksilen, kloroform, kerosen ve hekzan gibi bazı organik

çözücüler yaygın olarak kullanılmaktadır (Batchu ve Binnemans, 2018; Gergoric vd., 2017). Proses sonunda, atık olarak büyük hacimlerde asidik çözeltiler oluşur. Bu çözeltilerin büyük miktarlarda olması ve çoğunlukla düşük pH değerlerine sahip olması nedeniyle bertarafı veya atık kontrolü zordur. Ayırma prosesini, genellikle oksalik asit ($C_2H_2O_4$) ve amonyum bikarbonat (CH_5NO_3) kimyasalların kullanıldığı çöktürme prosesi izler. Birincil kaynaklarda olduğu gibi, ikincil kaynaklardan NTE elde etmek için de konvansiyonel hidrometalurjik yöntemler kullanılır ve bu da bahsedilen çevresel etkileri oluşturur. Ancak, ikincil kaynakların kullanımı yoluyla atık miktarının azaltılması, birincil kaynakların kullanımına kıyasla daha çevre dostu bir yaklaşımdır.

2.4 Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Kaynaklardan Çevre Dostu Yöntemlerle Geri Kazanımı

Bu bölümde, ikincil kaynaklardan NTE geri kazanımı için uygulanan hidrometalurjik yöntemlere yönelik çevre dostu yaklaşımlar ayrıntılı olarak incelenmektedir.

2.4.1 Liç prosesi

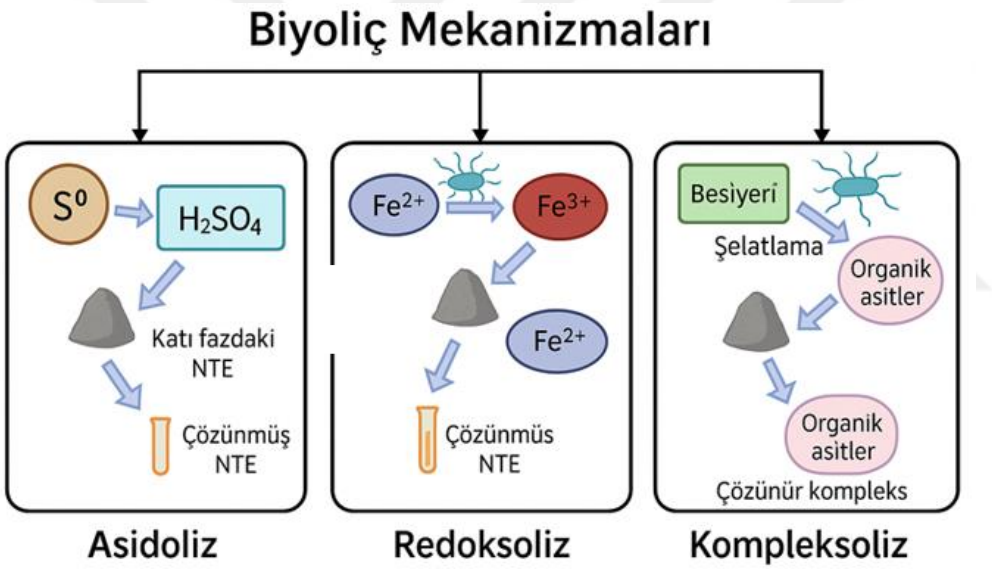
Bu başlık altında, sırasıyla biyoliç (Auerbach vd., 2019), elektrokimyasal liç (Makarova vd., 2020), ultrason destekli liç (Vyas ve Ting, 2017) ve biyo-elektrokimyasal liç (Tanne ve Schippers, 2017) prosesleri ele alınmaktadır.

2.4.1.1 Biyoliç

Hidrometalurjik yöntemlerde metal geri kazanımının temel süreçlerinden biri liç prosesidir (Jia vd., 2020). Birincil ya da ikincil kaynaklardan NTE geri kazanımında önemli bir adım olan liç, genel olarak sıvı ve katı fazlar arasında gerçekleşen katalizörsüz heterojen bir tepkime olarak tanımlanır (Ait Brahim vd., 2022; Peelman vd., 2015). Özellikle mineral atıklardan NTE geri kazanımında liç süreci üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır (S. Cao vd., 2018; Costis vd., 2021; Kose Mutlu vd., 2018a). Bununla birlikte, liç prosesinde H_2SO_4 (Mostajeran vd., 2021), HCl (Borra vd., 2015) ve HNO_3 (Fleming vd., 2021) gibi kimyasallar yerine biyolojik yöntemlerin kullanılması, daha çevre dostu ve maliyet açısından daha avantajlı kabul edilmektedir (Fathollahzadeh vd., 2019a). Genel tanımıyla biyoliç, mikroorganizmalar tarafından oluşturulan ve mikrobiyal liç ajanları olarak belirtilen asitlerle,

minerallerden veya katı kaynaklardan metallerin çözündürülmesi prosesidir (Rasoulnia vd., 2021).

Biyoliçte çözünme temelde üç mekanizma ile gerçekleşir. Asidoliz, H^+ iyonlarının mineral yüzeyini protonlayarak metal–ligand bağlarını kırması veya yüzeydeki metal katyonlarının iyon değişimiyle çözeltiye geçmesini sağlayan prosestir. Kompleksoliz, uygun ligandların metal merkezine bağlanıp kararlı kompleksler oluşturmasıyla metalin çözünürlüğünü artırır ve metalin çözelti fazına taşınmasını kolaylaştırır. Redoksoliz ise elektron alışverişine dayanır. Oksidasyon ve indirgenme tepkimeleri, metal türünü daha çözünebilir hâle getirerek çözünmeye hız kazandırır. Bu mekanizmalar, cevhere ve işlem koşullarına bağlı olarak tek başına etkili olabileceği gibi eşzamanlı da çalışabilir (Şekil 2.2) (Brown vd., 2023; Dev vd., 2020; D. Mishra vd., 2005).



Şekil 2.2 : Biyoliç mekanizmasının şematik gösterimi.

Biyoliç prosesinde liç ortamında üretilen en yaygın inorganik asit, asidofilik *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi prokaryotik mikroorganizmalar tarafından üretilen H_2SO_4'tür. Bununla birlikte, algler, mantarlar ve bitkiler gibi ökaryotik mikroorganizmalar da asit üretebilir ve bu da NTE geri kazanımı için biyoliç prosesinin gerçekleşmesini mümkün kılar (Mowafy, 2020).

NTE'nin biyoliç mekanizmasında aktif rol oynayan mikroorganizmaların oluşumu ve asit üretimi, sülfür içeren ve sülfür içermeyen minerallere göre değişir (S. Mishra vd., 2022). Sülfürlü minerallerin liçinde, sülfür içeren minerallerdeki ototrofik mikroorganizmalar metabolik aktivitelerini sürdürmek için demir (II)'yi (Fe^{2+}) demir

(III)'e (Fe^{3+}) ve elementel kükürdü sülfürik aside oksitlemektedir. Reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler, asidik ortamlarda metal sülfürlerin (MeS) oksidatif çözünmesine katılır (Denklem 2.1–2.3) (Deveci vd., 2003).

$$2Fe^{2+} + 1/2\ O_2 + 2H^+ \xrightarrow{bakteri} 2Fe^{3+} + H_2O \quad (2.1)$$

$$S^0 + 3/2\ O_2 + H_2O \xrightarrow{bakteri} H_2SO_4 \quad (2.2)$$

$$MeS + 2Fe^{3+} \longrightarrow Me^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \quad (2.3)$$

Oluşan ürünler, sülfür içeren minerallerden NTE biyoliç mekanizması için oksitleyici olarak kullanılır. Bu süreçte iki farklı mekanizma rol oynar. Tiyosülfat mekanizması, pirit (FeS_2), molibdenit (MoS_2) ve tungstenit (WS_2) gibi asitte çözünmez sülfürlü mineraller için takip edilir ve bu mekanizmada sülfürlü mineralin çözünmesi Fe^{3+} ile olur. Polisülfür mekanizması ise kalkopirit ($CuFeS_2$), troilit (FeS), pirotit (Fe_7S_8), orpiment (As_2S_3), realgar (As_4S_4), hauerit (MnS_2), galen (PbS) ve sfalerit (ZnS) gibi asitte çözünür sülfürlü mineraller için geçerlidir ve bu durumda sülfürlü mineralin çözünmesi Fe^{3+} ve protonlar (H^+) ile sağlanır (Jafari vd., 2019; Vera vd., 2013).

Sülfür içermeyen minerallerdeki (karbonatlar, fosfatlar, oksitler ve silikatlar) NTE'nin biyoliç mekanizmasında heterotrofik mikroorganizmalar rol alır. Şeker moleküllerinin metabolik dönüşümüyle üretilen oksalik, sitrik ve glukonik asit gibi organik asitler, oksitlerin çözünmesine katkıda bulunur ve metal komplekslerinin oluşumunu sağlar (Barnett vd., 2018; Rasoulnia vd., 2021).

Biyoliç süreci, literatürde kimyasal süreçlere daha çevre dostu bir yaklaşım olarak mineral atıklardan NTE geri kazanımı için uygulanmıştır. Kömür ve KYY'den NTE'nin biyoliç ile geri kazanımına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Kömüre özgü biyoliç mekanizmasında bazı mikroorganizmalar, özellikle bakteriler ve mantarlar, bulundukları ortamda NTE'ye bağlanabilen organik asitler üretebilmektedir. Mikroorganizmalar tarafından hücre dışına salgılanan organik asitler, kömür matrisine bağlanarak NTE'nin çözünmesinde etkili olabilir. Çalışmalarda, enerjisini demir oksidasyonundan elde edip sülfürik asit üreten *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve enerjisini kükürt oksidasyonundan elde edip sülfürik asit üreten *Acidithiobacillus thiooxidans* yaygın olarak kullanılmıştır (Jones ve Santini, 2023). Zhang ve diğ. (2021), çalışmalarında, biyoliç ve çöktürme süreçleriyle

kömür atıklarından NTE geri kazanımı gerçekleştirmiştir. Bu araştırmayla, piritin *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile oksidasyonundan liç için asit ve oksidanın sürdürülebilir üretiminin mümkün olduğu gösterilmiştir. Biyoreaktörde 72 saat yürütülen biyoliç süreci sonucunda, çoğu NTE elementi için %13–14 verim elde edilmiştir. Liç işleminden sonra, liç çözeltisinden safsızlıkların uzaklaştırılması ve NTE miktarının artırılması için seçici bir çöktürme prosedürü uygulanmıştır. Seçici çöktürme ile %36,7 saflıkta NTE elde edilmiştir. Bu çalışma, kömür atıklarından biyoliç ve çöktürme yaklaşımıyla NTE üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir (Zongliang Zhang vd., 2021). Muravyov ve diğ. (2015), kömür küllerinden NTE liçi için asidofilik kemolitotrofik mikroorganizma topluluklarının kullanıldığı bir yöntem çalışmıştır. Biyoliç için optimum parametreler belirlendikten sonra, on günlük liç süreci sonunda Sc için %52, Y için %52,6 ve La için %59,5 geri kazanım elde edilmiştir (Muravyov vd., 2015). Fan ve diğ. (2019), çalışmalarında kömür uçucu külünü kullanmış ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* mikroorganizmasını biyoliçte uygulamıştır. Uçucu küldeki mullit ile sillimaniti, alüminyum oksit (Al_2O_3) ve nefelin ($NaAlSiO_4$)'e dönüştürmek için sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile kavurma süreci uygulanmıştır. Liç parametrelerini iyileştirme denemeleriyle külden metal çözünmesi incelenmiştir ve optimum liç koşulları altında %63,4 Ce geri kazanımı sağlanmıştır (Fan vd., 2019). Uçucu külden NTE geri kazanım verimini artırmayı hedefleyen Su ve diğ. (2020), yeni bir yaklaşım geliştirerek hidrotermal kimyasal işlem ve biyolojik liç süreçlerini birleştiren entegre bir prosedür önermiştir. Biyoliçte düşük verim sorununu aşmak için önce hidrotermal kimyasal işlem uçucu küle uygulanmış, ardından biyolojik süreç yürütülmüştür. Hidrotermal kimyasal işlem için kül, NaOH veya H_2SO_4 ile 24 saat inkübe edilmiştir. Biyolojik proses, hidrotermal işlem görmüş kül ile işlem görmemiş külün *Acidithiobacillus thiooxidans* kullanılarak liç prosesinin yürütülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, hidrotermal-alkali işlemden sonra biyoliç ile daha fazla tür ve miktarda NTE'nin geri kazanılabildiği belirtilmiştir (Su vd., 2020). Park ve Liang, uçucu kül kullanarak üç farklı mikroorganizma ile NTE geri kazanımı için biyoliç yöntemini uygulamıştır. Çalışmada, *Candida bombicola, Phanerochaete chrysosporium* ve *Cryptococcus curvatus*'un eser elementler ve NTE için liç performansları değerlendirilmiştir. İncelenen mikroorganizmalar arasında *Candida bombicola*'nın en yüksek NTE geri kazanımını sağladığı bulunmuştur. Analizler, %67,7 Yb ve %64,6 Er çözünmesine ulaşıldığını göstermiştir (S. Park ve Liang, 2019). Özetle, biyoliçte

mikroorganizmalar, çevresel koşulları değiştirerek mineral atıklardan NTE'nin çözünmesini kolaylaştıran ve hızlandıran organik asitler üretir. Organik asitler, pH'yı düşürür ve NTE ile kompleksler oluşturarak metal iyonlarını çözeltiden ayırır (Fathollahzadeh vd., 2019b). Literatürde, farklı mineral atıklarda farklı mikroorganizmaların biyoliç performansları incelenmiştir. Yüksek verimler, biyoliç sürecinin kimyasal liçe kıyasla uygulanabilirliğini desteklemektedir.

Ayrıca, günümüzde biyoliç dışındaki yenilikçi teknolojilerle metal geri kazanımı için geliştirilen çözündürme yaklaşımları giderek daha fazla ilgi görmeye başlamıştır (Tuncay vd., 2024). Bu yöntemlerin, biyolojik proseslerin liç verimini artırmak üzere uygulandığı söylenebilir. Bununla birlikte, literatürde bu yöntemlerle mineral atıklardan NTE geri kazanımı üzerine henüz bir çalışma bulunmamaktadır.

2.4.1.2 Elektrokimyasal liç

Elektrokimyasal liç yöntemi, kimyasal ve biyolojik liçe ek olarak kimyasal tüketimini azaltarak daha çevre dostu bir yaklaşım sunan tekniklerden biridir. Elektrokimyasal liç prosesinde, oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlayan reaktiflerin yerini elektronlar alır. Bu yöntem, bileşiklerin doğrudan elektrot yüzeyinde reaksiyona girdiği doğrudan elektrokimyasal liç ve liç çözeltisindeki türlerin elektrotlarda reaksiyona girerek liç ortamında kimyasal reaktifleri ürettiği dolaylı elektrokimyasal liç olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır (Leclerc vd., 2018). Elektrokimyasal liç yöntemi, çevre dostu yaklaşımı sayesinde giderek daha fazla ilgi görmeye başlamış ve literatürde NTE geri kazanımının yapıldığı çalışmalarda uygulanmıştır (Makarava vd., 2022; Makarova vd., 2020; Venkatesan vd., 2018).

2.4.1.3 Ultrason destekli liç (Sonobiyoliç)

Ultrason, liç verimini artırmak için uygulanır ve kimyasal liç prosesiyle birlikte kullanımı oldukça yaygındır; ancak biyoliç uygulamaları, genellikle belirli mikroorganizmalar üzerinde test edildikleri için literatürde sınırlı bir çalışma alanı olarak kalmıştır. Bununla birlikte, literatürde biyoliçe uygulanan ultrason sürecini tanımlayan sonobiyoliçin, hem metal ekstraksiyonu hızını ve kapsamını hem de biyoliç verimini artırdığı bildirilmiştir. Ayrıca, sonikasyonu artırmanın mikroorganizma büyümesi üzerinde olumlu etkisi olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte, optimum koşulların üzerindeki sonikasyon şiddetinin mikroorganizmalar için

tehlikeli olduğu gösterilmiştir. *Aspergillus niger* için optimum şiddetin 1,5 W/cm^2 olduğu belirtilmiştir (Vyas ve Ting, 2017).

2.4.1.4 Biyo-elektrokimyasal liç

Bu liç prosesinde, mineral–liç çözeltisi sistemi arasında elektrokimyasal denge koşullarını iyileştirmeyi sağlayan temel adım, demir oksitleyen bakterilerin kullanılmasıdır. Bu sayede çözeltinin redoks potansiyeli yükseltilerek oksitleyici koşullar güçlendirilir ve minerallerin çözünmesi artar. Ancak biyoliçin nispeten daha düşük reaksiyon hızı, temel dezavantajlardan biridir. Bu nedenle biyoliçi iyileştirmeye yönelik yöntemler geliştirilmiştir. Kimyasal ve biyolojik liçin elektrokimyasal desteklenmesi için iki temel alternatif bulunmaktadır. Bunlar galvanik (kendiliğinden elektron transferi) (Holmes ve Crundwell, 1995) ve elektrolitik (elektron transferinin harici bir elektrik gücüyle kontrol edildiği) (Biegler, 1977) yöntemlerdir. Galvanik destekli biyoliç, mineral özelliklerine dayanan pasif bir prosedürdür. Sürece ek enerji girişi gerekmez. Elektrokatalitik veya galvanik bir malzeme eklenerek liç karışımının elektrokimyasal özellikleri değiştirilir. Elektrolitik işlem ise elektrokimyasal biyoreaktörlerde, entegre bir elektrot sistemine akım verilerek veya elektriksel potansiyeli ayarlanarak uygulanır (Tanne ve Schippers, 2017).

2.4.2 Ayırma prosesi

Bu başlık altında, sırasıyla biyosorpsiyon (Breuker vd., 2020), elektrosorpsiyon (L. Wang vd., 2022), membran solvent ekstraksiyonu (MSX) (Martínez vd., 2018) ve iyonik sıvılar (IL) (Stoy vd., 2021) gibi çevre dostu NTE ayırma yaklaşımları incelenmektedir.

2.4.2.1 Biyosorpsiyon

Adsorpsiyon, NTE geri kazanımı için temel ayırma süreçlerinden biridir. Literatürde, NTE ayrımı için adsorban olarak silika, nano yapılı veya karbon esaslı malzemelerin kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Crane ve Sapsford, 2018; Ramasamy vd., 2017, 2019). Bununla birlikte, NTE ayırma için daha çevre dostu ve ekonomik adsorbanların kullanımı giderek artmaktadır (Q. Chen, 2010; Sert vd., 2008). Çözeltilerden NTE'nin, biyosorban olarak tanımlanan aktif veya ölü biyokütle malzemelerine pasif olarak bağlanmasıyla ayrılması işlemi biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Biyosorpsiyonda, organizmaların yüzeyinde genellikle bulunan

fonksiyonel gruplar NTE'nin adsorpsiyonunu gerçekleştirir. Bu fonksiyonel gruplar arasında karboksil, amino, sülfidril, fosfat ve hidroksil grupları yer alır. Bu gruplar, NTE ile etkileşerek onları biyosorbanın yüzeyine bağlar ve biyosorpsiyonda aktif rol oynar (Giese, 2020). Biyosorbanların yapısı nedeniyle, üç değerlikli NTE'nin biyosorban yüzeylerine adsorpsiyonu çeşitli süreçler tarafından kontrol edilir. Bu süreçler arasında iyon değişimi, hücre içi biyobirikim, kompleksleşme, şelasyon, çökelme ve elektrostatik etkileşim yer alır (Giese, 2020; Golnaraghi Ghomi vd., 2020; Gupta vd., 2019). Ayrıca adsorpsiyon sürecinde, katyon değişim mekanizmasının bir parçası olarak, üç değerlikli NTE iyonları, fonksiyonel gruplara bağlı H^+, Na^+, K^+ ve Ca^{2+} ile yer değiştirir (Gupta vd., 2019).

Literatürde, biyosorban kullanılarak yapılan çok sayıda NTE adsorpsiyon çalışması bulunmaktadır (Bergsten-Torralba vd., 2021; Breuker vd., 2020; Hosomomi vd., 2013; H. Jin vd., 2017; Kazak vd., 2018; Shen vd., 2021) ve buna ek olarak, mineral atıklardan NTE geri kazanımı için biyosorban kullanımına yönelik çalışmaların arttığı görülmektedir. Park ve diğ. (2020), biyosorpsiyon kapasitesini araştırmak üzere kömür ve kömür yan ürünlerini kaynak olarak incelemiştir. Çalışmalarında, daha önce lantanitler ile bağlanma performansı gösteren *Escherichia coli* ve yüksek NTE adsorpsiyon kapasitesi gösteren *Arthrobacter nicotianae* olmak üzere iki farklı bakteriyi değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda toplam NTE'nin %80'i ve orta-ağır NTE'nin %90'ından fazlası geri kazanılmıştır (D. Park vd., 2020). Alipanah ve diğ. (2020), iki farklı kömür külü beslemesi ile biyosorpsiyon süreciyle NTE geri kazanımı için tekno-ekonomik ve yaşam döngüsü analizi yapmıştır. Çalışmada, *Arthrobacter nicotianae* iki farklı yöntemle immobilize edilerek NTE'nin seçici ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Çalışmaları, düşük tenörlü beslemelerden NTE geri kazanımı için biyosorpsiyon uygulamasının uygun olduğunu göstermiştir (Alipanah vd., 2020). Dong ve diğ. (2021), kömür yan ürünlerinden Sc geri kazanımı için mikroorganizma kapsüllü silika jel (MESG) biyosorbanını çalışmıştır. MESG biyosorban, Sc'yi seçici olarak adsorplayan *Arthrobacter nicotianae*'nin silika jel ile kapsüllenmesi yoluyla sentezlenmiş ve %95'in üzerinde adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. MESG biyosorbanın, Fe(III) hariç, lantanitler karşısında yüksek Sc seçiciliği gösterdiği raporlanmıştır (Dong vd., 2021). Mikroorganizmalara ek olarak, literatürde bitkilerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları da bulunmaktadır; 450°C'de karbonizasyon işlemi sonrası gingko yaprakları, kömür santrali külü için biyosorban olarak

kullanılmıştır. Ponou ve diğ. (2016), pH 3'te farklı liç konsantrasyonları kullanarak adsorplanan La, Ce, Er, Y ve Pr iyonlarının biyosorpsiyon/desorpsiyon kapasitesini incelemiştir. Tüm NTE ve NTE olmayan metaller için aynı biyosorban adsorpsiyon alanının paylaşılması nedeniyle düşük biyosorpsiyon yoğunluğu gözlenmiştir. Ancak desorpsiyon için HCl kullanılmış ve Er iyonları seçici olarak desorplanmıştır. Sonuç olarak, karbonize gingko yapraklarının, optimum koşullarda %95 geri kazanıma ulaşarak, kömür külünden Er iyonları için etkili bir biyosorban olduğu rapor edilmiştir (Ponou vd., 2016). Çalışmalar incelendiğinde, biyosorban kullanımı adsorpsiyon sürecine sürdürülebilir bir çözüm sağlamakta ve yüksek geri kazanım oranlarıyla uygulanabilirliğini göstermektedir.

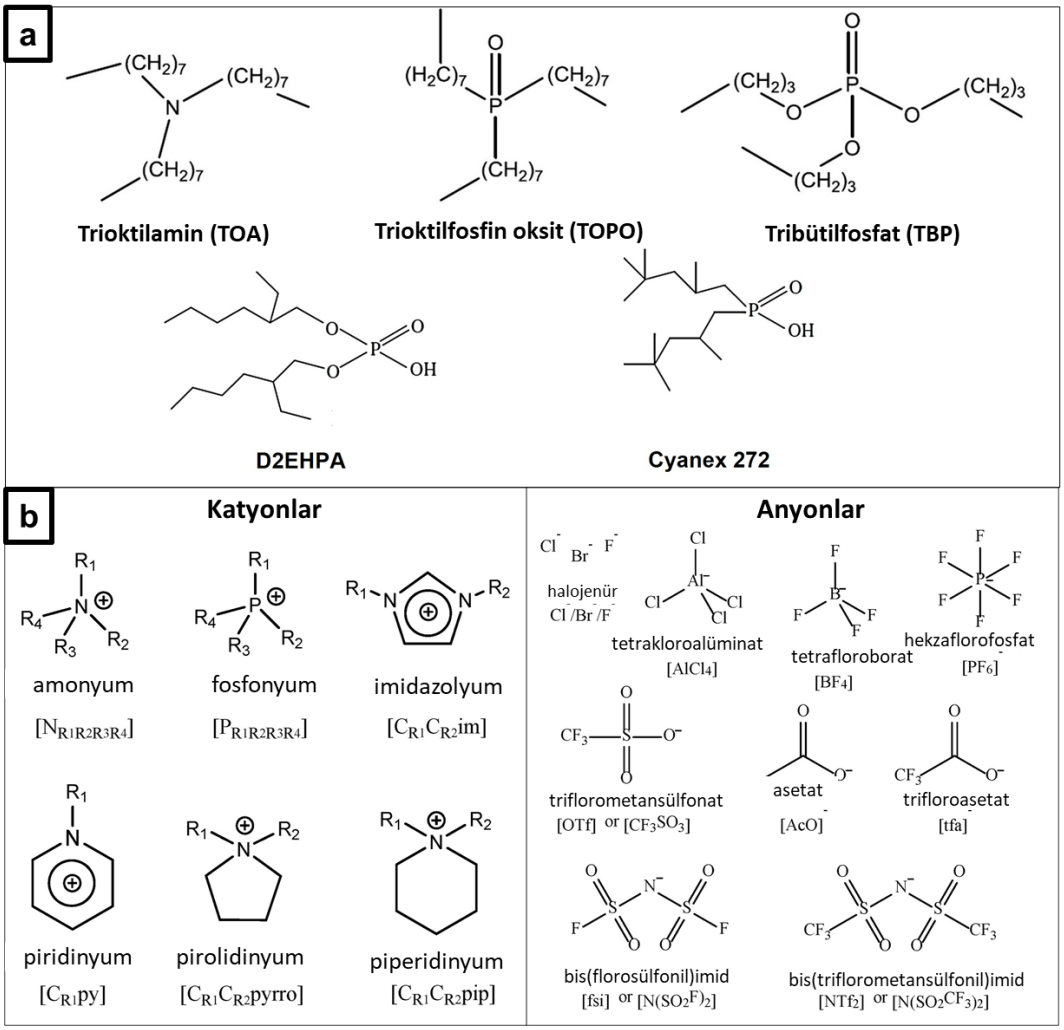
2.4.2.2 Elektrosorpsiyon

Elektrosorpsiyon, adsorpsiyon ile elektrokimyasal süreçlerin birleştiği bir prosestir. İtici güç olarak elektriksel potansiyel farkı kullanılır ve metal iyonları karbon esaslı negatif elektroda adsorplanır (Aziman vd., 2021). Elektro-destekli olduğu için kimyasal tüketimi düşüktür, çevre dostu bir yaklaşım sunar ve genellikle daha hızlı adsorpsiyon sağlar (K. Kim vd., 2021). Buna karşın, NTE ayrımı özelinde elektrosorpsiyon çalışmaları sınırlıdır (L. Wang vd., 2022). Bu bağlamda, kapasitif deiyonizasyon (CDI) prosesinde, potansiyel fark altında anyonlar ve katyonlar CDI hücresindeki geniş yüzey alanlı, zıt yüklü gözenekli elektrot yüzeylerinde tutulur. Uygulamada çoğunlukla gözenekli karbon elektrotlar kullanılır (Kalfa vd., 2020). CDI ile mineral atıklardan NTE geri kazanımına dair yayımlanmış bir çalışma henüz bulunmamaktadır (Tuncay vd., 2024). Bununla birlikte, metal geri kazanımı odaklı uygulamaların sayısı artmaktadır.

2.4.2.3 Membran solvent ekstraksiyonu

Genellikle polar ve apolar olmak üzere iki farklı karışmayan sıvının kullanıldığı solvent ekstraksiyonu veya sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SX), metallerin ayrılması (Nasab vd., 2011), saflaştırılması (Shi vd., 2017) veya konsantrasyonu (Nicol vd., 2022) için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Proseste genel ilke, iki karışmayan sıvı faz arasında kütle transferinin gerçekleşmesidir. Fazlardan biri sulu çözelti, diğeri ise organik çözeltidir. Organik fazda (ekstraksiyon fazı) kütle transferini sağlayacak taşıyıcılar ekstraktant olarak adlandırılır. Proseste organik çözücüye eklenen taşıyıcılar, NTE'ye yüksek afinite gösteren maddelerdir ve NTE'yi çözeltiden seçici

olarak çekip ayırırlar. NTE iyonlarını çevreler, onlarla güçlü koordinasyon bağları kurar ve NTE ile kompleksler oluştururlar. Böylece sulu çözeltideki metal iyonları, ekstraktantlarla kompleks oluşturarak organik faza geçer (Z. Li vd., 2021). SX'in son adımı olan geri ekstraksiyon (sıyırma) fazında, organik faza geçen metaller genellikle mineral asitlerin kullanıldığı bir faza aktarılır. Bu aşamada, asit çözeltisindeki hidrojen iyonları, organik fazdaki kompleksleri parçalamada etkilidir. Bu, komplekslerin çözünmesine ve NTE iyonlarının serbest kalmasına neden olur (Dżygiel ve Wieczorek, 2010). Literatürde, mineral atıklardan NTE ayrımında çok sayıda farklı ekstraktantla (Şekil 2.3.a) yürütülen çalışmalar vardır (Kumari vd., 2019; G. Li vd., 2018; H. Liang vd., 2018; Peiravi vd., 2017; Tunsu vd., 2019; Ujaczki vd., 2017; X. Zhang vd., 2019). Ekstraksiyon fazında ekstraktantlara ek olarak genellikle değiştirici ve seyreltici olmak üzere iki ana bileşen daha bulunur. Değiştiriciler, emülsiyon oluşumunu önlemek için kullanılan diğer bileşenlerdir. Seyrelticiler ise ekstraktantı çözen organik çözücülerdir. Seyrelticinin süreçteki işlevi, ekstraktantların viskozitesini düşürerek sistemin hidrodinamik doğasını iyileştirmektir (Batchu ve Binnemans, 2018). SX'te kullanılan bu kimyasallar insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturduğundan sürece yenilikçi çözümler getirilmiştir. Çözümlerden biri, sıvı membran süreçlerinin membran solvent ekstraksiyonu (MSX) prosesi ile uygulanmasıdır. Yığın sıvı membran, emülsiyon sıvı membran (ESM) ve destekli sıvı membran (DSM) gibi sıvı membran türleri geliştirilmiş olup bu membranlarla NTE ayrımı örnekleri literatürde yer almaktadır (Araki vd., 1990; Van Eygen vd., 2021; L. Zhang vd., 2016). SX'e kıyasla sıvı membranlar, geniş kütle transfer yüzey alanı sayesinde metal iyonlarının ayrımı için oldukça verimlidir. Bununla birlikte, yığın sıvı membranlarda sulu ve organik fazlar arasındaki taşıma yüzeyi diğerlerine kıyasla yeterince büyük olmadığından kullanımı sınırlı kalmıştır. ESM, yığın sıvı membranlardan daha büyük yüzey alanıyla metallerin taşınması ve ayrımı için daha etkili bir strateji olarak gösterilmiştir. Bununla birlikte, geliştirilen DSM sürecinin işletimi, ESM sürecine göre daha kolaydır. Bu durumda DSM, diğer sıvı membranlara kıyasla kolay kullanım, yüksek verim ve yüksek stabilite ile daha fazla tercih edilen bir süreç hâline gelmiştir (L. Chen vd., 2018).



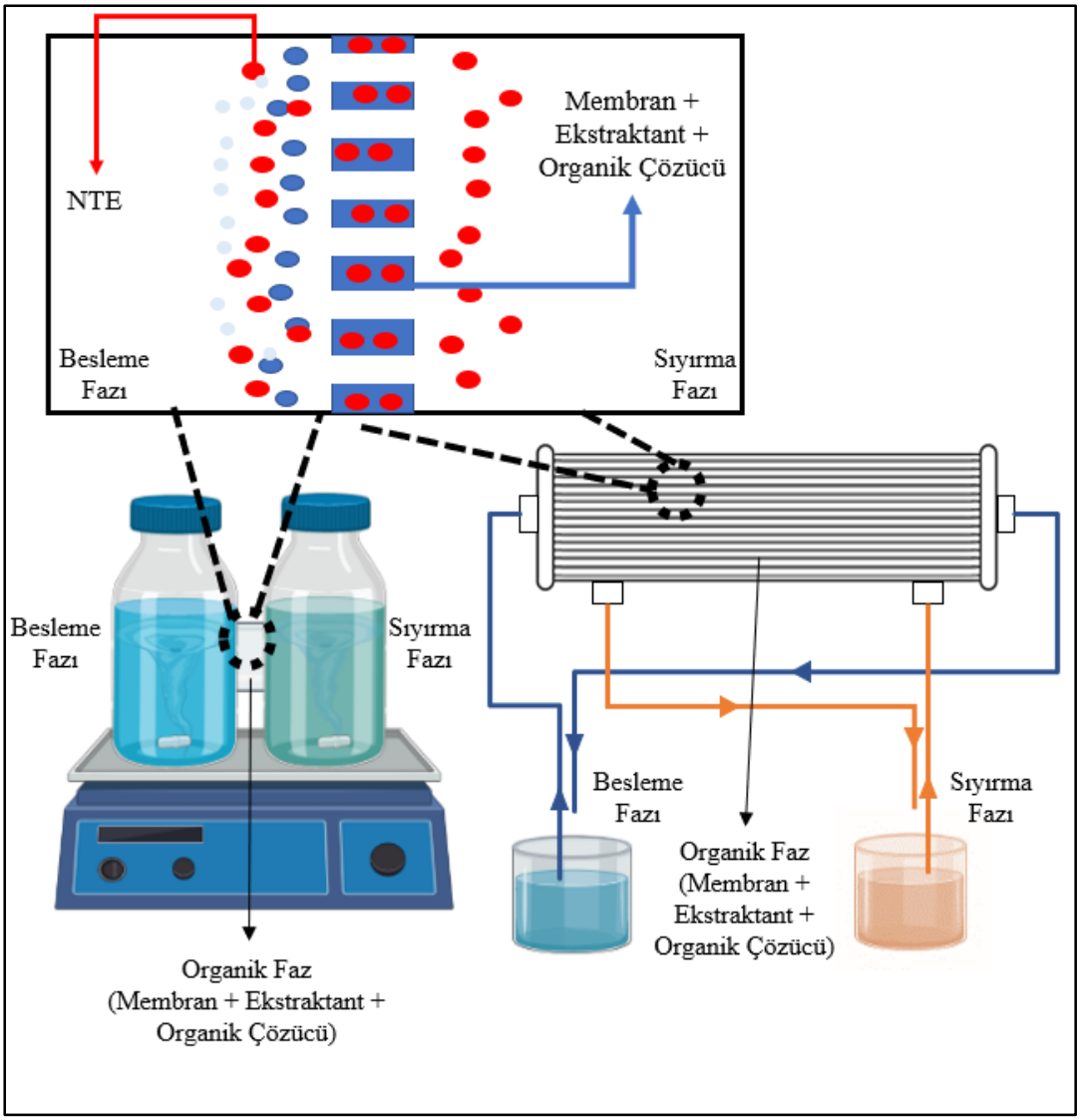
Şekil 2.3 : SX sürecinde kullanılan kimyasal bileşiklerin yapıları: a) ekstraktantlar (Guimarães vd., 2024; Sprakel ve Schuur, 2019), b) IL (Arrachart vd., 2021; Greer vd., 2020).

DSM prosesinde gözenekli bir membran kullanılır ve bu gözenekler, metallerin sulu fazdan taşınması için organik fazla doldurulur. Böylece, geleneksel SX sürecine kıyasla daha az çözücü kullanılarak sistemin zararlı etkileri azaltılır. Ek olarak, membranların kullanıldığı bu sistemlerde, ekstraksiyon ve sıyırma fazlarındaki kütle transferi tek bir adımda gerçekleşir. Sürecin başında besleme fazındaki NTE, besleme fazı–membran ara yüzeyindeki sınır tabakasını aşarak difüze olur. Membran gözeneklerine doldurulan ekstraktantlar, metal iyonlarıyla kompleks oluşturur ve ortaya çıkan kompleksler membran boyunca ilerler. Membran–sıyırma fazı sınırına ulaşan kompleksler burada ayrılır ve metallerin sıyırma fazına geçmesine izin verilir (Kocherginsky vd., 2007). Genellikle, süreçte düz tabaka destekli sıvı membranlar (FSDSM) ve içi boşluklu (hollow fiber) destekli sıvı membranlar (HFDSM) yaygın olarak kullanılır (L. Chen vd., 2018) (Şekil 2.4). Literatürde, NTE ayrımında DSM

çalışmalarının arttığı görülmektedir (Alemrajabi vd., 2022; Gaikwad ve Rajput, 2010; D. Kim vd., 2016, 2015; L. Li vd., 2022; Martínez vd., 2018; Pei vd., 2012; Ramakul vd., 2012; Wannachod vd., 2014; Yuksekdag, Kose-Mutlu, Wiesner, vd., 2022a).

HFDSM prosesinde, birim hacim başına yüksek yüzey alanı teması sağlayan HF modülleri (HF membran kontaktörleri) kullanılır. Böylece süreçte kütle transfer hızı önemli ölçüde artar. Ayrıca HF membran kontaktörlerinin avantajlarından biri, endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekte işletim olanağı sunmasıdır (Gabelman ve Hwang, 1999). Günümüzde, ikincil kaynaklardan HF membran kontaktörleri kullanarak NTE ayrımına yönelik çalışmalar literatürde artmaktadır (D. Kim vd., 2016; Ni'am vd., 2020; Yadav vd., 2018).

Bununla birlikte, mineral atıklardan DSM kullanılarak NTE ayrımı literatürde sınırlıdır. Smith ve diğ. (2019), çalışmalarında kömür uçucu külü kullanarak sıvı membran süreçleriyle NTE ayrımı yapmıştır. DSM ve ESM proseslerinin seçiciliğini karşılaştırmış ve NTE geri kazanım potansiyelini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarında, organik fazda kerosen veya mineral yağ içinde çözünmüş di(2-etilheksil) fosforik asit (DEHPA) ve sıyırma fazında 5 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Sonuçta, DSM prosesinin aNTE için daha seçici olduğu; ESM sürecinin ise hNTE için daha seçici olduğu gözlenmiştir. DSM'de Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu gibi aNTE geri kazanımı %75'in üzerinde iken, La, Ce, Pr ve Nd gibi hNTE'nin geri kazanımı %50'nin altındadır (Smith vd., 2019). Middleton ve Hsu-Kim, kömür külü ve AMD liç çözeltilerini temsil eden sentetik besleme çözeltilerinden Nd ve Er geri kazanımı için DSM prosesini uygulamıştır. Çalışmada çözücü olarak kerosen, ekstraktant olarak DEHPA kullanılmıştır. Çalışma incelendiğinde, kütle transferini en çok etkileyen parametrelerin besleme pH değeri ile besleme fazı içerisindeki Al ve Fe konsantrasyonları olduğu görülmüştür. Bu iki rekabetçi elementten özellikle Fe(III) formunun, NTE'nin membran boyunca taşınmasını belirgin şekilde azalttığı bildirilmiştir. En düşük Fe(III) konsantrasyonunda Nd geri kazanım oranı %31 ile %90 arasında değişirken, en yüksek Fe(III) konsantrasyonunda bu oran %1'in altına düşmüştür. Benzer şekilde Er'in geri kazanım oranları da Fe(III) konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmiş ve en yüksek Fe(III) konsantrasyonunda %26–34 aralığında ölçülmüştür (Middleton ve Hsu-Kim, 2023).



Şekil 2.4 : Destekli sıvı membran sistemleri.

SX'te kullanılan kimyasalların zararlı etkilerini azaltmak için bir diğer çözüm, seyreltici olarak çevre dostu çözücülerin kullanılmaya başlanmasıdır. İyonik sıvılar (IL) (Şekil 2.3.b), genellikle düşük sıcaklıklarda sıvı olan, organik katyonlar ve inorganik/organik anyonlardan oluşan bir tuz grubudur (Makanyire vd., 2016). IL düşük yanıcılık, çok düşük uçuculuk, yüksek termal kararlılık ve metal iyonlarını ekstrakte edebilme gibi özelliklere sahiptir (H. Yang vd., 2016). Sentezleri sırasında anyonik ve katyonik bileşenler ayarlanabildiğinden, hidrofobiklik, vizkozite ve polariteleri değiştirilebilir (G. Tian vd., 2010). Örneğin IL'nin hidrofobik/hidrofilik özellikleri, anyon tipinin değiştirilmesi veya katyona eklenen alkil gruplarının uzunluğu/sayısı değiştirilerek ayarlanabilir (Visser ve Rogers, 2003). Ayrıca, iyonik sıvıların düşük buhar basınçları sayesinde, ekstraksiyon sürecinde çözücü buharlaşması sorunu önlenir. Bu şekilde ayarlanabilir yapıları sayesinde, organik

çözücülerin neden olduğu çevresel etki ve insan sağlığı endişelerini azaltmak amacıyla bu çözücülerin yerini alan çevre dostu alternatifler hâline gelmişlerdir. Konvansiyonel sıvı-sıvı ekstraksiyon süreçlerinde (Nakashima vd., 2005; Riaño ve Binnemans, 2015; Rout ve Binnemans, 2015; X. Sun vd., 2014, 2011; Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014; Vander Hoogerstraete vd., 2013; F. Yang vd., 2013) veya DSM sistemlerinde (Asadollahzadeh vd., 2022, 2020; Baba vd., 2011; Kubota vd., 2010; Özevci vd., 2018; P. Zhao vd., 2017) organik çözücüler yerine kullanılmaya başlanmıştır. Derin ötektik solventler (DES) de bir diğer çevre dostu çözücü olarak sınıflandırılır. Bununla birlikte, ayarlanabilir polarite, düşük buhar basıncı ve düşük uçuculuk gibi özelliklere sahip oldukları belirtilmiştir (Cunha ve Fernandes, 2018; Naziri Mehrabani vd., 2022). NTE ayrımı için SX sürecinde çevre dostu çözücü kullanımı hızla artarken, mineral atıklardan NTE geri kazanımına odaklanan çalışmalarda da artan bir eğilim vardır.

Çevre dostu çözücüler olarak tanımlanan süperkritik akışkanların SX süreçlerindeki kullanımı ve uygulamaları da hızla artan başka bir konudur. Bir madde, kritik değerlerinin üzerinde ısıtılıp sıkıştırıldığında süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Süperkritik koşullarda madde hem sıvıların hem de gazların özelliklerini gösterir. Sıvılar gibi yüksek yoğunluk ve çözme kabiliyeti, gazlar gibi düşük viskozite ve düşük yüzey gerilimi özelliklerine sahiptir. Temel prensibe göre, süperkritik koşullarda çözücü olarak süperkritik akışkan kullanılarak hedef metaller ekstrakte edilir (Erkey, 2000; J. Zhang vd., 2019). Süperkritik akışkanlar çok düşük viskozite ve yüksek difüzyon potansiyeline sahiptir (Das vd., 2018). Bu özellikleri sayesinde oluşturdukları yoğunluk gradyanı ve çözünen-çözücü arasındaki kütle transfer hızı, diğer çözücülere kıyasla daha yüksektir (Bertuol vd., 2020). Özellikle süperkritik karbondioksitin (CO_2) ekstraksiyon süreçlerinde kullanımı, zehirsiz, yanıcı olmayan yapısı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle avantajlıdır (Naziri Mehrabani vd., 2022). Çözücü yerine kullanılan süperkritik CO_2, basınç değişimiyle tekrar gaz hâline döneceğinden, çözünenden kolayca ayrılacaktır. Bu da daha hızlı ekstraksiyon ve daha az sıvı atık ile sonuçlanır. Bu yapısı nedeniyle çevre dostu uygulamalar için umut vericidir. Ancak, süperkritik CO_2 sistemlerinde metal iyonlarını bağlamak için ortamın polaritesinin değişmesi gerekir. Bunu sağlamak için kompleks oluşturan kimyasallar ilave edilmelidir (Bertuol vd., 2020). Ayrıca süperkritik CO_2'nin çözücü olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde de bildirilmiştir (Sinclair vd., 2019; Y. Yao vd.,

2018; J. Zhang ve Azimi, 2022; J. Zhang vd., 2022, 2020). Bununla birlikte, mineral atıklarda kullanımı hâlen sınırlıdır. Das ve diğ. (2018), uçucu külden süperkritik CO_2 kullanarak NTE ekstraksiyonunun ekonomik fizibilitesini araştırmıştır. Çalışmanın sonuçları, sürecin ekonomik uygulanabilirliği için kritik faktörlerin en pahalı NTE olan Sc'nin içerik ve verimine, işlem süresine ve reaktif kullanımına bağlı olduğunu göstermiştir (Das vd., 2018). Zhu ve diğ. (2023), kömür uçucu külünden NTE ekstraksiyonu için süperkritik CO_2, süperkritik azot ve süperkritik havayı çözücü olarak kullanmıştır. Çalışmalarında ekstraktant olarak TBP kullanılmıştır. Başlangıçta külde %0,0234 NTE bulunduğu ifade edilirken, çalışma sonunda %6,47'ye kadar NTE elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışma süperkritik azot ve süperkritik havanın da süperkritik CO_2 gibi ekstraksiyon için uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Y. Zhu vd., 2023). Çalışmalar incelendiğinde, daha çevre dostu yaklaşımlar hâlen gelişmekte olduğundan NTE ayrımı için yerleşik bir yöntem bulunmadığı görülmektedir. Literatürde mineral atıkları üzerine yapılan sınırlı çalışmalar, proses hakkında net bir sonuca götürmese de incelenen çalışmalar NTE ayrımına yönelik çevre dostu yaklaşımların umut verici sonuçlar sunduğunu göstermektedir.

2.4.3 Çöktürme prosesi

Hidrometalurjik yöntemlerin son adımı olan çöktürme aşamasında, NTE için genellikle kimyasal çöktürme yöntemi uygulanır. Ayırma süreçleri ile çözelti fazına alınan veya konsantrasyonu artırılan NTE'nin, sistemdeki diğer rekabetçi ve istenmeyen türlerden uzaklaştırılması için farklı kimyasallarla çöktürme uygulanır. Genellikle NTE, karbonat (CO_3^{2-}), florür (F^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve oksalat ($C_2O_4^{2-}$) bileşikleri ile çöktürülerek safsızlıklardan arındırılır (Bandara vd., 2016; Han, 2020a; Silva vd., 2019). Bu çökeltilen bileşiklerin ticari olarak kullanılabilmesi için NTE oksitleri (REO) formuna dönüştürülmeleri gerekir. Bu nedenle, oluşan bileşiklere ısıl işlem (kalsinasyon) uygulanır (Lucas vd., 2015). Bu arıtma ve ayırma süreçleri, kullanılan kimyasallar ve enerji nedeniyle önemli çevresel etkiler oluşturur. Bu girdileri azaltabilecek daha çevre dostu çözümlere ihtiyaç vardır. Sonuç olarak, elektrokimyasal yöntemler gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Thakare ve Masud, linyit kömür külünde NTE geri kazanımını incelemek için elektrodepozisyon olarak adlandırılan bir elektrokimyasal teknik uygulamıştır (Thakare ve Masud, 2022). Elektrodepozisyon prosesinde, çözünür ve hareketli metal iyonları elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla metalik kaplamalara dönüştürülür. Elektrodepozisyon, yalnızca

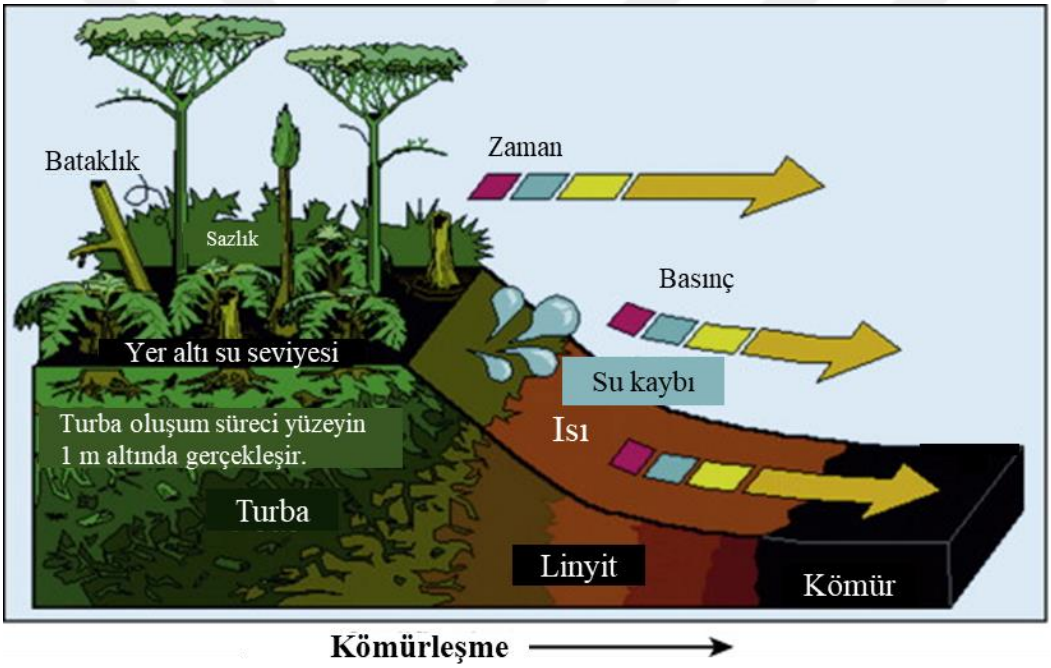
bir elektrolit banyosu ile anot ve katottan oluşan basit bir sistem gerektiren bir prosestir (K. Kim vd., 2021). Thakare ve Masud (2022), elektrodepozisyon deneylerini 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BMITF) adlı iyonik sıvı kullanarak gerçekleştirmiştir. Linyit kömür külü çözeltisinde elektron ve iyonların elektrokimyasal hareketi, yöntemin çalışma prensibinin temelini oluşturur ve bu hareket NTE'nin indirgenmesine dayanır. Araştırmanın sonuçları, 17 NTE'nin 16'sının geri kazanıldığını ve toplam NTE geri kazanımının %26 olduğunu göstermektedir (Thakare ve Masud, 2022). Elektrodiyalitik iyileştirme (EDR) yöntemi, elektrokimyasal yöntemlerle birlikte kullanılan iyon değişim membranları ile NTE geri kazanımı sağlayan bir yöntem olarak mineral atıklarda kullanılmaya başlanmıştır. Elektrokimyasal bir süreç olan EDR yönteminde, çözeltideki iyonları harekete geçirmek için bir elektrik alanı uygulanır. Oluşturulan elektrik alanı sayesinde iyonların katot veya anot bölmesine taşındığı ve böylece geri kazanıldığı belirtilmektedir (Lima ve Ottosen, 2022). Lima ve Ottosen, kömür külünden NTE geri kazanımı için bir EDR yöntemi üzerinde çalışmış ve %40'a ulaşan NTE geri kazanımı elde etmiştir. Farklı çözeltiler denenerek işletilen sistemde en iyi sonuç sitrik asit çözeltisi ile alınmıştır. Bunun sebebinin, üç değerlikli NTE'nin karboksilat ile güçlü kompleksler oluşturması ve NTE'nin hareketliliğini artırması olduğu ifade edilmiştir. Ek olarak, NTE'nin katotta çöktüğü kaydedilmiştir (Lima ve Ottosen, 2022). Couto ve diğ. (2020), kömür külünden NTE geri kazanımında elektrodiyalitik yöntemin potansiyelini incelemiştir. Araştırmacılar, matrisin anot bölmesinde konumlandığı ve bölmeleri bir katyon değişim membranının ayırdığı iki bölmeli bir elektrodiyalitik hücre kullanmıştır. Çalışmada NTE katot yönüne doğru hareket etmiştir. Sonuçlara göre kömür külünden NTE'nin %70'inden fazlası ekstrakte edilmiştir (Couto vd., 2020).

2.5 Kömür ve Kömür Yanma Yan Ürünlerindeki NTE Potansiyeli

Kömür, milyonlarca yıl önce yaşamış bitkilerin çürümesi, gömülmesi ve zamanla sıcaklık ve basınç altında dönüşmesiyle oluşan, hem organik hem de inorganik maddeler içeren heterojen, yanıcı tortul bir kayaçtır. Başlıca bileşenleri karbon, hidrojen ve oksijen olup, daha düşük oranlarda kükürt ve azot içerir. Kömürleşme olarak adlandırılan süreçte bitkisel materyal önce bataklık ortamlarında birikir. Ardından yıllar içinde üzerinin tortullarla kapanmasıyla gömülür. Bu süreçte gömülen

organik kütle, su, metan ve karbondioksit kaybederek karbon içeriğini artırır ve böylece linyit, subbitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit gibi farklı kömür türleri oluşur (Şekil 2.5) (Flores, 2014; Miller, 2017).

Kömür günümüzde başlıca enerji kaynaklarından biri olmaya devam etmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, 2024 yılında küresel kömür tüketiminin bugüne kadarki en yüksek seviye olan 8.77 milyar tona ulaştığı bildirilmiştir (International Energy Agency, 2024). Dünya genelinde 2024'te fosil yakıtlar, küresel elektrik üretiminin yaklaşık %60'ını oluştururken kömür, dünyada toplam elektrik üretiminin %35'ini sağlamış durumdadır (International Energy Agency, 2025a). Ayrıca, 2024 yılı için Türkiye'de kömürden elektrik üretimi %34,5 olarak raporlanmıştır (International Energy Agency, 2025b).



Şekil 2.5 : Kömürleşme süreci.

Kömürden elektrik üretimi, kömürün yeraltından çıkarılması, zenginleştirilmesi ve termik santrallerde yakılması şeklinde birbirini izleyen proseslerden oluşmakta ve her aşamada farklı türde atıklar ortaya çıkmaktadır (Mittelstädt vd., 2023). Madencilik aşamasında, kömür damarına ulaşabilmek için büyük miktarda örtü tabakası ve kayaç kazılarak yığın sahalarına dökülür. Böylece sahada kazı malzemesi ve maden atıkları birikir. Patlatma, kazı ve taşıma sırasında yoğun toz ve partikül madde oluşumu gözlenir. Ayrıca, ocak içindeki ve çevresindeki drenaj suları, özellikle sülfürce zengin damarlarda asit maden drenajı oluşturarak çevre üzerinde olumsuz bir yük yaratır

(Munawer, 2018). Kömür zenginleştirme aşamasında ise, çıkarılan ham kömür, kırma, eleme ve flotasyon gibi işlemlerden geçirilir. Böylece kömürdeki kükürt oranının düşürülmesi amaçlanır (Eterigho-Ikelegbe vd., 2021). Bu aşamada, kil, kum, şeyl parçacıkları ve mineral fraksiyonları gibi safsızlıkları uzaklaştırmak için kömür su ile yıkanır ve bu safsızlıklar yıkama suyu atığı olarak proses dışına alınır (Noble ve Luttrell, 2015). Oluşan kömür yıkama atıkları genellikle atık havuzlarında depolanır. Kömür yıkama atıklarının ekonomik olarak geri kazanılabilir kömür içeriği düşük olmakla birlikte, bu atıklar kül, kükürt, iz elementler, çeşitli metaller ve NTE bakımından zengindir (Kossoff vd., 2014). Yanma prosesinde ise, kazan içinde gerçekleşen yanma sonucunda bir yandan karbondioksit, kükürt oksitleri, azot oksitleri ve partikül madde gibi gaz ve parçacık emisyonları oluşurken, diğer yandan önemli miktarda katı yan ürün ortaya çıkar. Bu katı ürünlerin başlıcaları, kazan tabanında biriken daha iri ve tanecikli yapıdaki taban külü ve baca gazı ile taşınan ve toz tutma sistemlerinde yakalanan daha ince uçucu küldür (Z. T. Yao vd., 2015). Bu malzemeler enerji sektörünün bir atığı olarak kabul edilmekle birlikte, içerdikleri metaller nedeniyle atık statüsünün ötesinde ikincil bir kaynak olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptir (Zhou vd., 2022). Bu bağlamda, KYY ve KYA, içerdikleri NTE sayesinde yalnızca bertaraf edilmesi gereken atıklar değil, aynı zamanda stratejik metaller açısından dikkat çeken önemli bir kaynak niteliği taşımaktadır.

NTE kömür ortamına çoğunlukla detritik minerallerle birlikte taşınır. Detritik mineraller, ana kayaçların veya çevredeki kayaçların fiziksel ve kimyasal aşınması sonucu kopup taşınan mineral taneleri olarak tanımlanır. Bu gruba monazit, ksenotim ve apatit gibi fosfat mineralleri, volkanik kül kökenli fazlar ile kil mineralleriyle ilişkili fazlar dahildir. Ayrıca NTE, kil minerallerinin yüzeylerinde iyon değişimi yoluyla adsorplanmış türler ve kısmen de organik maddeyle kompleks oluşturmuş türler biçiminde de kömür yapısı içinde bulunabilir. Literatürde kömürdeki NTE oluşumu ve içeriğiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Finkelman ve Stanton, 1978; W. Zhang vd., 2015). Genellikle kömürdeki NTE konsantrasyonunun 68 ppm olduğu bildirilse de (Abaka-Wood vd., 2022) Çin kömürlerinde bu oranın 136 ppm olduğunu bildiren çalışmalar da mevcuttur (Jaiswal ve Singh, 2025). Kömür, termik santrallerde yakıldığında, organik bileşenlerin büyük bölümü yanarak gaz fazına geçerken, uçucu olmayan NTE, uçucu kül ve taban külü gibi katı yanma yan ürünlerinde yoğunlaşmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda, kömür külünde NTE içeriği 404 ppm

olarak bildirilirken (Ketegenov vd., 2024), Mkhize ve diğ. (2026) tarafından yapılan bir çalışmada seçili bazı havzalardaki taban külü ve uçucu küldeki NTE içerikleri sunulmuştur (Mkhize vd., 2026). Bununla birlikte, NTE açısından potansiyel taşıyan kömür kökenli malzemeler yalnızca uçucu kül ve taban külü ile sınırlı değildir. Kömür yıkama atıkları, başta kil mineralleri ve fosfat fazları olmak üzere NTE taşıyan minerallerce zengin bir fraksiyon içerdiğinden, kömüre kıyasla daha yüksek NTE konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir. Bu nedenle, kömür kökenli atıkların NTE açısından uygun ve sürdürülebilir geri kazanım teknolojileriyle değerlendirilmesi, hem ekonomik katma değer yaratılması hem de ikincil kaynak olarak tanımlanan atıkların proseslerde hammadde olarak kullanılması açısından kritik öneme sahiptir.

2.6 Membran Teknolojisi

2.6.1 Tarihsel gelişimi

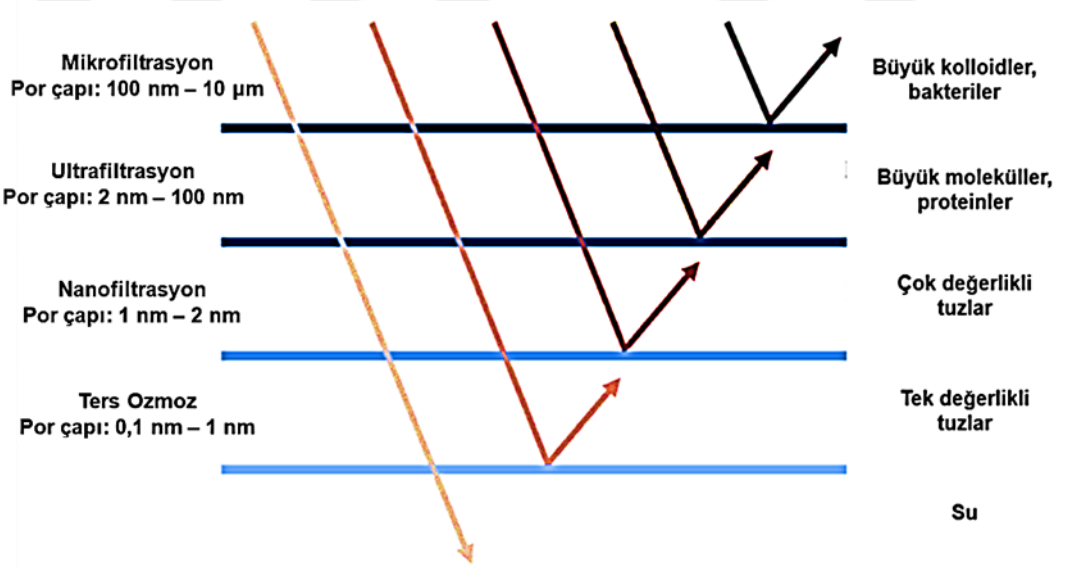
Membran teknolojisinin tarihsel gelişimi, biyolojik gözlemlerden endüstriyel ölçekli uygulamalara kadar uzanan çok aşamalı ve uzun bir süreci kapsasa da, modern anlamda basınç sürücülü membran proseslerinin temeli 1960'larda Loeb ve Sourirajan'ın geliştirdiği asimetrik selüloz asetat membranlara dayanmaktadır. Bu sayede ters osmozla deniz suyunun tuzsuzlaştırılması ilk kez uygulanabilir bir proses haline gelmiştir (Baker, 2012; Basile vd., 2015). Devam eden yıllarda mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarının geliştirilmesi, polimerik malzemelerin çeşitlenmesi ve içi boş fiber ve spiral sarımlı modül tasarımlarının yaygınlaşması, membran teknolojisinin kullanım alanını büyük ölçüde genişletmiştir. Günümüzde ise polimerik membranların yanı sıra seramik, kompozit ve ince film kaplı kompozit membranlar; su ve atıksu arıtımı, gaz ayrımı, gıda, sağlık ve biyoteknoloji endüstrilerindeki ayırma işlemleri ile metal geri kazanımı gibi çok çeşitli proseslerde kullanılmaktadır (Madaeni, 1999). Bu sayede membran teknolojisi, proseslerin sürdürülebilir hale getirilmesi için temel araçlardan biri olarak görülmektedir (Favre, 2022).

2.6.2 Membranların sınıflandırılması

Membranlar, farklı ayırma süreçlerinde kullanılan, seçici geçirgen ince filmler olup sahip oldukları gözenek yapısı, geometrik formu ve üretildikleri malzeme türüne bağlı olarak sınıflandırılabilir (Mulder, 1991).

2.6.2.1 Gözenek çaplarına göre

Membranlar, gözenek çapları dikkate alındığında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olmak üzere dört temel gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.6) (Z. Yang vd., 2019). MF membranları, yaklaşık 100 nm–10 µm aralığında gözenek çapına sahiptir. Bu membranlar askıda katı maddeler, bakteriler ve bazı kolloidal partiküller gibi türlerin tutulmasında kullanılır. UF membranlarında gözenek çapı yaklaşık 2–100 nm aralığındadır. Proteinler, makromoleküller, polimerler ve yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerin tutulmasında etkilidir. NF membranları yoğun yapıda membranlardır. Gözenek çapları kabaca 1-2 nm civarında olup, çok değerlikli iyonları tutabilir. NF membranları sertlik giderimi, renk giderimi ve bazı metal iyonlarının tutulması gibi uygulamalarda kullanılır. Ayırma mekanizmasında hem boyuta dayalı elek etkisi hem de membran yüzey yükü ile çözelti iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler rol oynar. TO ise gözeneksiz yoğun membranlardır. Su moleküllerinin geçişine izin verirken, tek değerlikli iyonları tutabilmektedir. Bu sayede deniz suyunun tuzdan arındırılması, yüksek saflıkta proses suyu ve içme suyu üretimi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018).



Şekil 2.6 : Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması.

2.6.2.2 Geometrik şekillerine göre

Membranlar geometrik yapıları dikkate alındığında düz ve silindirik olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Düz membranlar kendi içinde düz plaka ve spiral

sarımlı membranlar olarak, silindirik membranlar ise tübüler, kapiler ve içi boşluklu (hollow) fiber membranlar olarak alt gruplara ayrılır (Koyuncu, 2018).

Düz plaka membranlar, genellikle mekanik dayanımı sağlayan bir destek tabaka üzerine kaplanmış ince bir aktif tabakadan oluşur. Laboratuvar ölçekli deneylerde, yüzey modifikasyonu çalışmalarında ve bazı endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Spiral sarımlı membranlar ise düz plaka membranların spiral biçimde sarılmasıyla elde edilir. TO ve NF sistemlerinde en yaygın kullanılan modül tiplerinden biridir. Kompakt yapıları ile yüksek alan/hacim oranı sundukları için özellikle büyük ölçekli su arıtma tesislerinde tercih edilmektedir (Koyuncu, 2018).

Tübüler membranlar, milimetre mertebesinde iç çapa sahip boru şeklindeki membranlardır ve akış genellikle boru içinden sağlanmaktadır. Yüksek katı madde içerikli veya viskoz akımların arıtımında, tıkanmaya daha dayanıklı olmaları nedeniyle avantaj sağlarlar. Kapiler membranlar, tübüler membranlara göre daha küçük çapa sahip ince borucuklar hâlinde üretilir ve içten dışa veya dıştan içe akış düzeniyle işletilebilir. İçi boşluklu fiber membranlar ise çok sayıda içi boşluklu membran fiberinin bir demet hâlinde modül içerisinde paketlendiği yapılardır. Birim hacim başına çok yüksek membran alanı sağlayan bu modüller, gaz ayırma, UF, NF ve TO gibi pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018).

2.6.2.3 Malzemesine göre

Membranlar, organik (polimerik) ve inorganik malzemelerden veya bu ikisinin kombinasyonlarından üretilebilir. Kullanılan malzeme membranın mekanik dayanımını, kimyasal ve termal kararlılığını, yüzey yapısını ve kirlenme davranışını önemli ölçüde belirler. Polimerik membranlar en yaygın kullanılan membran grubudur. Üretim maliyetlerinin nispeten düşük olması, istenen gözenek yapısının üretim yöntemleriyle kontrol edilebilmesi ve geniş bir uygulama alanına sahip olmaları temel avantajlarıdır. İnorganik membranlar, alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2), titanyum dioksit (TiO_2) gibi seramiklerden veya metalik malzemelerden üretilen membranlardır. Yüksek sıcaklık ve aşındırıcı kimyasal ortam koşullarına dayanıklılıkları en önemli avantajlarıdır. Genellikle MF ve UF proseslerinde kullanılır. Kompozit ve ince film kompozit (TFC) membranlarda, genellikle poliamid esaslı ince ve seçici bir aktif tabaka, mekanik olarak dayanıklı bir

destek tabakası üzerine kaplanır. TO ve NF membranlarının büyük çoğunluğu TFC yapıdadır (Koyuncu, 2018).

2.6.3 Membran prosesler

Membran prosesleri, kullanılan itici gücün türüne göre sınıflandırılır. Bir membran sisteminde bileşenlerin bir fazdan diğerine geçişi, kimyasal potansiyel farkının bir sonucudur ve bu fark çoğunlukla basınç farkı (ΔP), konsantrasyon farkı (ΔC), elektriksel potansiyel farkı (ΔE) veya sıcaklık farkı (ΔT) şeklinde dışarıdan uygulanan sürücülerle oluşturulur (Mulder, 1991).

Basınç sürücülü membran prosesleri, su ve atıksu arıtımı ile birçok endüstriyel ayırma uygulamasında en yaygın kullanılan grup olup MF, UF, NF ve TO membranlarını kapsar. Bu proseslerde besleme tarafına uygulanan ΔP, membran boyunca bir akı oluşturur ve bileşenlerin membran tarafından tutulma derecesi gözenek boyutu, membran yapısı ve membran–çözelti etkileşimleri tarafından belirlenir. MF ve UF'de ayırma çoğunlukla elek etkisi denilen gözenek boyutuna dayalı ayırmaya dayanırken, NF'de elek etkisine ek olarak membran yüzey yükü ve iyonların değerliği gibi elektrostatik etkileşimler de önemli hâle gelir. TO'da ise yoğun membran yapısı nedeniyle ayırma, çözünme–difüzyon mekanizması ile tanımlanır (Basile vd., 2015; Singh, 2015).

Konsantrasyon farkı sürücülü membran proseslerinde itici güç, membranın iki tarafındaki ΔC'dir. Diyaliz ve bazı gaz ayırma uygulamaları bu gruba örnek olarak verilebilir. Elektriksel potansiyel sürücülü proseslerde (örneğin elektrodiyaliz) ise sürücü kuvvet, membranın iki tarafına uygulanan ΔE'dir. Elektrodiyalizde katyon seçici ve anyon seçici membranlar alternatif olarak yerleştirilir ve çözeltideki iyonlar elektrik alan etkisiyle zıt yüklü elektrota doğru hareket eder. Bu tür prosesler özellikle tuz giderimi, endüstriyel atıksulardan iyonların geri kazanımı ve çeşitli elektrokimyasal ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıcaklık farkı sürücülü prosesler (pervaporasyon, membran distilasyonu) ise membranın iki tarafındaki sıcaklık farkından kaynaklanan buhar basıncı farkını sürücü kuvvet olarak kullanır ve yüksek tuzlulukta suların arıtımında tercih edilir (Basile vd., 2015; Singh, 2015).

3. MATERYAL METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar

Çalışmada kullanılan kimyasallar hidroklorik asit (HCl, %37, Merck), hidroflorik asit (HF, %40, Merck), sülfürik asit (H_2SO_4, %98, Merck), sodyum hidroksit (NaOH, pelet; Merck, mw = 40 $g.mol^{-1}$), nitrik asit (HNO_3, %65, Sigma-Aldrich), bis(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA, Sigma-Aldrich), reaktif saflıkta kerosen (Sigma-Aldrich) ve teknik alkol (Teksol, %96, Tekkim) olarak sıralanmaktadır. Sodyum hidroksit (NaOH), hem kömür yıkama atığı (KYA) hem de kömür taban külü (KTK) için hazırlanan liç çözeltilerinin pH ayarlanmasında kullanılmıştır. HCl, HF ve H_2SO_4, KTK'nin karakterizasyonu ve liç optimizasyonu proseslerinde uygulanmıştır. Nitrik asit (HNO_3, %65) DSM proseslerinde sıyırma çözeltisi olarak hem KYA hem de KTK için kullanılmıştır. D2EHPA tüm DSM deneylerinde ekstraktant olarak görev yaparken, reaktif saflıkta kerosen çözücü olarak kullanılmıştır. Teknik alkol ise membran kontaktörünün ve hatların temizliğinde uygulanmıştır.

Mikrofiltrasyon (MF) prosesi, hem KYA hem de KTK liç çözeltilerinin ön arıtımında karışık selüloz ester (MCE) membran (Advantec, 0,45 μm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KYA liç çözeltilerinin konsantre edilmesi amacıyla yürütülen nanofiltrasyon (NF) deneylerinde düz levha poliamid ince film kompozit membran (DK PA-TFC, SUEZ/GE) kullanılmıştır. Ayrıca liç çözeltilerinin konsantrasyonu için seramik ultrafiltrasyon (UF) membranı (VALISETTE Laboratory Test Kit INSIDE CéRAM™, TAMI Industries, 1 $kg \cdot mol^{-1}$) kullanılmıştır. DSM deneylerinde mikrogözenekli hidrofobik poliviniliden florür (PVDF) membranı (GVS Filter Technology, 0,22 μm) düz plaka destekli sıvı membran (FSDSM) sistemi için kullanılmıştır. HFDSM uygulamalarında hidrofobik polipropilen (PP) içi boşluklu fiber membran modülü (HF membran kontaktörü) Liqui-Cel™ Extra-Flow Membrane Contactor (2.5×8, 3M) kullanılmıştır.

3.2 Kömür Yıkama Atığı ile Yürütülen Çalışmalar

KYA'daki NTE'nin membran prosesleri ile geri kazanımını incelemek amacıyla liç, konsantrasyon ve seçici ayırma aşamaları sırasıyla uygulanmış ve proseslerin NTE geri kazanım potansiyeli değerlendirilmiştir.

3.2.1 Kömür yıkama atığı liçinin temini

Türkiye'deki bir kömür yıkama tesisinden temin edilen KYA, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) - Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) tarafından H_2SO_4 ile kavurma, ardından suyla liç işlemine tabi tutulmuş ve bu çalışmada liç çözeltisi olarak kullanılmıştır. Ham KYA liç çözeltisindeki NTE ve majör element konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) kullanılmıştır. KYA liç çözeltisindeki NTE konsantrasyonu Çizelge 3.1'de verilmiş olup hNTE'nin KYA liç matrisinde baskın olduğu görülmektedir. Çizelge 3.1'de ayrıca majör elementlerin (Al, Ca, Fe, Mg, K) ve diğer bazı elementlerin (Th ve U) konsantrasyonları sunulmaktadır. Konsantrasyonları kantitatif olarak belirlenebilen bu elementler, izleyen proses adımlarının tasarımında ve değerlendirilmesinde dikkate alınmıştır.

3.2.2 Kömür yıkama atığı liçi konsantrasyon çalışmaları

KYA liçinin konsantrasyon çalışmaları hem polimerik NF hem de seramik UF membranları ile yürütülmüştür.

3.2.2.1 Polimerik NF membranları ile yürütülen konsantrasyon çalışmaları

KYA liç çözeltisinin pH değeri, NaOH peletleri kullanılarak 1,5, 2,5 ve 3,5 değerlerine ayarlanmış ve ardından MF membranları ile vakum filtrasyonu yapılarak ön arıtma gerçekleştirilmiştir. Sonrasında farklı pH değerlerinde ön arıtmaya tabi tutulmuş liç çözeltileri, NTE'nin konsantre edilmesi amacıyla NF membran sistemine beslenmiş ve besleme çözeltisi olarak adlandırılmıştır (Kose Mutlu vd., 2018b). Her deneyden önce NF membranları, Sterlitech ölü-uç filtrasyon sisteminde 25 bar basınç altında 30 dakika boyunca sıkıştırılmıştır. Bunu takiben, membranların saf su akısı (PWF) 18 bar basınçta 1 saat boyunca alınmış, ardından KYA liç çözeltisi geri kazanım oranları (RR)

%50, %65 ve %80 olacak şekilde geçirilerek filtre edilmiştir. Ham KYA liçindeki NTE ve majör element konsantrasyonları Şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Ham KYA liçindeki NTE ve majör element konsantrasyonları.

Element	Konsantrasyon (ppm)
Ce	2.51±0.178
La	1.64±0.068
Nd	0.70±0.063
Pr	0.23±0.018
Sm	0.13±0.09
Eu	0.03±0.019
Dy	0.07±0.002
Gd	0.10±0.008
Er	0.04±0.001
Tb	0.01±0.001
Y	0.41±0.034
Ho	0.01±0.001
Yb	0.03±0.001
Tm	0.01±0.001
Lu	0.01±0.001
Sc	0.23±0.058
Al	1847.10 ±293.19
Ca	703.58 ±67.35
Fe	427.68 ±87.14
Mg	207.99 ±27.06
K	126.42 ±19.25
Mn	5.37 ±0.08
Th	0.48 ±0.057
U	0.42 ±0.052

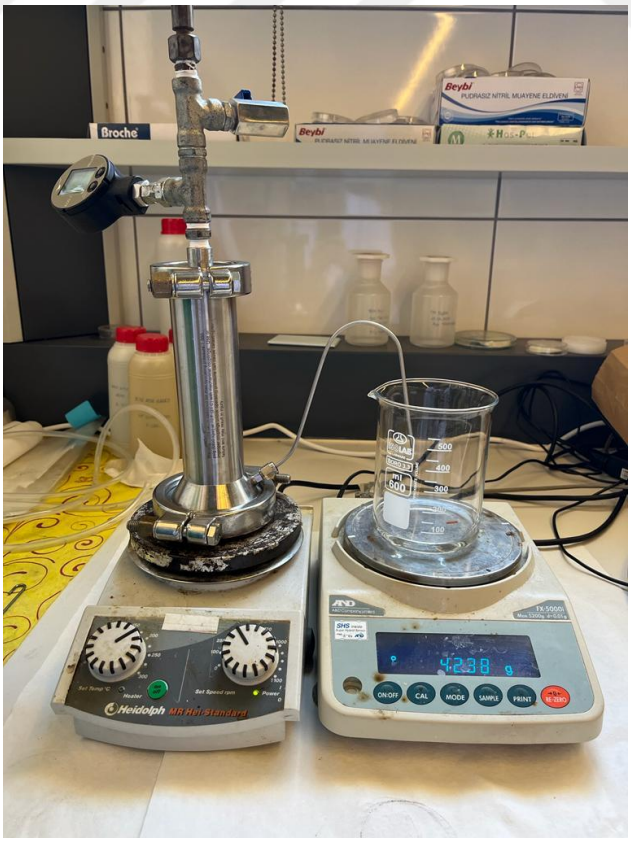
Akı (J), denklem (3.1)'e göre hesaplanmıştır:

$$J = \frac{V}{A \times t} \tag{3.1}$$

burada V süzüntü hacmini (L), A etkin membran alanını (m^2) ve t filtrasyon süresini (saat) ifade etmektedir. PWF, referans olarak alınmış ve KYA liç çözeltisi ile elde edilen akı değerleri bu referansa göre karşılaştırılmıştır. Her bir RR koşulu üç kez tekrarlanmış ve önceden sıkıştırılmış yeni bir NF membranı kullanılmıştır. Deney setlerinin sonunda, hem süzüntü hem de konsantre akımlarından numuneler alınmış ve NTE ile majör element analizleri ICP-MS (Agilent 7800, Agilent Technologies) ve ICP-OES (Optima 7000, Perkin Elmer) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. NTE ve majör elementler için konsantrasyon oranı (CR) denklem (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$CR = \frac{Cc}{Cf} \tag{3.2}$$

burada Cc, elementlerin konsantre fazındaki konsantrasyonunu Cf ise besleme çözeltisindeki konsantrasyonu ifade etmektedir.



Şekil 3.1 : NF çalışmaları için kullanılan Sterlitech ölü-uç filtrasyon sistemi.

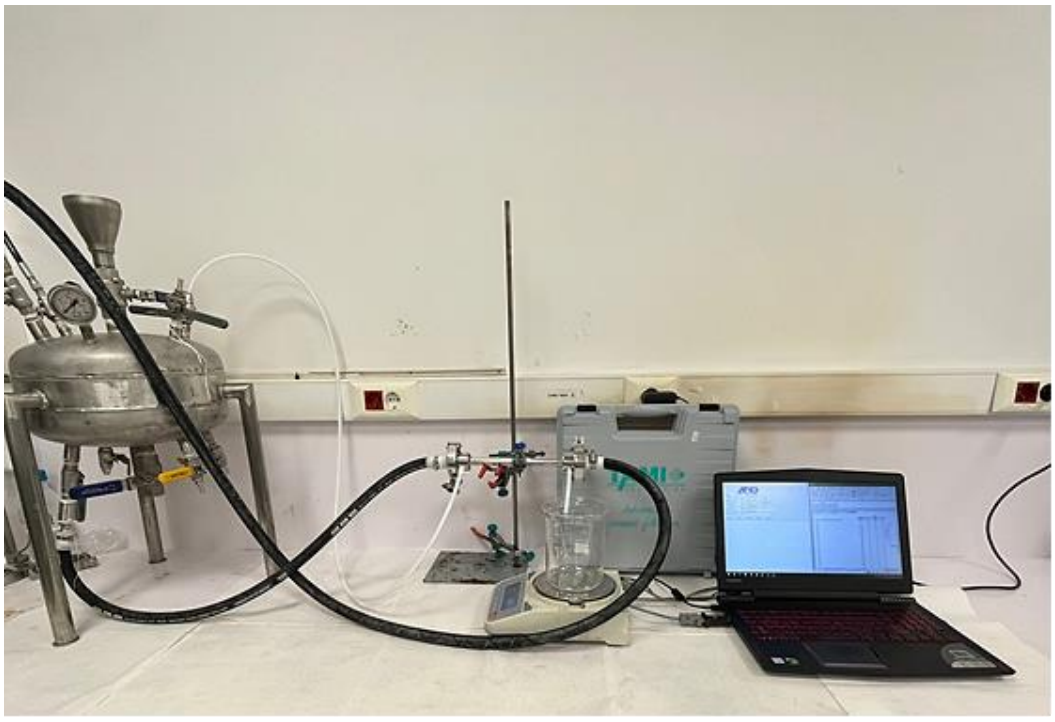
Genel kütle dengesini değerlendirmek amacıyla, konsantre ve süzüntü fazlarında bulunan toplam NTE ve majör kütleleri, besleme çözeltisindeki NTE ve majör kütleleri ile denklem (3.3) kullanılarak karşılaştırılmıştır:

$$\mathrm{Mf} = \mathrm{Mc} + \mathrm{Mp} + \mathrm{Ml} \tag{3.3}$$

burada Mf besleme çözeltisindeki toplam kütleyi, Mc konsantre fazındaki kütleyi, Mp süzüntü fazındaki kütleyi ve Ml ise metalin membran yüzeyinde veya membran gözenekleri içerisinde birikmesi ya da adsorpsiyonu ile ilişkili kütle kaybını ifade etmektedir. Bu bağlamda, kayıplar her iki akıma da aktarılamayan ve membran üzerinde ya da içinde tutulan NTE veya majör fraksiyonu olarak yorumlanmıştır.

3.2.2.2 Seramik UF membranları ile yürütülen konsantrasyon çalışmaları

Temin edilen KYA liçi 2,5 pH değerine getirilerek MF membranlarıyla ön arıtmaya tabi tutulmuştur. Ön arıtması gerçekleştirilen liç, seramik membran sistemine beslenmiş ve sistem %65 geri kazanım oranında, 2, 3 ve 4 bar basınçlarında işletilerek konsantrasyon çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 3.2). Prosesten elde edilen akılar denklem (3.1)'e, konsantrasyon oranı ise denklem (3.2)'ye göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 : Seramik membran sistemi.

3.2.3 Doğrudan DSM çalışmaları

KYA liç çözeltileri pH 1,5, 2,5 ve 3,5 değerlerinde MF ile ön arıtmaya tabi tutulmuş ve doğrudan FSDSM prosesi için besleme fazı olarak kullanılmıştır. Bu proseste, yalnızca besleme pH değerinin kompleksleşme üzerindeki etkisi değil, aynı zamanda sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun DSM performansına etkisi de araştırılmıştır (Şekil 3.3).

Taşıyıcı olarak, kerosende çözünmüş %15 (v/v) D2EHPA kullanılmıştır. Bu taşıyıcı konsantrasyonu ve 3 saatlik reaksiyon süresi, Yuksekdag ve diğ. (2022) tarafından bildirilen çalışma koşullarına dayanarak seçilmiştir (Yuksekdag, Kose-Mutlu, Wiesner, vd., 2022a). Taşıyıcı çözeltisi PVDF membranlardan vakum altında geçirilmiş ve gözeneklerin tamamen doyurulmasını sağlamak amacıyla membranlar D2EHPA çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. FSDSM prosesinde, farklı molaritelerde HNO_3 çözeltileri (2 M, 4 M ve 6 M) sıyırma fazı olarak kullanılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltilerinin hacimleri 250 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Proses sonunda, hem besleme hem de sıyırma fazlarından numune alınmış, NTE ve majör element analizleri ICP-MS ve ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.3 : FSDSM sistemi.

Her bir NTE için kütlesel akı (Jm), denklem (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$J_m = \frac{\Delta[\mathrm{NTE}] \times V}{\Delta t \times A} \tag{3.4}$$

burada Jm, her bir element için kütlesel akıyı ($mg.m^{-2}.sa^{-1}$), Δ[NTE] sıyırma fazındaki NTE konsantrasyon değişimini ($mg.L^{-1}$), V sıyırma çözeltisi hacmini (L) ve A etkin membran alanını (m^2) ifade etmektedir.

Ekstraksiyon verimi (E) ve geri kazanım faktörü (RF) ise denklem (3.5) ve (3.6) ile hesaplanmıştır:

$$E\ (\%) = \frac{Cf_0 - Cf_f}{Cf_0} \times 100 \tag{3.5}$$

$$RF\ (\%) = \frac{Cs}{Cf_0} \times 100 \tag{3.6}$$

burada Cf_0 besleme fazındaki başlangıç konsantrasyonunu, Cf_f besleme fazındaki son konsantrasyonu ve Cs ise proses sonunda sıyırma fazındaki NTE konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Kütle dengesi, denklem (3.7) kullanılarak NTE ve majör elementler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Besleme fazındaki başlangıçtaki toplam kütle (Mf_0), proses sonunda besleme fazında (Mf_f) ve sıyırma fazında (Ms) ölçülen toplam kütlelerle karşılaştırılmış; aradaki fark kütle kaybı (Ml) olarak değerlendirilmiştir.

$$Mf_0 = Ms + Mf_f + Ml \tag{3.7}$$

3.2.4 Sıralı NF + DSM çalışmaları

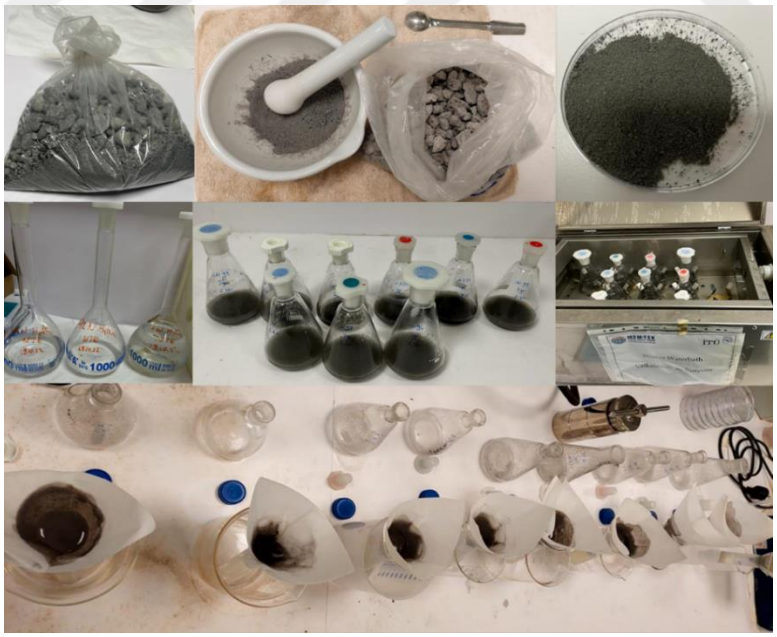
pH 1,5, 2,5 ve 3,5 değerlerine getirilerek ön arıtmaya tabi tutulan KYA liç çözeltisinin 18 bar basınç altında %50 RR'de NF membranları ile konsantre edilmesinin ardından, gözenekleri %15 (v/v) D2EHPA çözeltisi ile doldurulmuş PVDF membranların kullanıldığı ve 4 M HNO_3 sıyırma çözeltisi içeren FSDSM sistemine alınmıştır. Bu ardışık proses ile konsantrasyonu artırılan NTE'nin seçici ayrımı hedeflenmiştir. NTE analizleri ve majör element analizleri ICP-MS ve ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir.

3.3 Kömür Taban Külü ile Yürütülen Çalışmalar

KTK'deki NTE'nin membran prosesleri ile geri kazanımını incelemek amacıyla liç, konsantrasyon ve seçici ayırma aşamaları sırasıyla uygulanmış ve NTE geri kazanım potansiyeli değerlendirilmiştir.

3.3.1 Kömür taban külü liçi optimizasyon çalışmaları

KTK'nin karakterizasyonunu belirlemek amacıyla, mikrodalga asit çözündürme yöntemi (MWL) Berghof marka mikrodalga asit çözündürme ünitesi (Berghof Products + Instruments) kullanılarak uygulanmıştır. Bu yöntemde, 0,1 g KTK teflon bir çözündürme kabına yerleştirilmiş ve ilk asit çözündürme çevrimi için sırasıyla 6 mL HCl, 2 mL HNO_3 ve 1 mL HF ilave edilmiştir. Numune, 180°C'de 25 dakika boyunca çözdürülmüş, ardından ikinci çözündürme çevriminde aynı koşullar altında 6 mL %5'lik borik asit çözeltisi eklenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti, çift distile su ile son hacmi 50 mL olacak şekilde seyreltilmiş ve NTE içeriği, ICP-MS kullanılarak belirlenmiştir. Karakterizasyonun ardından, liç prosesinin çalışma koşullarını belirlemek amacıyla KTK için bir liç optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Liç optimizasyon çalışmaları.

Optimizasyon kapsamında değişkenler olarak sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranı (S/L) seçilmiş ve deneysel tasarım ise tepki yüzey yöntemi (RSM) ve merkezi bileşik tasarım (CCD) kullanılarak Minitab istatistik yazılımı ile

oluşturulmuştur (Çizelge 3.2) (Bezerra vd., 2008; Ferreira vd., 2007). Liç işlemi, seçilen konsantrasyonda H_2SO_4'ün KTK üzerine ilave edilmesi ve karışımın belirlenen sıcaklık ve süre koşullarında karıştırılması ile yürütülmüştür. Liç sonrasında oluşan çözeltideki çözünmeyen katıların uzaklaştırılması amacıyla kaba bir filtreden süzülmüş ve elde edilen liç çözeltisi, NTE içeriğinin değerlendirilmesi için ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2 : Minitab RSM-CCD ile elde edilen liç optimizasyon prosedürü.

Liç No	S/L	Asit Konsantrasyonu (N)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
1	1	3	25	60
2	5	3	25	60
3	5	0,2	25	60
4	1	0,2	25	60
5	5	3	25	60
6	5	0,2	25	60
7	1	0,2	25	60
8	1	3	25	60
9	3	1,6	25	210
10	3	1,6	25	210
11	5	0,2	25	360
12	5	0,2	25	360
13	1	3	25	360
14	1	0,2	25	360
15	5	3	25	360
16	1	0,2	25	360
17	5	3	25	360
18	1	3	25	360
19	3	1,6	45	60
20	3	1,6	45	60
21	3	1,6	45	210
22	3	1,6	45	210
23	3	1,6	45	210
24	5	1,6	45	210
25	3	1,6	45	210
26	3	0,2	45	210
27	3	1,6	45	210
28	1	1,6	45	210
29	3	3	45	210
30	3	1,6	45	210
31	1	1,6	45	210
32	3	1,6	45	210
33	3	0,2	45	210
34	3	1,6	45	210
35	3	1,6	45	210

Çizelge 3.2 (devam) : Minitab RSM-CCD ile elde edilen liç optimizasyon prosedürü.

Liç No	S/L	Asit Konsantrasyonu (N)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
36	3	1,6	45	210
37	3	1,6	45	210
38	5	1,6	45	210
39	3	1,6	45	210
40	3	1,6	45	210
41	3	3	45	210
42	3	1,6	45	210
43	3	1,6	45	360
44	3	1,6	45	360
45	5	0,2	65	60
46	5	3	65	60
47	1	0,2	65	60
48	5	0,2	65	60
49	5	3	65	60
50	1	3	65	60
51	1	3	65	60
52	5	0,2	65	60
53	3	1,6	65	210
54	3	1,6	65	210
55	5	3	65	360
56	1	3	65	360
57	5	0,2	65	360
58	1	0,2	65	360
59	1	3	65	360
60	5	0,2	65	360
61	1	0,2	65	360
62	5	3	65	360

3.3.2 Kömür taban külü liçinin seçici ayırma çalışmaları

KTK liçi ile gerçekleştirilen seçici ayırma çalışmaları iki farklı membran konfigürasyonu kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları FSDSM ile yürütülmüş, seçilen optimum koşullar HFDSM'de uygulanmış ve sistem verimleri karşılaştırılmıştır.

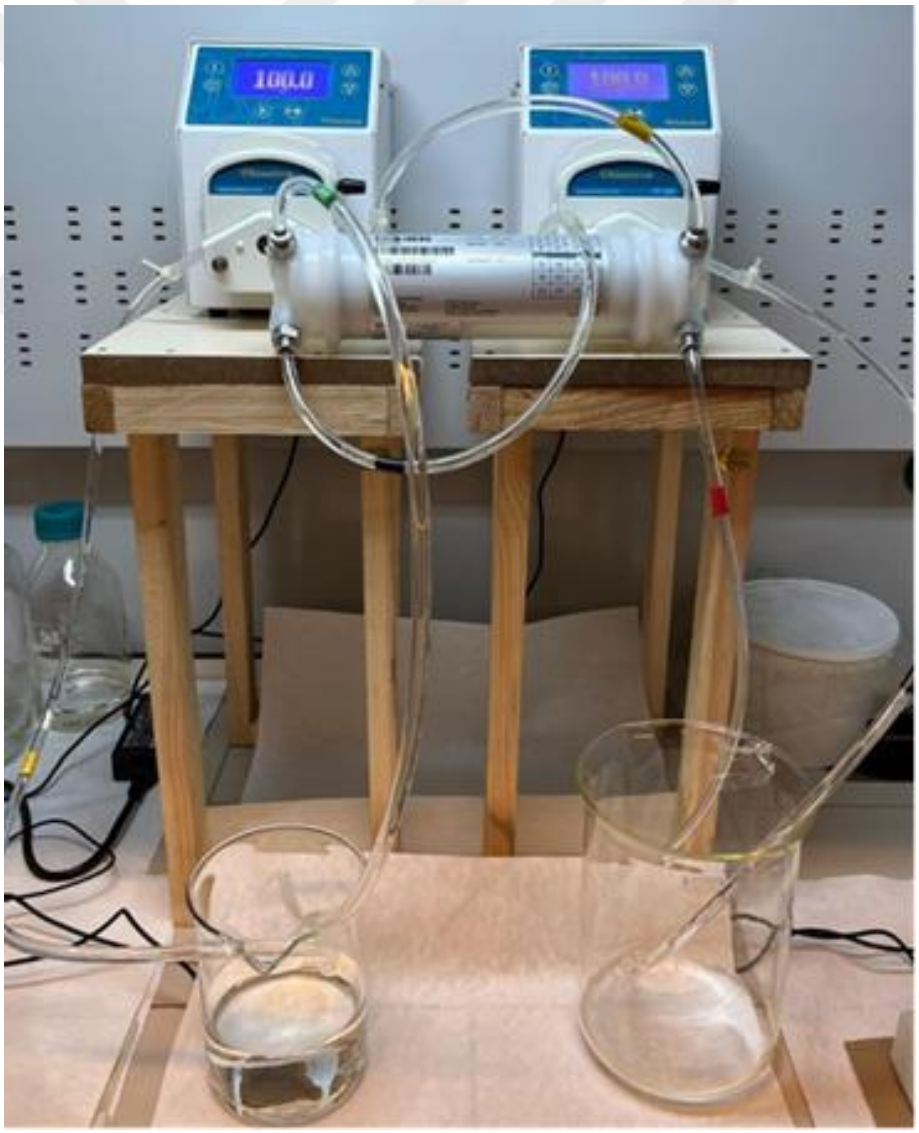
3.3.2.1 FSDSM ile yürütülen seçici ayırma çalışmaları

KTK'deki NTE'nin seçici ayırma çalışmalarının optimizasyonu KYA liçi için uygulanan proses ile aynıdır. Liç çözeltileri pH 1,5, 2,5 ve 3,5 değerlerinde MF ile ön arıtmaya tabi tutulmuş ve doğrudan FSDSM prosesi için besleme fazı olarak

kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak kerosende çözünmüş %15 (v/v) D2EHPA kullanılmıştır (Yuksekdag, Kose-Mutlu, Wiesner, vd., 2022c). FSDSM prosesinde, 2 M, 4 M ve 6 M HNO_3 çözeltileri sıyırma fazı olarak kullanılmıştır. Proses sonunda hem besleme hem de sıyırma fazlarından numune alınmış, NTE ve majör element analizleri ICP-MS ve ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, ekstraksiyon verimi (E), geri kazanım faktörü (RF) Bölüm 3.2.3'te tanımlanan denklem (3.5) ve (3.6) ile kütle dengesi ise denklem (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3.2.2 HFDSM ile yürütülen seçici ayırma çalışmaları

FSDSM deneylerinden elde edilen optimum çalışma koşulları, artırılmış yüzey alanının kütle transferi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla HF membran kontaktör sistemine uygulanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : HFDSM sistemi.

Bu amaçla, D2EHPA (%15, v/v) kerosen içerisinde hazırlanmış ve kontaktör gözeneklerinin tamamen doyurulmasını sağlamak üzere modül içinde 30 dakika boyunca dolaştırılmıştır. Ardından, optimizasyon aşamasında belirlenen koşullara uygun olarak 1 L besleme ve sıyırma çözeltileri hazırlanmış ve HFDSM sisteminde 3 saat süreyle işletilmiştir. Proses süresince 15, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda hem besleme hem de sıyırma fazlarından numuneler alınmıştır. NTE ve majör iyon konsantrasyonları sırasıyla ICP-MS ve ICP-OES ile analiz edilmiştir. Her deneyin sonunda, membran kontaktör için bir temizleme protokolü uygulanmıştır. Bu kapsamda, hem modül (shell) tarafından hem de fiberlerin içinden (lumen) 15 dakika boyunca teknik alkol geçirilmiş, daha sonra gözeneklerdeki alkolün tamamen uzaklaştırılması amacıyla kontaktör kerosen ile durulanmıştır. Bir sonraki işletmeye geçmeden önce modül, yeniden D2EHPA-kerosen çözeltisi ile dolaştırılarak taşıyıcı faz ile şartlandırılmıştır. HFDSM deneyleri için de E, RF ve kütle dengesi hesaplamaları, KYA sisteminde tanımlanan aynı denklemler kullanılarak gerçekleştirilmiş, kütle dengesindeki farklar membran yüzeyinde ve gözenek yapısı içerisinde gerçekleşen adsorpsiyon/birikim kaynaklı kayıplar olarak yorumlanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1 Kömür Yıkama Atığı Liçinin Konsantrasyon Çalışmalarının Sonuçları

KYA ile yürütülen çalışmalarda liç teminin ardından konsantrasyon çalışmaları iki farklı membran malzemesiyle yürütülerek karşılaştırılmıştır.

4.1.1 Polimerik NF membranı ile yürütülen konsantrasyon çalışmalarının sonuçları

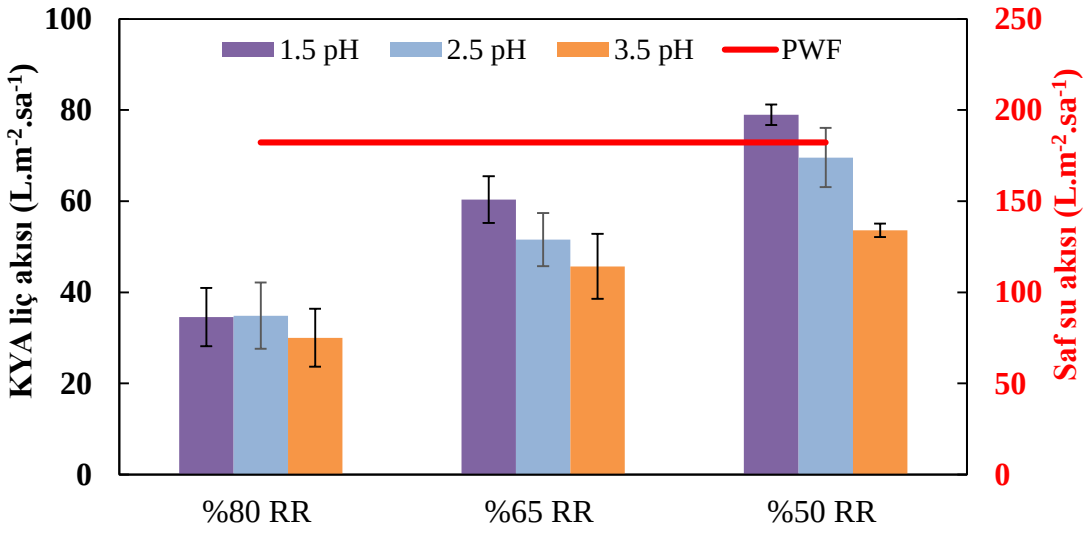
KYA liç çözeltisi üç farklı pH değerine (1,5, 2,5 ve 3,5) ayarlanmış, MF membranlarla ön arıtmadan geçirilmiş ve ardından NF membranları ile üç farklı RR (%50, %65, %80) koşulu uygulanarak konsantre edilmiştir. Konsantrasyon prosesi sırasında elde edilen akı değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Kullanılan NF membranının PWF değeri yaklaşık 182 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Buna karşın, KYA liçi ile yürütülen deneylerde akı değerleri daha düşük bulunmuştur. Bu durum, liç çözeltisinde çözünmüş iyonların membran geçirgenliğini sınırlamasına bağlanmıştır. Literatürde, yüksek iyonik şiddetin ve karmaşık besleme matrislerinin NF membranlarında akı azalmasına neden olduğu bildirilmiştir (AlSawaftah vd., 2021; J. Tian vd., 2021).

%80 RR'de akı değerleri pH'ya bağlı olarak belirgin bir farklılık göstermemiştir. Değerler, pH 1,5 ve 2,5'te yaklaşık 34 $L.m^{-2}.sa^{-1}$, pH 3,5'te ise 30 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu düzeyde tüm pH koşullarında akı değerlerinin birbirine yakın olması, yüksek RR koşullarında çözünen türlerin membran yüzeyinde daha uzun süre kalmasının konsantrasyon polarizasyonunu ve inorganik kirlenmeyi artırarak pH etkisini gölgede bıraktığını göstermektedir. Literatürde, yüksek RR koşullarında membran yüzeyinde iyon birikiminin arttığı ve bunun akı düşüşü ile sonuçlandığı rapor edilmiştir (Ahmed vd., 2023; Antony vd., 2011).

%65 RR'de pH etkisi belirginleşmeye başlamıştır. Liç akısı pH 1,5'te 60 $L.m^{-2}.sa^{-1}$, pH 2,5'te 51 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ ve pH 3,5'te 45 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ olarak ölçülmüştür. pH 1,5 koşullarında çökelme sınırlanırken pH arttıkça çok değerlikli iyonların membran yüzeyinde çökelme eğilimi artmış ve buna bağlı olarak akı azalmıştır. Literatürde,

pH'nın çözünürlük, inorganik kirlenme ve membran yüzeyinde iyon birikimi üzerinde belirleyici olduğu, düşük pH koşullarında inorganik çökelme eğiliminin azaldığı, yüksek pH koşullarında ise iyonların membran yüzeyinde birikme riskinin artarak akı düşüşüne yol açtığı bildirilmektedir (Luo ve Wan, 2013).

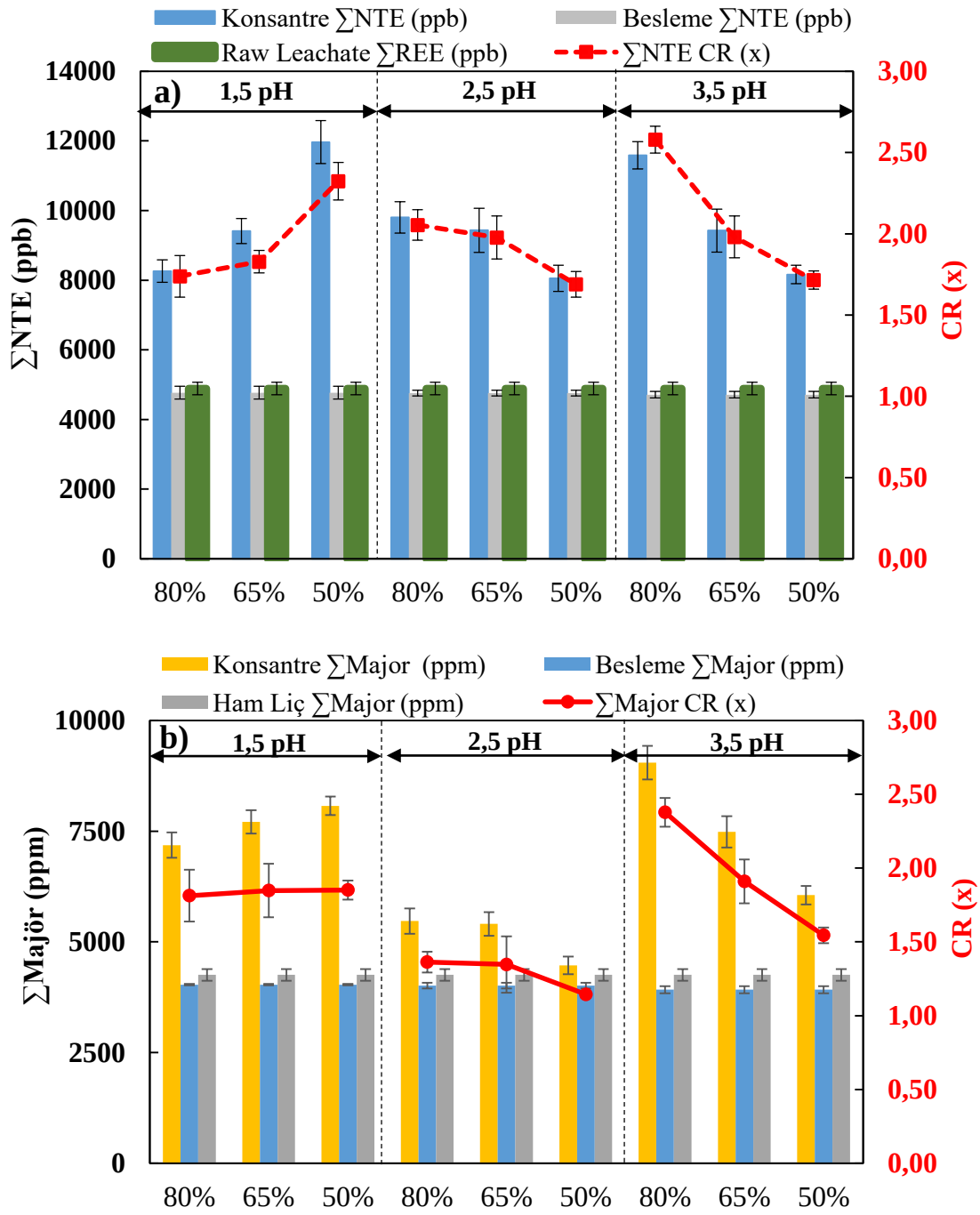
En belirgin fark %50 RR'de gözlenmiştir. Bu koşulda en yüksek akı, yaklaşık 80 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ ile pH 1,5'te elde edilmiştir. Bunu pH 2,5'te 70 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ ve pH 3,5'te 53 $L.m^{-2}.sa^{-1}$ izlemiştir. Düşük RR'deki daha kısa temas süresi, çökelme kinetiğini baskılayarak yüksek akının korunmasını sağlamıştır. Bu sonuçlar, hem RR'nin hem de pH'nın NF performansı üzerinde çift yönlü bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Yüksek RR değerlerinde inorganik kirlenme asıl mekanizma haline gelirken düşük RR koşullarında pH'nın iyon çözünürlüğü ve membran yüzey etkileşimlerindeki rolü daha net şekilde gözlenmiştir. Literatürde, pH ve RR'nin NF performansını belirleyen kritik işletme parametreleri olduğu vurgulanmaktadır (Giacobbo vd., 2018; Nanda vd., 2010; Siew vd., 2020).



Şekil 4.1 : Konsantrasyon prosesi sırasında elde edilen akı değerleri.

NF konsantrasyon çalışmalarına dayanarak konsantre fazlarındaki toplam NTE ve majör elementlerin değişimleri Şekil 4.2'de verilmiş olup pH ve RR'ye bağlı olarak farklı mekanizmaların devreye girdiği gözlenmiştir. pH 1,5 koşullarında NTE, hidroksit türleri oluşturmadan büyük ölçüde çözünmüş halde kalmaktadır. Bu asidik pH değerinde, poliamid NF membran genellikle pH 3–6 arasında bulunan izoelektrik noktasının (Petrinic vd., 2007) altında olduğundan, membran yüzeyindeki fonksiyonel gruplar büyük ölçüde protonlanmış durumdadır. Buna bağlı olarak yüzeyin negatif

yükü azalmakta ve yüzey yüküne dayalı (Donnan etkisine bağlı) elektrostatik seçicilik zayıflamaktadır (Childress ve Elimelech, 2000). Buna ek olarak, düşük RR, temas süresini kısaltarak konsantrasyon polarizasyonunu sınırlandırmaktadır. Bu durum çökelmeyi baskılayarak NTE'nin membran yüzeyinde tutulmak yerine konsantre fazda birikmesini sağlamaktadır (Giacobbo vd., 2018).



Şekil 4.2 : NF prosesinden elde edilen konsantrasyon profilleri: a)∑NTE, b)∑Majör.

Şekil 4.2.a'da görüldüğü üzere, pH 1,5 ve %50 RR koşullarında toplam NTE için yaklaşık 2,3 kat konsantrasyon artışı gözlenmiştir. Bu davranış, düşük asidik

koşulların NTE konsantrasyonunu desteklediğini ve NF prosesinin NTE ile majör iyonlar arasında pH'ya duyarlı bir seçicilik oluşturabildiğini göstermektedir (Kose Mutlu vd., 2018b).

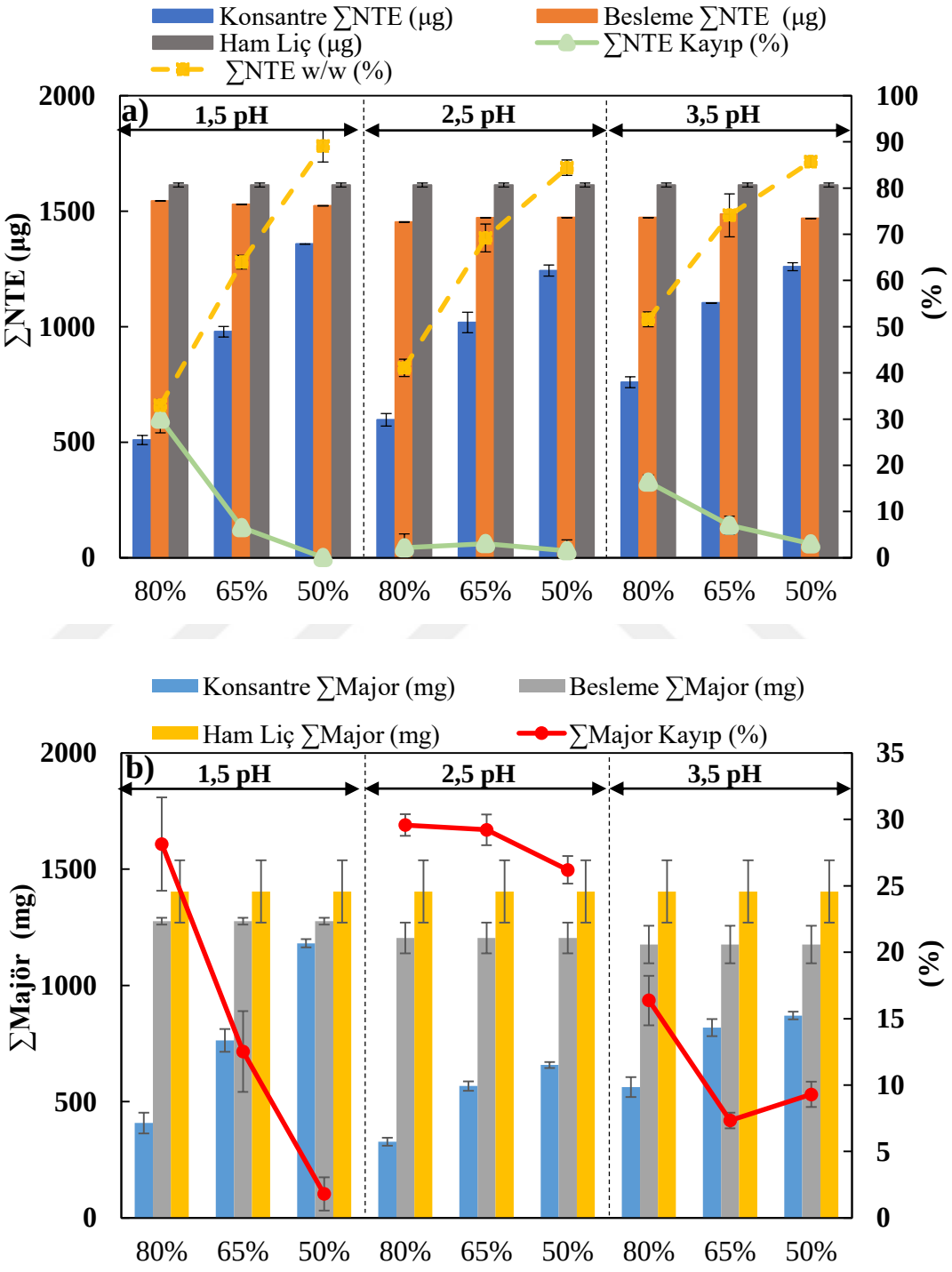
pH 2,5'te membran, pH 1,5'e kıyasla izoelektrik noktasına daha yakın olmakla birlikte, bu pH aralığında yüzey negatif yükü hâlâ düşük olduğundan elektrostatik yük temelli Donnan dışlaması sınırlıdır. Buna karşın, yüksek iyonik şiddet ve NTE türlerinin çözeltideki klorür ve sülfat anyonları ile kompleksleşme eğiliminin artması, bu türlerin çözelti içinde Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi iki ve üç değerlikli majör katyonlara benzer bir taşınım davranışı sergilemesine yol açmaktadır. Sonuç olarak NTE ve majör iyonlar RR'deki değişimlere benzer şekilde tepki vermiş ve belirgin bir fark gözlenmemiştir (Şekil 4.2.b). Bu mekanizma, belirli pH ve iyonik şiddet koşullarında NF membran seçiciliğinin kaybolabileceğini ve yüksek iyonik şiddette NTE ile majör iyonların birlikte tutulup konsantre olabildiğini göstermektedir (Epsztein, 2022).

pH 3,5'te çok değerlikli majör iyonların hidroksit türlerine yönelik doygunluk derecesi artmakta, dolayısıyla bu iyonların hidroksit şeklinde çökelme ve membran yüzeyinde birikme eğilimi güçlenmektedir. Bu koşullarda, özellikle yüksek RR'de konsantrasyon polarizasyonu şiddetlenmekte ve birikim eğilimini artırmaktadır. Bunun sonucunda konsantre fazda hem NTE hem de majör element konsantrasyonları yüksek olmakla birlikte, majörlerin mutlak konsantrasyonları prosese baskın gelmektedir. Literatürde, yüksek RR'nin çözünen türlerin membran yüzeyiyle temas süresini artırarak akı düşüşünü ve birikimi teşvik ettiği, yüksek pH'da ise Al, Ca, Mg ve Fe kaynaklı inorganik kirlenmenin daha şiddetli hale geldiği bildirilmiştir (Guo vd., 2022; Mitko vd., 2020).

Özetle, düşük pH–düşük RR koşulları NTE konsantrasyonunu desteklerken, yüksek pH–yüksek RR koşullarında majör iyonların birikim eğilimi görülmektedir. Bu çift yönlü etki, NTE odaklı NF proseslerinde membran performansının, yüzey yükü ve kompleksleşmeyi etkileyen pH ile konsantrasyon polarizasyonunu kontrol eden RR tarafından birlikte belirlendiğini vurgulayan güncel çalışmalarla uyumludur (Elbashier vd., 2021; Siew vd., 2020; J. Wang vd., 2024; Z. Zhao vd., 2022).

NF ile konsantrasyon çalışmasının sonuçlarından elde edilen kütle dengesi ve kayıp verilerinin (Şekil 4.3), konsantrasyon profillerinde gözlenen eğilimlerle uyumlu

olduğu görülmüş ve bu durum, hem pH'nın hem de RR'nin membran davranışını farklı mekanizmalar üzerinden kontrol ettiğini doğrulamıştır. Ham liç ve besleme değerlerinin birbirine yakın seyretmesi ön arıtma aşamasında NTE ve majör elementler için ihmal edilebilir düzeyde kayıp gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.3 : NF prosesinin kütle dengesi ve kayıp değerleri: a) ∑NTE, b) ∑Majör.

NTE için, tüm pH koşullarında RR azaldıkça konsantre fazdaki toplam kütlede artış gözlenmiş ve bu durum, daha düşük RR'de kayıp değerlerindeki azalma ile uyumlu bulunmuştur. pH 1,5 ve %80 RR koşullarında NTE kaybı yaklaşık %30'a ulaşırken, daha düşük RR değerlerinde kaybın belirgin biçimde azaldığı ve bunun da NTE'nin konsantre fazda zenginleşmesini doğrudan açıkladığı görülmüştür. Bu davranış, pH 1,5 koşullarında NTE'nin çözünmüş halde kalması ve izoelektrik noktasının altında düşük yüzey yükü nedeniyle yük temelli tutulmanın sınırlı olmasıyla tutarlıdır. Bu koşullar altında NTE, membran yüzeyinde çökelme veya kirlenme yoluyla kaybedilmek yerine konsantre fazda birikmektedir.

pH 2,5'te majör iyonlara ait kayıp değerlerinin tüm RR seviyelerinde görece yüksek ve birbirine yakın seyrettiği, dolayısıyla bu iyonların membran yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir. Bu durum, NTE ile majör iyonlar arasındaki elektrostatik ayrımı azaltan ve benzer tutulma davranışlarına yol açan kompleksleşme etkilerine bağlanabilir. Sonuç olarak, kütle dengesi ve konsantrasyon profillerinde gözlenen paralel davranış, bu koşullar altında belirgin bir seçiciliğin bulunmadığını doğrulamaktadır.

pH 3,5'te çok değerlikli majör iyonların hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimi artmış ve bu da yüzeyde çökelme ve birikim eğilimini güçlendirmiştir. Bunun sonucunda, %80 RR'de kayıp değerleri (yaklaşık %16) artmış ve bu durum, söz konusu koşullarda konsantrasyon profillerinde majör iyonların baskın olmasına karşılık gelmiştir. Bu asidik koşullar altında RR'nin azaltılması, temas süresini ve konsantrasyon polarizasyonunu düşürerek konsantredeki çözünen tür konsantrasyonlarını azaltmıştır. Dolayısıyla majör iyon kayıpları da azalmış ve bu eğilim konsantrasyon verileri ile uyumlu bulunmuştur.

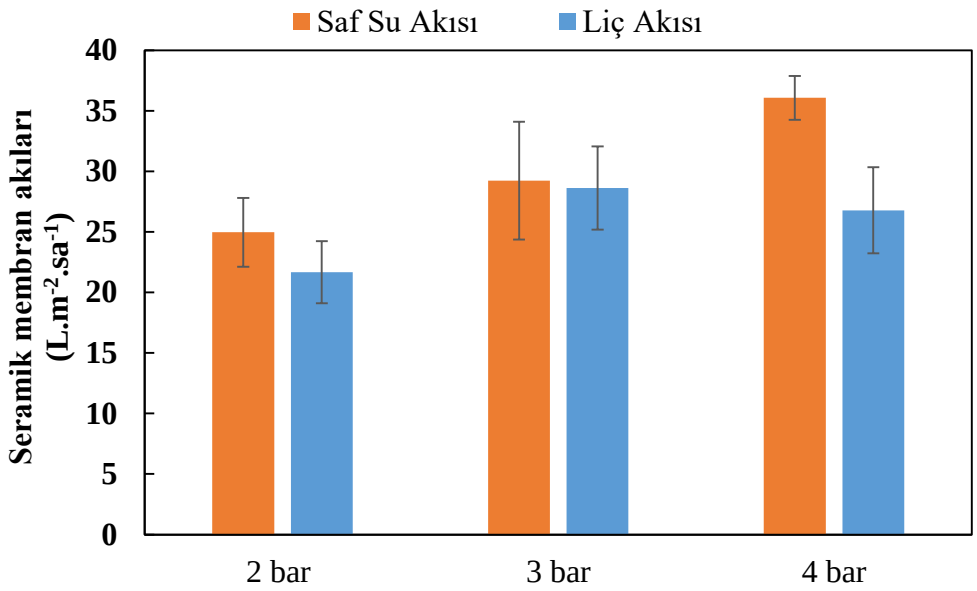
Tüm NF konsantrasyon deneyleri birlikte değerlendirildiğinde, %50 RR ve pH 1,5 koşullarında konsantrasyon değerlerinin en yüksek seviyelere ulaşırken toplam kayıpların en düşük seviyelerde kaldığı gözlenmiştir.

4.1.2 Seramik UF membranı ile yürütülen konsantrasyon çalışmalarının sonuçları

KYA liçinin seramik UF membranı ile konsantrasyon çalışmalarında öncelikle 1 saat boyunca 2, 3 ve 4 barda PWF ölçümleri alınmış ardından KYA liçi 2,5 pH'ya getirilerek MF ile ön arıtmaya tabi tutulmuştur. KYA liçleri membrandan %65 geri

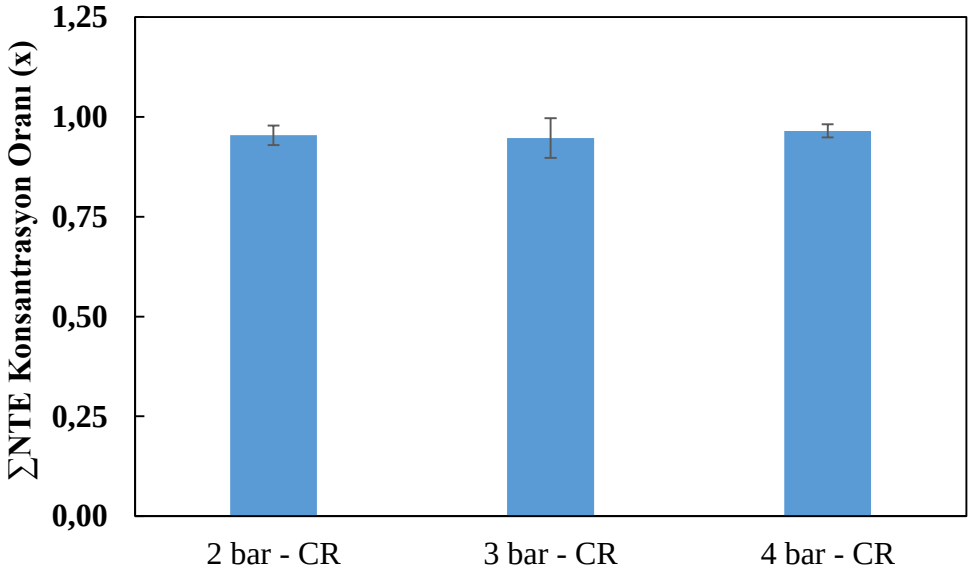
kazanım oranında geçirilerek süzüntü ve konsantrelerden numuneler alınmıştır. Toplanan numunelerde NTE ve majör element analizi ICP-MS ve ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.4'te seramik membran akıları, Şekil 4.5'te toplam NTE konsantrasyon oranları verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde beklenildiği gibi basınç arttığında saf su akılarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.4 : Seramik membran prosesinden elde edilen saf su ve liç akıları.

Benzer şekilde, 2 ve 3 bar basınçlarda KYA liçinin akıları artarken, 4 barda akı değerlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.5 : Seramik membran konsantresindeki NTE konsantrasyon oranları.

Bu durumun, artan basınçla birlikte membran kirlenmesinin hızlanmasına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilmektedir. Konsantredeki NTE konsantrasyon oranları değerlendirildiğinde ise, seramik membranın gözenek boyutu sebebiyle metalleri süzüntü fazına geçirdiği ve dolayısıyla konsantre etme performansının düşük olduğu görülmüştür.

4.2 Kömür Yıkama Atığı Liçinin Seçici Ayırma Çalışmalarının Sonuçları

KYA liçi, hem doğrudan DSM prosesine alınmış hem de konsantrasyon çalışmalarında belirlenen optimum koşulda konsantre edildikten sonra DSM prosesine beslenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.2.1 Doğrudan DSM çalışmalarının sonuçları

Doğrudan DSM deneyleri, ham liç çözeltisinin hedef pH değerine ayarlanması, MF'den geçirilmesi ve MF süzüntüsünün DSM besleme fazı olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da, sıyırma fazına geçen ∑NTE konsantrasyonu; E, RF ve saflık parametreleriyle birlikte değerlendirilmiştir. Besleme fazında, asidik bir organofosforik ekstraktant olan D2EHPA ile NTE iyonlarının katyon değişim mekanizmasıyla kompleksleşmesi, denklem (4.1) ile gösterilmektedir (Rybak ve Rybak, 2021):

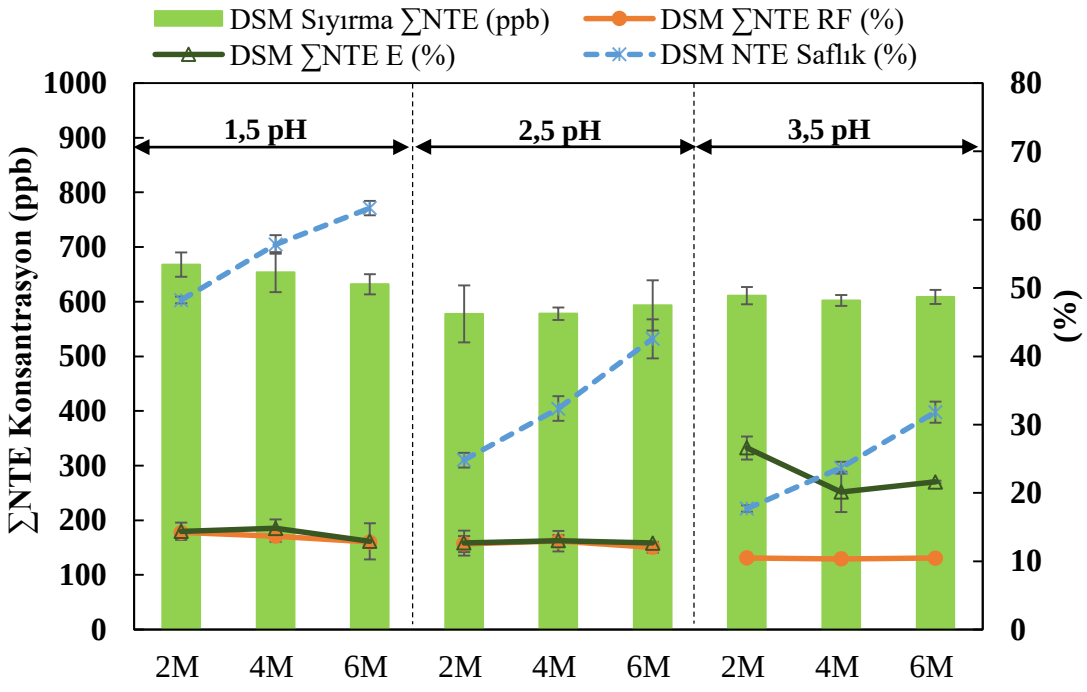
$$\mathrm{NTE}^{3+}_{(aq)} + 3(\mathrm{HR})_{2,(org)} \leftrightarrow (\mathrm{NTER})_{3,(org)} + 3\mathrm{H}^{+}_{(aq)} \quad (4.1)$$

Burada NTE^{3+}, sulu fazdaki nadir toprak elementi iyonunu; $(HR)_2$, organik fazdaki dimerik D2EHPA türünü; $(NTER)_3$, organik fazda oluşan metal–ekstraktant kompleksini ve H^+ ise çözeltiye salınan protonları ifade etmektedir. Denklem (4.2)'ye göre ekstraksiyon performansı, dağılım oranı (D) ile tanımlanmaktadır (Wakui vd., 1988).

$$\mathrm{D} = \mathrm{K}\frac{[\mathrm{HR}]^{\mathrm{n}}}{[\mathrm{H}^{+}]^{\mathrm{n}}} \quad (4.2)$$

Bu denklemde K denge sabitini, [HR] ekstraktant konsantrasyonunu, $[H^+]$ çözeltideki proton konsantrasyonunu ve n metal iyonunun değerliğini (NTE için genellikle 3) ifade etmektedir. pH yükseldikçe $[H^+]$ azalmakta, denge sağa kaymakta, kompleksleşme güçlenmekte ve buna bağlı olarak ekstraksiyon verimi E artmaktadır

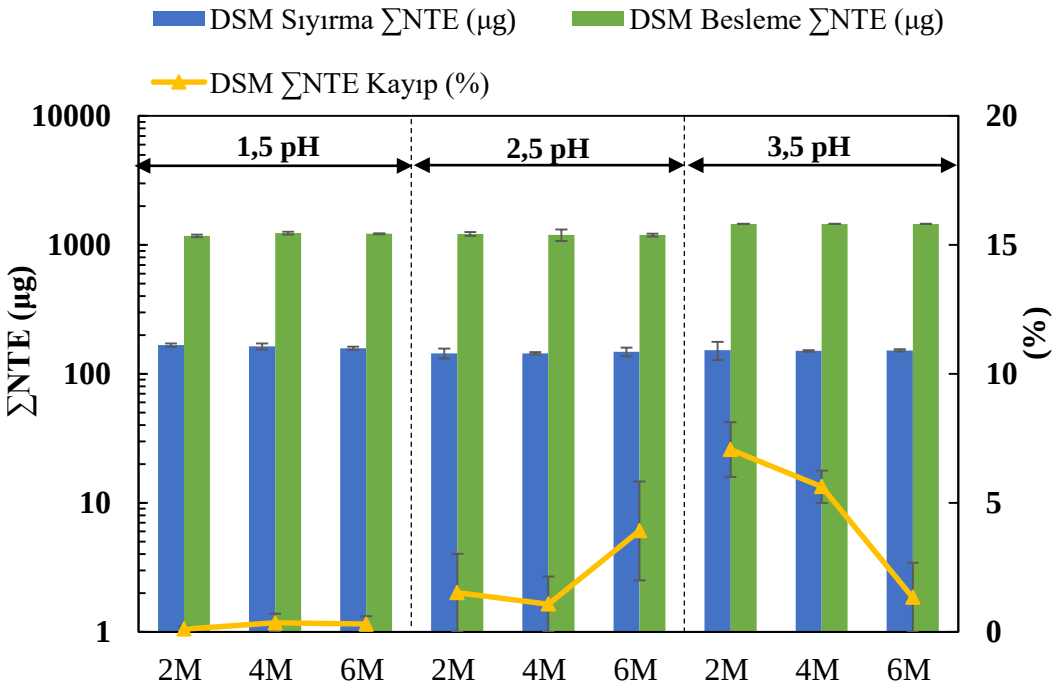
(Xie vd., 2014). Bununla birlikte, daha yüksek pH değerlerinde majör iyonlar da D2EHPA ile ekstraksiyona uğramakta ve D2EHPA'yı rekabetçi biçimde kullanmaktadır (Y. Jin vd., 2014). Bunun sonucu olarak, membran gözeneklerinde tutulan organik fazda metal–taşıyıcı yüklemesi artmaktadır. Yükleme arttıkça bu organik fazın viskozitesi yükselmekte, serbest taşıyıcı miktarı azalmakta ve membran içindeki etkin difüzyon ve kütle transferi yavaşlamaktadır (Farah vd., 2022; Peeters vd., 2022). Bu bağlamda, özellikle pH 3,5 koşullarında E'nin artmasına karşın RF'nin sabit kalması, sıyırma arayüzünde proton kaynaklı komplekslerin ayrışmasının sınırlı kalması ve yüksek yükleme nedeniyle komplekslerin organik fazda birikme eğilimi göstermesiyle tutarlıdır. Aynı koşullarda saflığın pH 1,5'te elde edilen seviyeye ulaşamaması ise majör iyonlardan kaynaklanan rekabetin artmasının bir sonucudur. Ayrıca, hız denetleyici basamak, ekstraksiyondan sıyırma arayüzündeki geri ekstraksiyona kaymakta ve sıyırma çözeltisinin molaritesi kritik hale gelmektedir. Literatürde, HNO_3 konsantrasyonunun artırılmasının membran-sıyırma fazı arayüzündeki kompleks ayrışmasını hızlandırdığı, taşıyıcının yeniden kullanılabilir forma dönüşünü kolaylaştırdığı ve böylece sıyırma fazına taşınan NTE miktarını ve seçiciliği iyileştirdiği gösterilmiştir (Bashiri vd., 2022; Pei vd., 2012; Raji vd., 2020; Wannachod vd., 2014). 2 M'den 4 M HNO_3'e geçişin tüm pH değerlerinde saflığı artırdığı görülmektedir.



Şekil 4.6 : DSM prosesinden elde edilen sıyırma fazındaki ∑NTE konsantrasyonu.

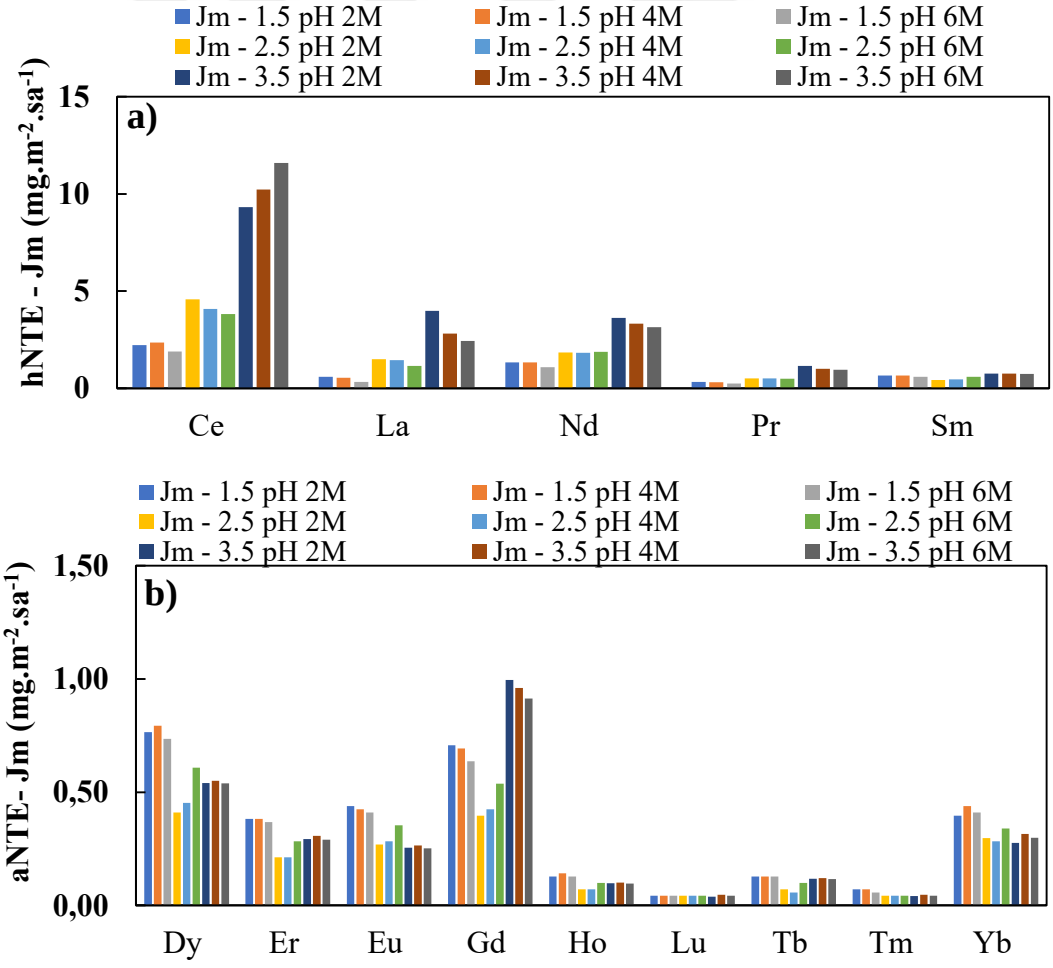
Çalışmada, pH 1,5 ve 4 M HNO_3 koşullarında saflık yaklaşık %56'ya yükselmekte, 6 M HNO_3'te ise %61 ile en yüksek değere ulaşmaktadır. Ayrıca pH 2,5–3,5 aralığında sıyırma çözeltisi olarak 2 M yerine 4 M HNO_3 kullanılması saflığı artırmakta, ancak RF her iki pH değerinde de değişmemektedir. Bu durum, söz konusu koşullarda toplam taşınımın, sıyırma asiditesinden ziyade D2EHPA yükleme kapasitesi ve membran içi kütle transferiyle sınırlandığını göstermektedir. Başka bir deyişle, D2EHPA birim zaman ve birim alan başına yaklaşık sabit bir NTE yükü taşımakta; daha yüksek proton konsantrasyonu ise esas olarak seçiciliği, dolayısıyla saflığı iyileştirmekte, ancak sabit deney süresi içinde geri kazanımı artırmamaktadır (Cheremisina vd., 2019; Pei vd., 2012b). Sıyırma asiditesi 6 M HNO_3'e yükseltildiğinde saflık daha da iyileşmekte; ancak pH 2,5–3,5 aralığında majör iyonlardan kaynaklanan güçlü rekabet, pH 1,5'te gözlenen seçicilik düzeyine ulaşılmasını yine de engellemektedir.

Yüksek pH değerleri için, kütle dengesi ve kayıp sonuçları (Şekil 4.7) bu yorumu doğrulamaktadır. 2 M HNO_3'te sıyırma fazına aktarılamayan NTE–D2EHPA kompleksleri organik fazda birikmekte ve buna bağlı olarak kayıp artmaktadır. Buna karşılık, 4 M HNO_3'ten itibaren sıyırma arayüzünde asit etkisiyle komplekslerin ayrışma hızı artmakta, organik fazdaki yükleme etkisi hafiflemekte, birikim azalmaktadır; dolayısıyla kayıp miktarı da düşmektedir.



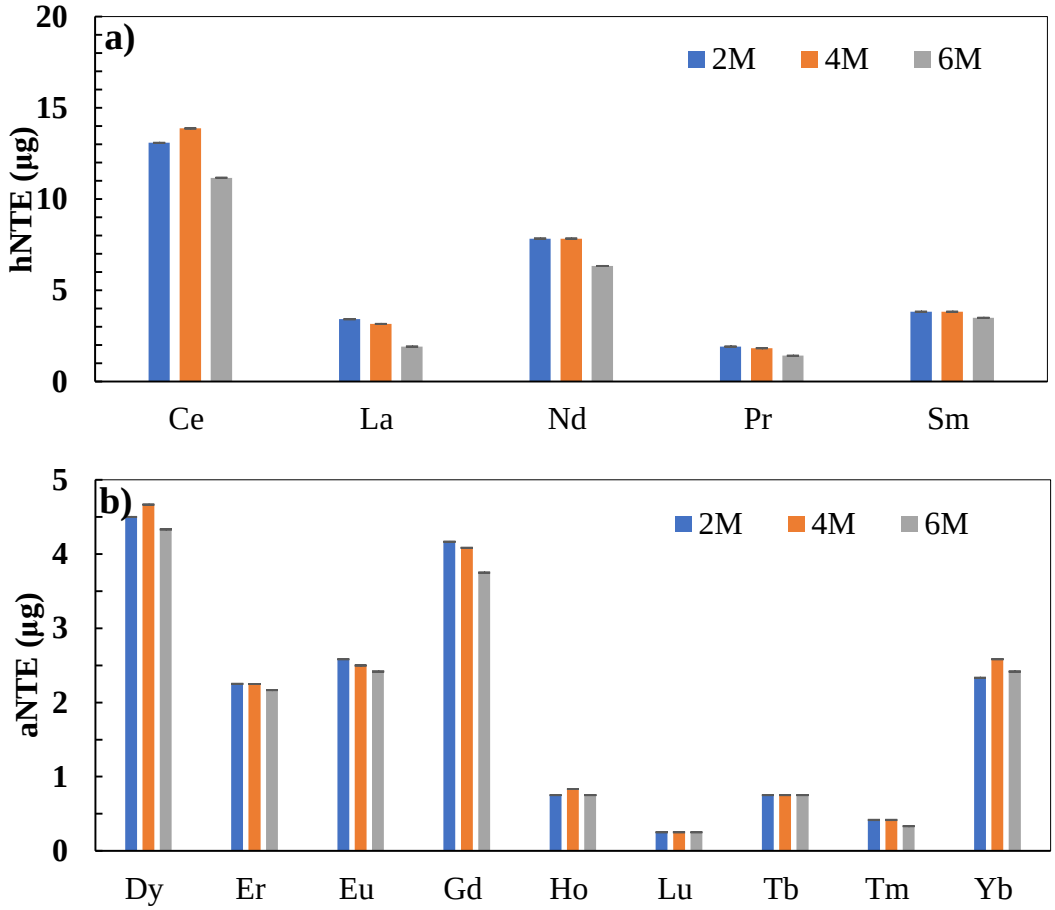
Şekil 4.7 : DSM prosesinden elde edilen sıyırma fazındaki ∑NTE kütle dengesi ve kayıp değerlendirmesi.

Ek olarak, her bir NTE türünün ne ölçüde sıyırma fazına aktarıldığını belirlemek amacıyla kütlesel akı hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar bu çerçevede değerlendirilmiştir. Bu amaçla, proses sonunda sıyırma fazında ölçülen NTE konsantrasyonu dikkate alınmış ve bulgular hNTE ve aNTE için ayrı ayrı incelenmiştir (Şekil 4.8.a ve Şekil 4.8.b). Analizler, KYA liçinde başlangıçta daha yüksek olan hNTE konsantrasyonunun kütlesel akı değerlerini doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak proses sonunda sıyırma fazına aktarılan toplam NTE kütlesinin büyük ölçüde hNTE'den oluştuğu ve hNTE'nin aNTE'ye kıyasla daha yüksek katkı sağladığı görülmüştür. Bu gözlem, yüksek saflığın elde edildiği pH 1,5 koşulunda da doğrulanmaktadır. Bu koşulda kütle dengesi sonuçları, sıyırma fazına aktarılan toplam NTE'nin büyük oranda hNTE'den oluştuğunu ve geri kazanılan kütlenin ana bileşenini hNTE'nin oluşturduğunu göstermektedir. aNTE de sıyırma fazında mevcut olmakla birlikte, toplam kütle içindeki katkıları görece düşük kalmaktadır.



Şekil 4.8 : Farklı pH değerlerinde 2M, 4M ve 6M HNO_3 konsantrasyonlarında sıyırma fazındaki kütle akısının değerlendirilmesi a) hNTE, b) aNTE.

Şekil 4.9'da gösterildiği üzere, bu dağılım hem saflık sonuçları hem de sistemin genel davranışı ile uyumludur.



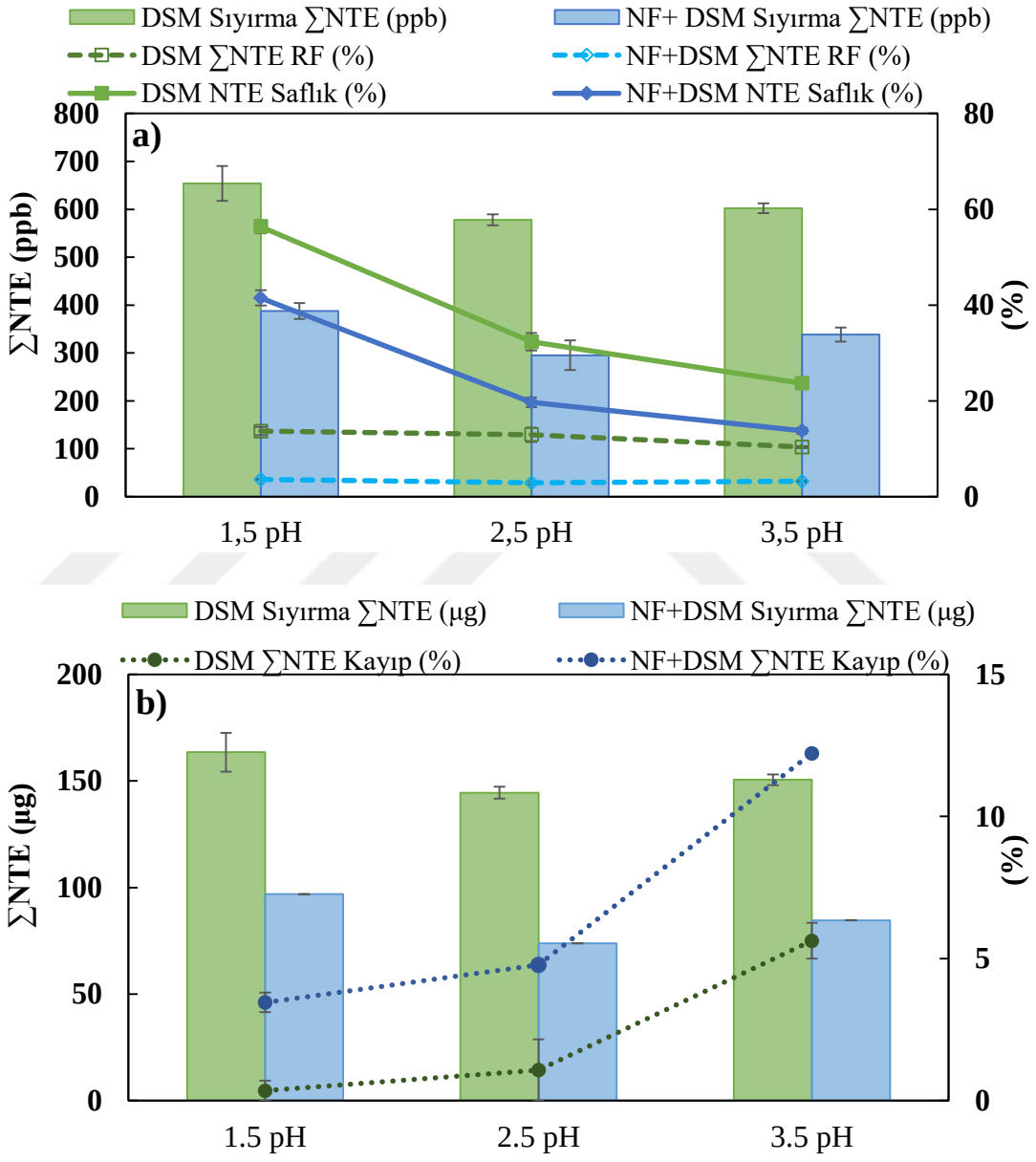
Şekil 4.9 : 1,5 pH'da sıyırma fazında farklı HNO_3 konsantrasyonlarında hNTE ve aNTE'nin kütle dağılımı: a) hNTE, b) aNTE.

4.2.2 NF+DSM çalışmalarının sonuçları

DSM prosesinin doğrudan uygulanmasına ek olarak, optimum koşullarda elde edilen NF konsantresi de DSM prosesi için besleme fazı olarak kullanılmış ve doğrudan DSM ile NF+DSM konfigürasyonları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.10). NF prosesinde %50 RR'de tüm pH seviyelerinde düşük kayıp değerleri ve yüksek NTE kütlesi elde edildiğinden, ardışık proses için optimum koşul olarak %50 geri kazanım oranı seçilmiştir. Buna göre liç çözeltisi önce MF membran ile ön arıtmaya tabi tutulmuş, MF süzüntüsü %50 RR'de işletilen NF prosesine besleme olarak verilmiştir. Elde edilen NF konsantresi ise DSM prosesi için besleme fazı olarak kullanılmıştır.

DSM deneylerinde sıyırma çözeltisi olarak 4 M HNO_3 seçilmiştir. Doğrudan DSM deneylerinde, tüm pH seviyelerinde 4 M HNO_3 koşulunda saflık değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiş ve bu koşul optimum olarak değerlendirilmiştir. 6 M HNO_3 ile daha

yüksek saflık değerlerine ulaşılmış olsa da, aşırı asit tüketimi hem ekonomik açıdan maliyetli bulunmuş hem de sonraki geri kazanım aşamasında nötralizasyon ve çöktürme için gereken reaktif miktarını artırması nedeniyle uygun görülmemiştir. Sıyırma fazında yüksek asit konsantrasyonu, NTE'nin REO olarak çöktürülmesi için gerekli pH seviyesine getirilebilmesi amacıyla çok daha fazla çöktürücü kullanımını gerektirmektedir.



Şekil 4.10 : Doğrudan DSM ve NF+DSM konfigürasyonları için karşılaştırmalı değerlendirme: a) ∑NTE konsantrasyonu, b)∑NTE kütlesi.

Literatüre göre NTE çöktürme yöntemlerinden en yaygın olanı, genellikle pH 4 civarında gerçekleştirilen oksalat çöktürmesidir (Han, 2020b). Alternatif olarak,

yaklaşık pH 8'de hidroksit çöktürmesi uygulanabilmektedir (de Vasconcellos vd., 2004). Ancak bu yöntem, çoğu zaman Ca, Mg ve Fe gibi majör elementlerin birlikte çökelmesine ve dolayısıyla saflığın düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle sıyırma fazında daha yüksek asit konsantrasyonunun kullanılması, kimyasal tüketimini artırarak maliyetleri yükseltmekte ve seçicilik üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu gerekçelerle, teknik ve ekonomik açıdan en uygun koşulun 4 M HNO_3 olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.10.a'da, doğrudan DSM ve NF+DSM prosesleri için sıyırma fazına taşınan toplam NTE konsantrasyonunun, buna karşılık gelen saflık ve RF değerleriyle birlikte karşılaştırmalı değerlendirmesi sunulmaktadır. Doğrudan DSM işletiminde sıyırma fazı NTE konsantrasyonu pH 1,5, 2,5 ve 3,5 için sırasıyla 654, 578 ve 602 ppb olarak ölçülmüştür. Buna karşılık NF+DSM konfigürasyonunda bu değerler sırasıyla 387, 295 ve 338 ppb'ye düşmüş ve yaklaşık %40–50 oranında azalma gözlenmiştir. NF kademesi ham liçe kıyasla besleme fazındaki NTE konsantrasyonunu artırmış olsa da aynı zamanda Ca, Mg, Fe ve Al gibi majör elementlerin de konsantrasyonunu yükseltmiştir. Bu artış, DSM aşamasında belirgin bir rekabetçi taşınıma yol açarak NTE'nin sıyırma fazına etkin biçimde aktarımını sınırlamıştır. Bu rekabetçi etki, saflık değerleriyle de doğrulanmaktadır: pH 1,5'te doğrudan DSM'de %56 olan saflık, NF+DSM konfigürasyonunda %41'e düşmüş; pH 2,5 ve 3,5 için de benzer azalma eğilimleri gözlenmiştir. RF değerleri de bu gözlemi desteklemektedir. Örneğin pH 1,5'te RF, doğrudan DSM'de %14 iken NF+DSM prosesinde %3,6'ya gerilemiş ve ardışık konfigürasyonda NTE taşınım verimliliğinin belirgin şekilde baskılandığını açıkça ortaya koymuştur.

Şekil 4.10.b'de sıyırma fazında geri kazanılan toplam NTE kütlesi, buna karşılık gelen kayıp değerleriyle birlikte gösterilmektedir. Konsantrasyon profilleriyle uyumlu olarak, NF+DSM prosesi sıyırma fazına NTE aktarımı açısından doğrudan DSM'ye göre belirgin ölçüde daha düşük performans sergilemiştir. Ayrıca pH artışı, NTE'nin sıyırma fazına geçişini azaltmış ve membran gözeneklerinde tutulan organik faz içinde NTE'nin daha güçlü tutulduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular, NF konsantrasyonunun besleme fazındaki toplam NTE içeriğini artırmakla birlikte, aynı zamanda rekabetçi taşınıma katılan majör elementlerin de konsantrasyonlarındaki artışı teşvik ettiğini ortaya koymuştur. DSM adımında devreye giren bu artış etkisinin, ardışık proseste hem NTE geri kazanımını hem de saflığı önemli ölçüde sınırladığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sistemde daha yüksek saflık seviyelerine

yalnızca besleme pH değeri ve sıyırma çözeltisi molaritesinin optimizasyonu ile değil, aynı zamanda bu parametrelerin ekstraktant konsantrasyonu ile birlikte eşzamanlı olarak optimize edilmesiyle ulaşılabileceği öngörülmektedir.

4.3 Kömür Taban Külü Liçi Optimizasyon Çalışmalarının Sonuçları

KTK'nin NTE karakterizasyonunu belirlemek amacıyla MWL prosesi uygulanmıştır. Yüksek asit konsantrasyonları ve sıcaklığın mikrodalga enerjisi ile birlikte kullanılmasıyla, kömür matrisi içerisindeki NTE'nin sulu faza aktarılması amaçlanmıştır. Deney sonucunda ölçülen NTE içerikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : MWL prosesinden elde edilen KTK liçindeki NTE konsantrasyonları.

Elementler	Konsantrasyon (ppm)
Y	13,02 ± 0,93
La	21,83 ± 1,11
Ce	35,66 ± 2,44
Pr	4,3 ± 0,31
Nd	15,75 ± 1,09
Sm	3,49 ± 0,21
Eu	1,06 ± 0,07
Gd	3,13 ± 0,01
Tb	0,52 ± 0,05
Dy	2,46 ± 0,12
Ho	0,5 ± 0,05
Er	1,49 ± 0,13
Tm	0,24 ± 0,03
Yb	1,27 ± 0,02
Lu	0,24 ± 0,01
∑NTE	104,96 ± 0,67

KTK'deki toplam NTE içeriği yaklaşık 105 ppm olarak ölçülmüştür. Literatürde, KTK'nin NTE içeriğine ilişkin çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Adamczyk vd., 2024; Mkhize vd., 2026). Ayrıca MWL sonuçlarına göre, KTK'de hNTE'nin, aNTE'ye kıyasla daha baskın olduğu görülmüştür. Literatürde, incelenen kül örneklerinde hNTE konsantrasyonunun aNTE'ye göre daha yüksek olması, yanma sırasında NTE'nin uçucu olmaması sebebiyle kömürdeki başlangıç dağılımının korunmasıyla ve

hNTE'nin camsı aluminosilikat fazlarına daha kolay bağlanmasıyla açıklanmaktadır (Franus vd., 2015).

KTK karakterizasyonunun ardından liç deneylerinin tasarımı için CCD uygulanmıştır. Deneysel koşullar, liç çözeltisindeki NTE konsantrasyonu ve MWL ile belirlenen toplam NTE içeriğine göre hesaplanan liç edilen NTE fraksiyonları, Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : CCD deneylerinde uygulanan liç koşulları ve MWL'ye göre hesaplanan NTE liç fraksiyonları.

Liç No	Ağırlık (g)	Asit (N)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	∑NTE (ppm)	Birim katı kütlesi başına liç edilen NTE miktarı ($mg.g^{-1}$)	MWL'ye Göre Liç Edilen NTE Fraksiyonu (%)
1	1,0042	3,0	25	60	12,23	0,61	1,22
2	5,0034	3,0	25	60	13,18	0,13	0,26
3	5,0029	0,2	25	60	0,40	0,00	0,01
4	1,0014	0,2	25	60	23,36	1,17	2,34
5	5,0031	3,0	25	60	15,18	0,15	0,3
6	5,0029	0,2	25	60	0,45	0,00	0,01
7	1,0036	0,2	25	60	24,17	1,20	2,42
8	1,0008	3,0	25	60	31,71	1,58	3,18
9	3,002	1,6	25	210	25,12	0,42	0,84
10	3,0001	1,6	25	210	25,26	0,42	0,85
11	5,0027	0,2	25	360	0,01	0,00	0
12	5,0078	0,2	25	360	0,01	0,00	0
13	1,0036	3,0	25	360	38,59	1,92	3,86
14	1,0021	0,2	25	360	24,99	1,25	2,5
15	5,0013	3,0	25	360	22,76	0,23	0,46
16	1,0024	0,2	25	360	23,10	1,15	2,31
17	5,0066	3,0	25	360	24,99	0,25	0,5
18	1,0065	3,0	25	360	40,97	2,04	4,09
19	3,0051	1,6	45	60	19,57	0,33	0,65
20	3,0079	1,6	45	60	19,00	0,32	0,63
21	3,0081	1,6	45	210	29,60	0,49	0,99
22	3,0035	1,6	45	210	29,73	0,49	0,99
23	3,0074	1,6	45	210	29,13	0,48	0,97
24	5,0047	1,6	45	210	21,44	0,21	0,43
25	3,0015	1,6	45	210	44,68	0,74	1,5
26	3,0017	0,2	45	210	0,02	0,00	0
27	3,0025	1,6	45	210	44,95	0,75	1,5
28	1,0015	1,6	45	210	49,21	2,46	4,94
29	3,0083	3,0	45	210	34,68	0,58	1,16
30	3,0046	1,6	45	210	30,39	0,51	1,02
31	1,0079	1,6	45	210	49,73	2,47	4,96
32	3,0023	1,6	45	210	32,05	0,53	1,07
33	3,0065	0,2	45	210	0,05	0,00	0
34	3,0036	1,6	45	210	29,33	0,49	0,98
35	3,0029	1,6	45	210	30,34	0,51	1,01
36	3,0051	1,6	45	210	30,36	0,51	1,01
37	3,0038	1,6	45	210	30,58	0,51	1,02
38	5,0079	1,6	45	210	23,97	0,24	0,48
39	3,0081	1,6	45	210	32,69	0,54	1,09

Çizelge 4.2 (devam) : CCD deneylerinde uygulanan liç koşulları ve MWL'ye göre hesaplanan NTE liç fraksiyonları.

Liç No	Ağırlık (g)	Asit (N)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	∑NTE (ppm)	Birim katı kütlesi başına liç edilen NTE miktarı ($mg.g^{-1}$)	MWL'ye Göre Liç Edilen NTE Fraksiyonu (%)
40	3,0032	1,6	45	210	31,25	0,52	1,05
41	3,0054	3,0	45	210	37,52	0,62	1,25
42	3,004	1,6	45	210	30,40	0,51	1,02
43	3,0058	1,6	45	360	39,26	0,65	3,31
44	3,0051	1,6	45	360	34,20	0,57	3,14
45	5,0017	0,2	65	60	0,01	0,00	0
46	5,0022	3,0	65	60	19,42	0,19	0,39
47	1,0023	0,2	65	60	19,89	0,99	1,99
48	5,0048	0,2	65	60	0,01	0,00	0
49	5,0035	3,0	65	60	19,16	0,19	0,38
50	1,0028	3,0	65	60	48,18	2,40	4,83
51	1,0059	3,0	65	60	47,67	2,37	4,76
52	5,0074	0,2	65	60	3,15	0,03	0,06
53	3,0013	1,6	65	210	33,40	0,56	1,12
54	3,0043	1,6	65	210	33,41	0,56	1,12
55	5,0023	3,0	65	360	23,98	0,24	0,48
56	1,004	3,0	65	360	37,23	1,85	3,72
57	5,0038	0,2	65	360	0,02	0,00	0
58	1,0029	0,2	65	360	18,01	0,90	1,8
59	1,0061	3,0	65	360	36,38	1,81	3,63
60	5,005	0,2	65	360	0,03	0,00	0
61	1,003	0,2	65	360	18,87	0,94	1,89
62	5,0011	3,0	65	360	24,74	0,25	0,5

Liç verimi, S/L oranı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süreyi kapsayan ve CCD protokolüne dayalı doğrusal, karesel (ikinci dereceden) ve ikili etkileşim terimlerini içeren ikinci dereceden bir RSM modeli ile ifade edilmiştir. Modelin istatistiksel anlamlılığı, ANOVA ile değerlendirilmiştir. Çizelge 4.3'te CCD tabanlı model için ANOVA sonuçları sunulmuştur.

Modelin F-değeri 21,95, p-değeri ise 0,00001'den küçük bulunmuş; belirleme katsayısı R^2 ise %86,74 olarak hesaplanmıştır. İkinci dereceden regresyon modeli denklem (4.3)'te verilmiştir:

$$\begin{aligned} y = {} & 1.68 - 2.324S + 1.646C + 0.1262T - 0.00484t + 0.3080S^2 \\ & - 0.443C^2 - 0.001220T^2 + 0.0000205t^2 - 0.0947SC \\ & - 0.00218ST - 0.000018St + 0.00683CT + 0.000417Ct \\ & - 0.0000721Tt \end{aligned} \tag{4.3}$$

Burada y liç verimini, S, katı/sıvı oranını (S/L); C, asit konsantrasyonunu (N); T, sıcaklığı (°C) ve t süreyi ifade etmektedir.

Genel olarak model, F-değeri 21,95 ve p-değeri 0,00001'den küçük olacak şekilde anlamlı bulunmuştur. Ana etkiler arasında yanıtın özellikle S/L oranı tarafından kontrol edildiği görülmüş; S/L oranı için F-değeri 218,41 ve p-değeri 0,00001'den küçük olup oldukça belirgin bir etki sergilemiştir. Asit konsantrasyonu da anlamlı bir faktör olarak tanımlanmış; F-değeri 23,34 ve p-değeri 0,00001 olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık, sıcaklık ve süre için p-değerleri sırasıyla 0,255 ve 0,086 bulunduğundan, bu iki değişkenin doğrusal terimleri istatistiksel olarak anlamlı katkı göstermemiştir.

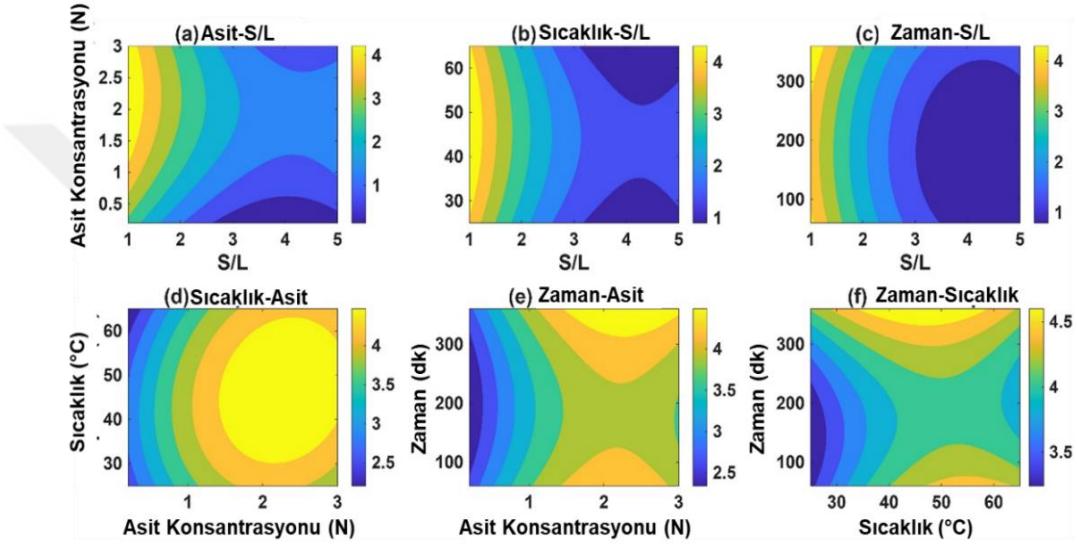
Çizelge 4.3 : KTK liçi optimizasyon çalışmasına ait ANOVA sonuçlarından elde edilen F ve p değerleri.

Kaynak	F-değeri	p-değeri
Model	21,95	<0,00001
Doğrusal terimler	64,54	<0,00001
S/L	218,41	<0,00001
Asit Konsantrasyonu	23,34	0,00001
Sıcaklık	1,33	0,255
Zaman	3,08	0,086
Karesel terimler	8,87	0,00002
S/L*S/L	23,01	0,00002
Asit Konsantrasyonu*Asit Konsantrasyonu	11,42	0,001
Sıcaklık*Sıcaklık	3,61	0,064
Zaman*Zaman	3,24	0,078
İkili etkileşim terimleri	2,67	0,026
S/L*Asit Konsantrasyonu	6,39	0,015
S/L*Sıcaklık	0,69	0,410
S/L*Zaman	0,0	0,960
Asit Konsantrasyonu*Sıcaklık	3,36	0,073
Asit Konsantrasyonu*Zaman	0,71	0,405
Sıcaklık*Zaman	4,30	0,044

Ayrıca karesel terimler, F-değeri 8,87 ve p-değeri 0,00002 ile anlamlı bulunmuştur. Özellikle S/L oranı ve asit konsantrasyonu için ikinci dereceden terimlerin p-değerleri 0,05'in altında iken, sıcaklık^2 ve süre^2 terimlerinin p-değerleri 0,05'in üzerinde kalmıştır (Yaddanapudi, 2016). S/L ve asit konsantrasyonunun kare terimlerinin anlamlı olması, her iki faktördeki artışların belirli bir seviyeye kadar liç verimini artırdığını, ancak bu seviyenin ötesinde etkinin nötrleşebileceğini veya olumsuz hale gelebileceğini göstermektedir. İki yönlü etkileşim terimleri grup olarak F-değeri 2,67 ve p-değeri 0,026 ile anlamlı bulunmuştur.

Etkileşim terimleri bazında yapılan değerlendirmede, S/L oranı ile asit konsantrasyonu arasındaki etkileşim ile sıcaklık ve süre arasındaki etkileşim istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Tüm bu bulgular birlikte ele alındığında, liç performansının esas olarak düşük S/L oranının korunması ve orta düzeyde bir asit konsantrasyonunun seçilmesiyle sağlandığı; sıcaklığın ise daha çok süre ile birlikte değerlendirildiğinde ikincil fakat etkili bir rol oynadığı ortaya konmuştur.

Faktör etkileri, modelin anlamlılığını incelemek amacıyla yanıt yüzeyi kontur grafikleri kullanılarak görselleştirilmiştir (Şekil 4.11).

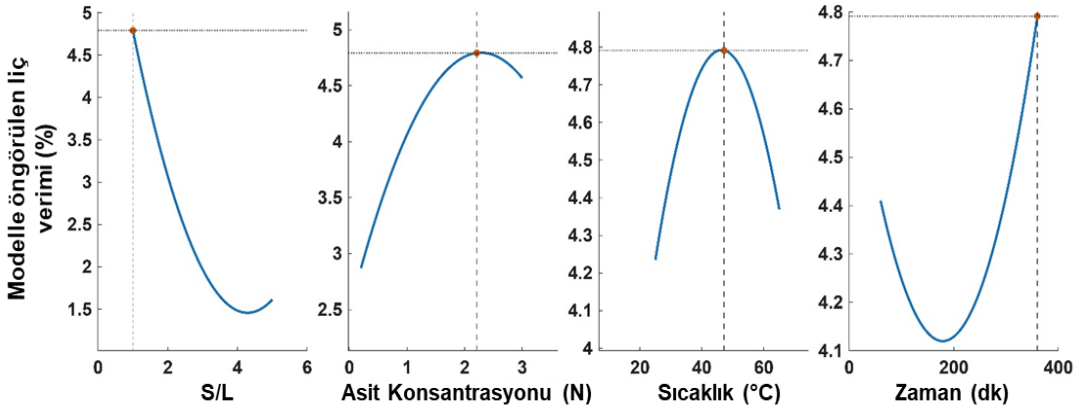


Şekil 4.11 : CCD tabanlı modelden elde edilen tahmini liç verimine (%) ait yanıt yüzeyi kontur diyagramları: (a) asit konsantrasyonu–S/L, (b) sıcaklık–S/L, (c) süre–S/L, (d) sıcaklık–asit konsantrasyonu, (e) süre–asit konsantrasyonu, (f) süre-sıcaklık.

Kontur haritaları, modelin ANOVA bulgularını desteklemiştir. Haritalar, düşük S/L koşullarında liç veriminin arttığını ve asit konsantrasyonunda belirgin bir tepe noktası bulunduğunu göstermiştir. Sıcaklığın tek başına etkisi sınırlı kalmış, ancak temas süresinin uzamasıyla birlikte katkısının belirgin hale geldiği görülmüştür. Benzer şekilde, asit konsantrasyonunun etkisinin de S/L oranına bağlı olduğu gözlenmiştir. Birlikte değerlendirildiğinde, bu sonuçlar liç veriminin en yüksek seviyeye çıkarılabilmesi için S/L oranının düşük tutulması ve asit konsantrasyonunun 2–2,5 N aralığına ayarlanması gerektiğini göstermektedir.

Modelin ANOVA ile anlamlılığının ortaya konmasının ardından yanıt optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve maksimum verimin, S/L = 1,0; asit konsantrasyonu = 2,2 N; sıcaklık = 47 °C ve süre = 360 dakika koşullarında elde edildiği belirlenmiştir. Bu

koşullarda model, MWL'ye göre liç edilen NTE fraksiyonunu temsil eden %4,8'lik bir öngörülen verim ve 0,97'lik bileşik uygunluk değeri üretmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 : Model yanıtının optimizasyonu.

Bu koşullar altındaki liç prosesi sonucunda elde edilen NTE, majör ve diğer element konsantrasyonları Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4 : Model tarafından optimize edilen koşullarda gerçekleştirilen liç işlemi sonrasında liç çözeltisinde elde edilen NTE ve majör element konsantrasyonları.

Elementler	Konsantrasyon (ppm)
Ce	0,25 ± 0,01
Dy	0,03 ± 0,001
Er	0,01 ± 0,001
Eu	0,01 ± 0,001
Gd	0,03 ± 0,001
Ho	0,01 ± 0,001
La	0,15 ± 0,01
Lu	0,002 ± 0,001
Nd	0,11 ± 0,02
Pr	0,03 ± 0,001
Sm	0,03 ± 0,001
Tb	0,01 ± 0,001
Tm	0,002 ± 0,001
Y	0,17 ± 0,001
Yb	0,01 ± 0,001
Al	482,85 ± 88,39
Ca	985,65 ± 29,18
Fe	516,25 ±102,46
K	124,34 ± 3,11
Mg	175 ± 37,19
Th	0,09 ± 0,01
U	0,15 ± 0,02
∑NTE	0,85 ± 0,05
∑Majör	2284,09 ± 78,55

4.4 Kömür Taban Külü Liçinin Seçici Ayırma Çalışmalarının Sonuçları

Kömür taban külünden elde edilen liç ph ayarından sonra MF membranından filtre edildikten sonra liçler ile FSDSM ve HFDSM kullanılarak seçici ayırma çalışmaları yürütülmüştür.

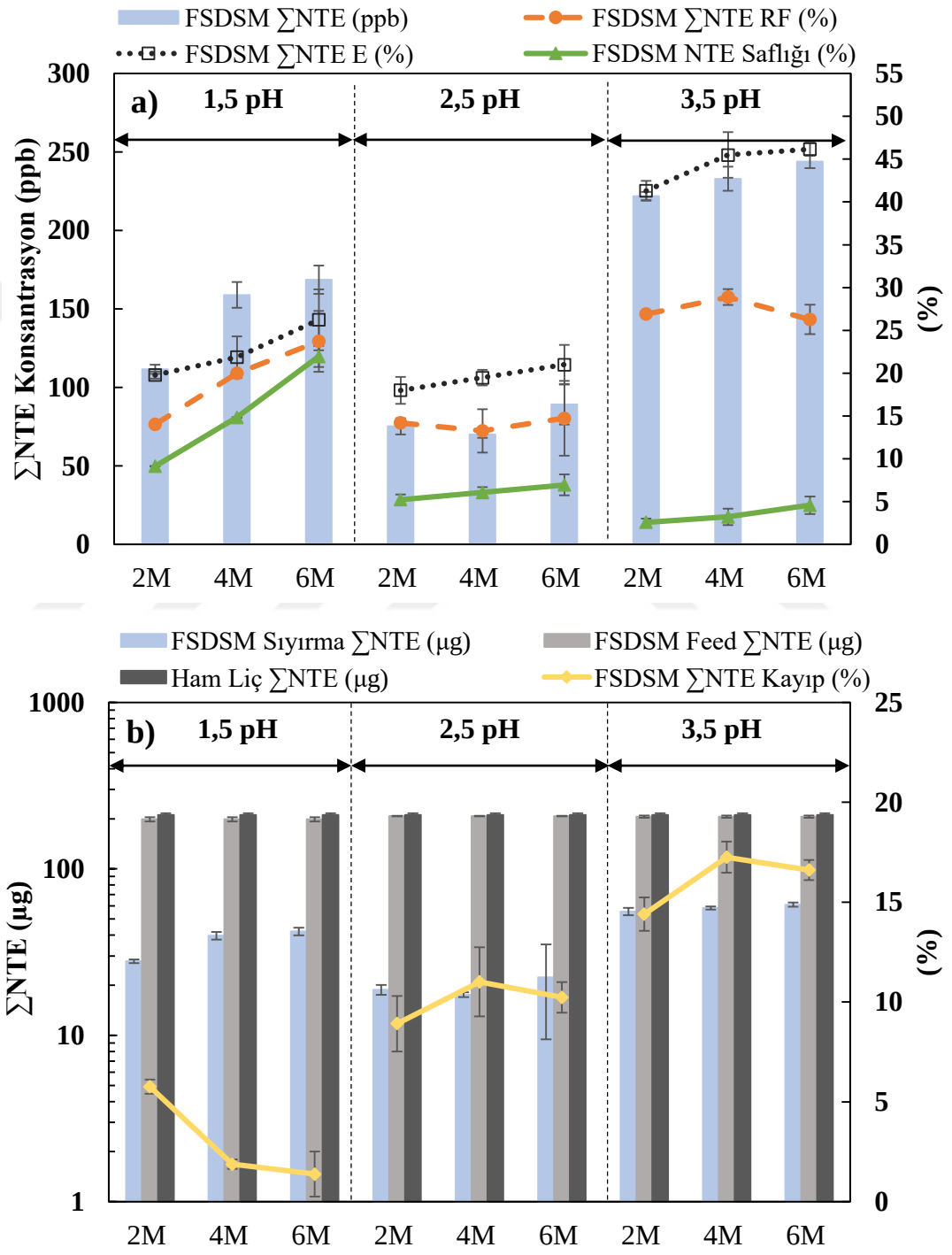
4.4.1 FSDSM ile yürütülen çalışmalarının sonuçları

Liç prosesinin ardından, seçici ayırma prosesinde kullanılmak üzere liç çözeltilerinin pH'ları 1,5, 2,5 ve 3,5 olarak ayarlanmış ve bu çözeltiler MF membran kullanılarak filtre edilmiştir. MF süzüntüleri, DSM besleme çözeltisi olarak kullanılırken, sıyırma fazı olarak 2 M, 4 M ve 6 M HNO_3 çözeltileri uygulanmıştır. Şekil 4.13.a'da, sıyırma fazına aktarılan toplam NTE konsantrasyonu, ekstraksiyonun gerçekleşme durumunu ifade eden E, NTE'nin sıyırma fazına geçen kısmını gösteren RF ve sıyırma fazındaki NTE saflığı birlikte sunulmuştur. pH 1,5'te, sıyırma fazındaki toplam NTE konsantrasyonu, sırasıyla 2, 4 ve 6 M HNO_3 için yaklaşık 112, 160 ve 170 ppb olarak ölçülmüş ve HNO_3 konsantrasyonu arttıkça saflığın %9'dan %22'ye yükseldiği gözlenmiştir. pH 1,5'te E ve RF'nin benzer eğilimler sergilemesi, D2EHPA'ya bağlanan NTE'nin büyük oranda sıyırma fazına aktarılabildiğini göstermiştir. Bu durum, düşük besleme pH değerinin, majör iyonların ekstraksiyonunu baskılamasına bağlanmıştır (X. Cao vd., 2020). Böylece, organik fazdaki D2EHPA-majör yükü en aza indirilmiş ve NTE'nin membran boyunca sıyırma fazına taşınımı kolaylaştırılmıştır. Ayrıca, sıyırma fazı asitliğinin 2 M'den 6 M'ye çıkarılmasıyla, artan asitliğe paralel olarak RF ve saflık değerlerinin de yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum, daha yüksek H^+ konsantrasyonlarında D2EHPA-NTE kompleksinin ayrışmasının hızlanmasına ve D2EHPA'nın yeniden kullanılabilir hale gelmesine bağlanmıştır (Albaraka, 2019; Xie vd., 2014). Sıyırma fazı arayüzünde D2EHPA-NTE bağı, bu protonlanma nedeniyle hızla ayrışmakta ve NTE, membran arayüzünden sıyırma fazına kolaylıkla geçebilmektedir (Parhi, 2013). Bu davranış, Şekil 4.13.b'de sunulan kütle dengesi ile de doğrulanmıştır. pH 1,5'te, sıyırma fazı asitliği arttıkça NTE kütle kaybı yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak, artan asitlikle birlikte NTE birikiminin membran yüzeyinde azaldığı ifade edilmiştir. Kayıp, 2 M HNO_3 için yaklaşık %5,8 iken, 4 M ve 6 M'de sırasıyla %1,9 ve %1,4 olarak gözlenmiştir.

pH 2,5'te sıyırma fazına aktarılan toplam NTE konsantrasyonu ve RF, pH 1,5'e kıyasla daha düşük kalmıştır. Bu durum, majör iyonların daha fazla ekstrakte olması nedeniyle D2EHPA–majör yükünün artması, serbest taşıyıcı sayısının azalması ve organik fazın viskozitesinin yükselmesi ile açıklanmıştır (Pereira vd., 2007; Rodríguez Varela vd., 2025). Proseste, öncelikle besleme arayüzündeki pH değerinin 1,5'in üzerine çıkarılması majör iyon ekstraksiyonunu artırmış ve organik faz daha fazla D2EHPA–majör kompleksi ile yüklenmiştir. Buna ek olarak, membran içindeki yüklenme arttıkça metallerle kompleks oluşturabilecek serbest D2EHPA miktarı azalmış ve buna bağlı olarak difüzyon yavaşlamıştır. Ayrıca, membran-sıyırma fazı arayüzündeki yüklü kompleks, metal iyonunu sıyırma fazında serbest bırakması gerekirken, artan yük ve sınırlı serbest taşıyıcı koşullarında, sıyırma prosesi hız belirleyici basamak haline gelerek NTE'nin bir kısmı organik fazda tutulmuştur. Dolayısıyla, E artma eğilimi gösterirken RF aynı oranda artmamış ve sıyırma fazında ölçülen NTE miktarı pH 1,5'e kıyasla düşük kalmıştır. Sıyırma fazı asitliğinin 2 M'den 6 M'ye çıkarılması, oluşan komplekslerin ayrışmasını hızlandırarak seçiciliği artırmış, ancak taşıyıcı yüklenmesi ve majör iyon rekabeti devam ettiği için RF, pH 1,5 seviyesine ulaşmamıştır (León vd., 2020; Middleton vd., 2024).

Bu gözlemler, Şekil 4.13.b'de sunulan kütle dengesi eğilimleriyle de desteklenmektedir. Düşük sıyırma fazı asitliğinde, organik fazda birikim ve kayıplar artarken, daha yüksek asitlikte komplekslerin ayrışması hızlanmış ve kayıplar azalmıştır. Bununla birlikte, yüklenme devam ettiği için seçicilik ve RF sınırlı kalmıştır. pH 3,5'te gözlenen proses davranışı, ekstraksiyon ile taşıyıcı yüklenmesi ve geri ekstraksiyon kinetiği arasındaki etkileşimle açıklanmıştır. Besleme pH değerinin artırılmasının, besleme–membran arayüzünde hem NTE^{3+} hem de Fe^{3+} ve Al^{3+} gibi majör iyonlar için ekstraksiyonu artırdığı ve belirgin bir ekstraksiyon rekabeti oluşturduğu görülmüştür. Bu durum, D2EHPA–metal kompleksleriyle organik fazın daha fazla yüklenmesine yol açmıştır. Ayrıca pH 3,5 şartlarında, membran içerisinde metallerle bağ yapabilecek serbest taşıyıcıların miktarı artan ekstraksiyon rekabeti nedeniyle azalmış, buna bağlı olarak difüzyon yavaşlamıştır. Membran–sıyırma arayüzünde ise sıyırma fazı asitliğinin 2 M'den 6 M HNO_3'e yükseltilmesiyle geri ekstraksiyon hızlanmıştır. Ancak arayüzde NTE ve majörler arasındaki ekstraksiyon rekabeti ve kompleks transferindeki viskozite kaynaklı yavaşlama devam etmiş ve sıyırma fazına taşınan NTE miktarını sınırlamıştır. Sonuç olarak, E yüksek seviyede

tutulabilmiş olsa da RF bu ekstraksiyon düzeyinde artamamıştır. Sıyırma fazına giren majör sayısındaki artış nedeniyle, bu fazdaki NTE fraksiyonu majörlere kıyasla düşük kalmış ve bu durum daha düşük saflık değerleriyle sonuçlanmıştır. Kütle dengesi analizi, organik fazda komplekslerin birikimi nedeniyle diğer pH seviyelerine kıyasla daha yüksek kayıplar ortaya çıktığını göstermiştir.

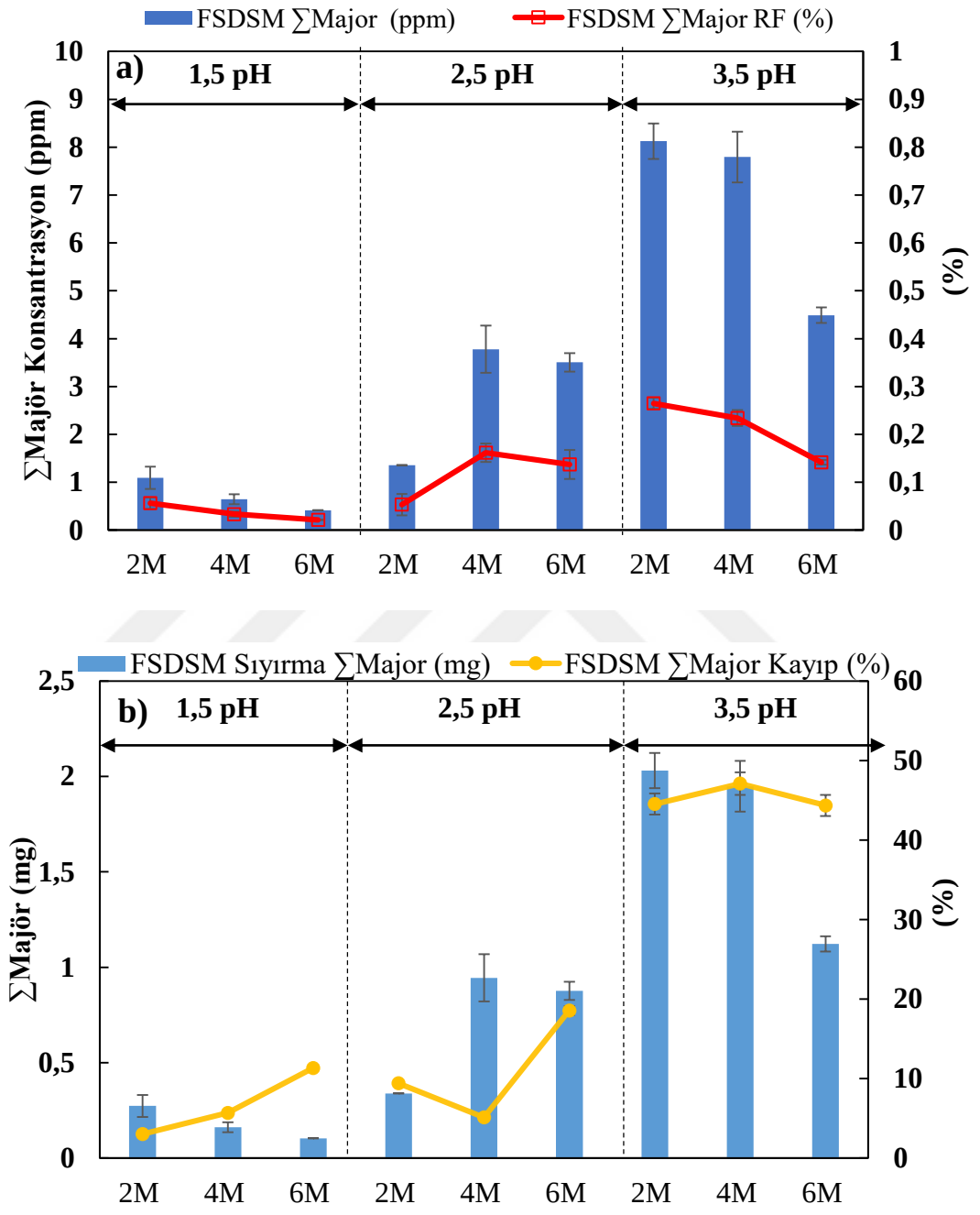


Şekil 4.13 : FSDSM prosesi sonucunda sıyırma fazında elde edilen optimizasyon sonuçları: a) toplam NTE konsantrasyonu, E, RF ve saflık değerleri, b) toplam NTE'ye ait kütle dengesi.

DSM prosesi kapsamındaki majör iyon konsantrasyonları ve RF değerleri Şekil 4.14.a'da sunulmuş, sıyırma fazındaki majör kütlesi ve kütle esaslı hesaplamadan elde edilen prosese bağlı majör kayıpları Şekil 4.14.b'de gösterilmiştir. pH 1,5'te, sıyırma fazında ölçülen toplam majör konsantrasyonu ve RF, 2, 4 ve 6 M HNO_3 için en düşük seviyede kalmıştır. Bu konsantrasyonlar sırasıyla yaklaşık 1,0, 0,6 ve 0,4 ppm, RF değerleri ise yaklaşık %0,06, %0,03 ve %0,02 olarak belirlenmiştir. Buna karşın, E oranları sırasıyla %7,6, %5,7 ve %24,9 düzeyindedir. Bu sonuçlar, düşük besleme pH değerinin D2EHPA'nın NTE lehine seçiciliğini koruduğunu ve majörlerin ekstraksiyona katılım eğilimini bastırdığını göstermiştir. pH 2,5'te, sıyırma fazındaki toplam majör konsantrasyonu sırasıyla yaklaşık 1,0; 3,8 ve 3,5 ppm'e yükselirken, RF değerleri pH 1,5'e kıyasla belirgin bir artış göstermiş ve E oranları sırasıyla %28,7; %29,0 ve %25,4 olarak hesaplanmıştır. Bu artış, pH yükseldikçe majörlerin D2EHPA ile kompleks oluşturma rekabetini artırdığını göstermiştir (Ghebghoub vd., 2025).

pH 3,5'te, 2, 4 ve 6 M sıyırma fazlarında E oranları sırasıyla %44,8; %47,3 ve %44,5 olarak elde edilmiş ve artışın daha keskin olduğu gözlenmiştir. Bu koşullarda, sıyırma fazındaki toplam majör konsantrasyonu yaklaşık 8 ppm seviyesine çıkmış ve bu durum, NTE saflığındaki belirgin azalmayı da doğrulamıştır. Majör iyonların RF değerleri düşük olmasına rağmen, liç matriksindeki ve dolayısıyla DSM beslemesindeki majör konsantrasyonlarının NTE'ye kıyasla daha yüksek olması, saflığı önemli ölçüde etkilemiştir. Ayrıca, HNO_3 konsantrasyonunun 4 M'den 6 M'ye çıkarılmasıyla sıyırma fazındaki toplam majör konsantrasyonu ve RF'de gözlenen azalma, membran-sıyırma fazı arayüzünde komplekslerin ayrışmasının hızlanması ve ekstrakte türlerle birlikte bir taşınım döngüsü oluşturma eğilimiyle uyumlu bulunmuştur (Biswas ve Begum, 2001). D2EHPA ile yüksek dağılım katsayısına sahip olan NTE, geri ekstraksiyonda D2EHPA'nın her rejenerasyonunda majörlere göre daha hızlı bağlanmıştır (Merroune vd., 2022; Suyanti ve Amiliana, 2020). Böylece, yüksek sıyırma asitliği altında organik fazdaki majör konsantrasyonları azalmış ve bu durum 6 M'de majör RF değerini 4 M'ye kıyasla düşürmüştür. Bu bulgu, Şekil 4.14.b'de sunulan kütle dengesi sonuçlarında 6 M'de majör kayıplarındaki artışı da doğrulamıştır. Ayrıca, pH ile birlikte majör kaybındaki artış, taşıyıcının organik fazda daha fazla metal ile yüklenmesi ve buna bağlı kütle transfer güçlükleriyle açıklanmıştır. Bu nedenle, taşınım sonunda sıyırma fazına geçemeyen metal miktarı artmıştır. pH 3,5'te, diğer pH seviyelerinden farklı olarak, 2, 4 ve 6 M HNO_3

koşullarında kayıpların birbirine yakın seyretmesi, prosesin artık asitlikten ziyade organik faz içindeki yavaş taşınım ve taşıyıcının yeniden kullanılabilme hızı tarafından belirlendiğini göstermiştir.



Şekil 4.14 : FSDSM prosesi sonucunda sıyırma fazında elde edilen optimizasyon sonuçları: a) toplam majör konsantrasyonu ve RF, b) toplam majöre ait kütle dengesi.

Sonuç olarak, NTE taşınımı, E, RF, saflık ve majör iyonların ekstraksiyonu birlikte değerlendirildiğinde, pH 1,5 ve 4 M HNO_3 koşullarında işletmenin optimum olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında, yüksek NTE geri kazanımı ve daha yüksek NTE

saflığı elde edilirken, majör iyonların RF değerleri minimum düzeyde kalmış ve NTE kütle kayıpları 6 M ile karşılaştırılabilir seviyede olmuştur. Ayrıca, pH 1,5'te 4 M HNO_3 kullanımı, verim ve seçiciliği maksimize ederken kimyasal yükü en aza indirmesi nedeniyle dengeli bir işletme noktası olarak uygun görülmüştür.

4.4.2 HFDSM ile yürütülen çalışmalarının sonuçları

pH 1,5'e ayarlanan ve MF membranlarla ön arıtmaya tabi tutulan KTK liç çözeltisi, HFDSM sisteminde besleme fazı olarak kullanılmıştır. FSDSM ile yürütülen optimizasyon çalışmasında belirlenen koşullarda, organik faz HF membran kontaktöründen geçirilerek membran gözenekleri organik faz ile doldurulmuştur. Daha sonra besleme fazı, membran fiberlerinin içinden 200 $mL \cdot dak^{-1}$ debide sisteme verilmiş, sıyırma fazı ise aynı debide modülden geçirilmiş ve DSM prosesi toplam 3 saat süreyle işletilmiştir. İşletme süresince her iki fazdan da 15, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda numune alınmıştır. NTE ve majör iyon konsantrasyonları ICP-MS ve ICP-OES analizleri ile belirlenmiştir. Zamana bağlı toplam NTE konsantrasyonu ile birlikte saflık, E ve RF değerleri Şekil 4.15'te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, sıyırma fazına aktarılan toplam NTE konsantrasyonu 15, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda sırasıyla yaklaşık 158, 208, 281, 372 ve 376 ppb seviyelerine ulaşmış ve RF değerleri yaklaşık %22, %28,7, %41, %52,7 ve %53 olarak hesaplanmıştır. Aynı sürelerde, E değerleri ise yaklaşık %39, %43, %52, %59 ve %60 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.15.a). RF ve E değerlerinin birbirine yakın eğilimler sergilemesi, D2EHPA-NTE komplekslerinin büyük oranda sıyırma arayüzünde etkin şekilde ayrıştığını, NTE'nin sıyırma fazına geçtiğini ve taşıyıcının sıyırma fazındaki H^+ iyonları ile yeniden bağ yaparak ekstraksiyon döngüsünde tekrar kullanılabildiğini göstermiştir. Bu davranış, membran fazındaki NTE kayıplarının sınırlı kaldığını ve taşıyıcının yeniden kullanılabilir hale geldiğini göstermektedir.

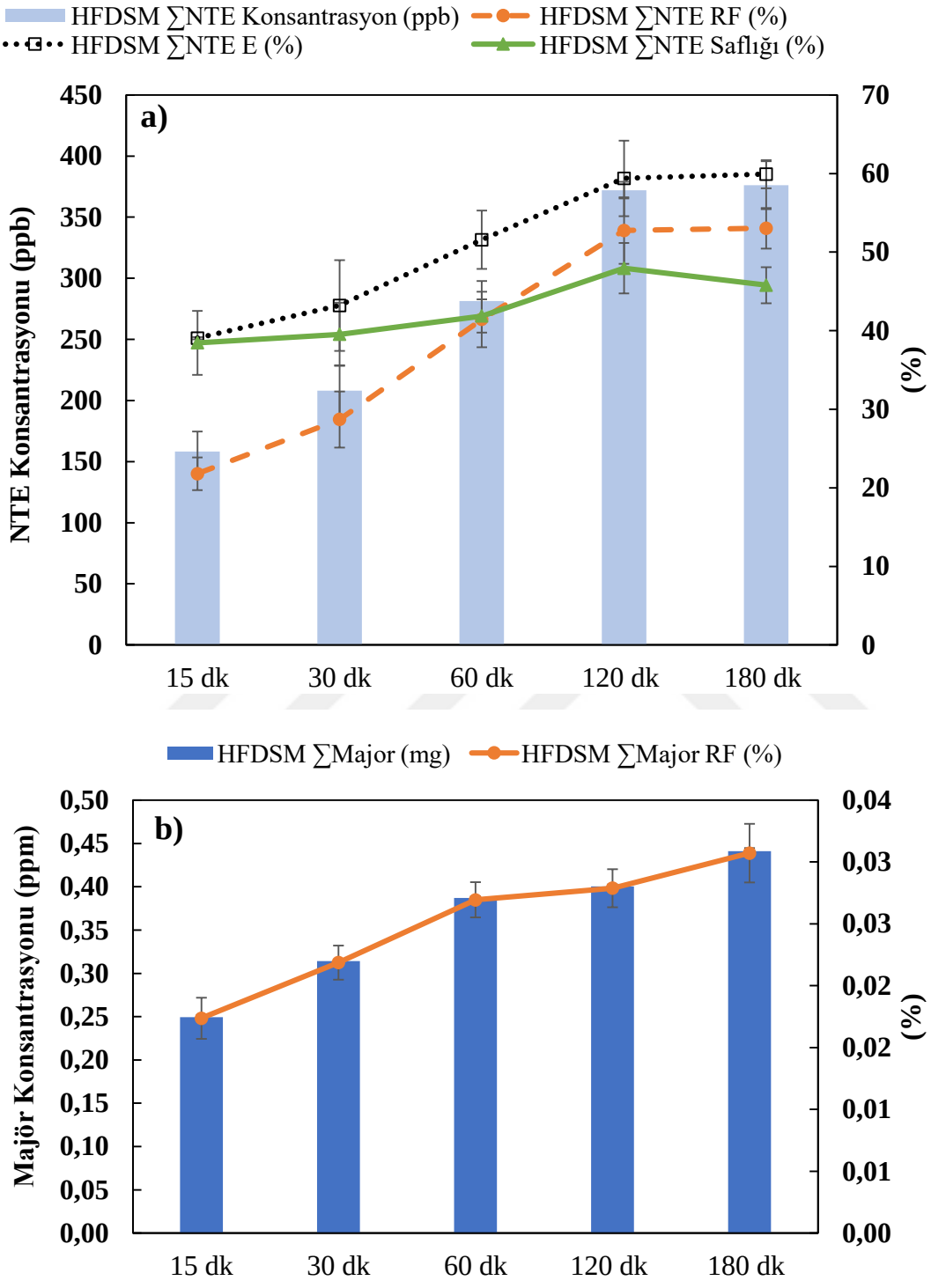
HFDSM kontaktöründe 15. dakikada elde edilen yaklaşık %22'lik RF değeri, aynı işletme koşullarında FSDSM konfigürasyonunda 3 saatlik çalışma sonunda sağlanan yaklaşık %20'lik RF ile karşılaştırılabilir bulunmuştur. HFDSM'de daha yüksek geri kazanıma ek olarak, sıyırma fazındaki NTE saflığının da zamanla iyileştiği görülmüştür. Sıyırma fazındaki NTE saflığı 15, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda sırasıyla %38,5, %39,5, %41,9, %48,7 ve %46 olarak hesaplanmıştır. FSDSM konfigürasyonunda pH 1,5 ve 4 M HNO_3 koşullarında 3 saatlik işletme sonunda elde

edilen NTE saflığı yalnızca yaklaşık %15 düzeyinde kalırken, HFDSM kontaktöründe 15. dakikada yaklaşık %39, 180. dakikada ise yaklaşık %46'lık saflık değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuç, aynı işletme koşullarında HFDSM'de NTE saflığının FSDSM'ye kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Karşılaştırma, HF kontaktörde sağlanan çok daha geniş membran alanı sayesinde, FSDSM'ye göre çok daha kısa temas süresinde benzer NTE geri kazanım düzeylerine ulaşılabildiğini ortaya koymuştur. Literatür incelendiğinde, Ni'am ve diğ. (2020) geri kazanımı sıyırma fazında biriken metal kütlesinin başlangıç besleme metal kütlesine oranı olarak tanımlayarak atık mıknatıs liç çözeltisinde NTE geri kazanımı için solvent ekstraksiyon sonrası HFSDM uygulamıştır. Solvent ekstraksiyon adımında 1 M D2EHPA ve pH 2 koşullarını, sıyırma fazında ise 2 M HNO_3 kullanımını uygun bulmuş ve HFSDM işletiminde taşınımın özellikle 90. dakikada belirginleştiği ve bu sürede Nd, Dy ve Pr için geri kazanım değerlerinin sırasıyla yaklaşık %63, %15 ve %56 olarak elde edildiği bildirilmiştir (Ni'am vd., 2020). Bu bulgular, HF kontaktörlerin birim hacim başına sağladığı yüksek membran alanı sayesinde kütle transferini hızlandırarak taşınımı güçlendirebildiğini ve çok bileşenli liç çözeltilerinden NTE geri kazanımında HF tabanlı SLM yaklaşımlarının uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, literatürde farklı metal sistemleri ve işletme koşullarında yürütülen çalışmalarda da HF kontaktörlerin yüksek özgül yüzey alanına bağlı olarak taşınım hızlarını artırdığı ve proses performansını iyileştirdiği raporlanmıştır (Ramakul vd., 2009; Wannachod vd., 2014).

Bununla birlikte, işletme süresi arttıkça RF değerinin sürekli olarak yükselmesi ve 120. dakikadan sonra %50'nin üzerine çıkması, HFDSM sisteminde NTE geri kazanımının FSDSM'ye kıyasla yaklaşık 2,5 kat iyileştiğini göstermiştir. Bu sonuç, NTE taşınımının yalnızca D2EHPA kapasitesi ile sınırlanmadığını, aynı zamanda kütle transferi için kullanılabilir membran alanı tarafından da güçlü bir şekilde belirlendiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, 180. dakikada E değerinin artmaya devam etmesine karşın RF'nin yaklaşık aynı seviyede kalması ise sistemin dengeye yaklaştığını ve bu noktadan sonra D2EHPA kapasitesi ile membran içindeki içsel kütle transfer dirençlerinin baskın hale geldiğini göstermektedir.

Zamana bağlı majör iyon taşınımı incelendiğinde, sıyırma fazındaki toplam majör konsantrasyonunun 15, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda sırasıyla yaklaşık 0,25, 0,31,

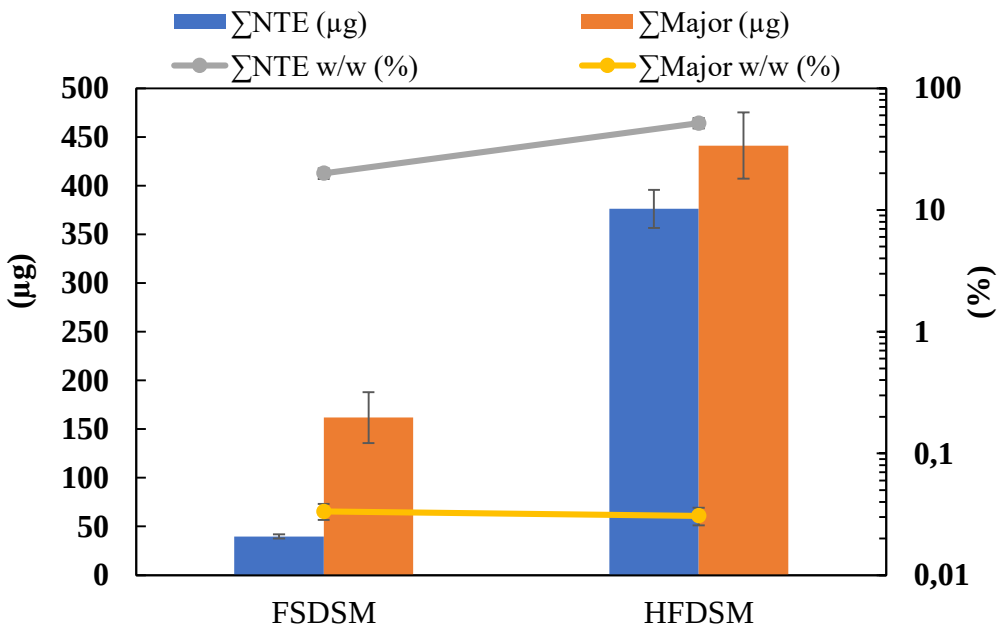
0,39, 0,40 ve 0,44 ppm olarak ölçüldüğü ve RF değerlerinin yaklaşık %0,02–0,03 aralığında seyrettiği görülmüştür (Şekil 4.15.b).



Şekil 4.15 : Optimize koşullarda HF kontaktöründe DSM işletimi sonuçları: a) ∑NTE, b) ∑Majör.

İlk 60 dakika boyunca hem konsantrasyonda hem de RF değerlerinde bir artış gözlenmiş ancak 60. dakikadan sonra RF değerleri yaklaşık %0,03 seviyesinde

kalmıştır. RF değerlerinin tüm işletme süresince %0,03 civarında kalması, HFDSM kontaktöründe majör iyon taşınımının NTE'ye kıyasla oldukça sınırlı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, RF değerlerinin düşük olması, pH 1,5 koşullarında D2EHPA'nın NTE lehine seçiciliğinin korunduğunu ve HFDSM konfigürasyonunda majör iyonların yalnızca sınırlı ölçüde birlikte ekstrakte edildiğini göstermiştir. Sıyırma fazında ölçülen majör iyon konsantrasyonlarının NTE'den yüksek olmasının, KTK liç çözeltisinde başlangıç majör iyon konsantrasyonlarının NTE'ye göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilmektedir. DSM işletme süresi esas alınarak FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarının toplam metal taşınımı üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, sıyırma fazına aktarılan toplam NTE kütlesinin FSDSM'de yaklaşık 40 µg iken HFDSM'de yaklaşık 376 µg seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Majör iyonlar için bu değerler FSDSM'de yaklaşık 162 µg, HFDSM'de ise yaklaşık 441 µg olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.16). Buna göre, HFDSM kontaktöründe sıyırma fazına taşınan NTE kütlesi FSDSM'e göre yaklaşık 9 kat daha yüksek olurken, majör iyon kütlesindeki artış yaklaşık 2,7 kat ile sınırlı kalmıştır. Bu sonuç, HF kontaktörün sağladığı yüksek membran alanının D2EHPA-NTE komplekslerinin taşınımını ve bu komplekslerin sıyırma fazına transferini, rekabetçi etki gösterse dahi, majör iyonlara kıyasla çok daha etkin bir şekilde artırdığını göstermiştir.



Şekil 4.16 : FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarının karşılaştırılması.

Sıyırma fazındaki kütle fraksiyonları incelendiğinde, FSDSM konfigürasyonunda başlangıçtaki toplam NTE kütlesinin yaklaşık %20'sinin sıyırma fazına aktarılabildiği,

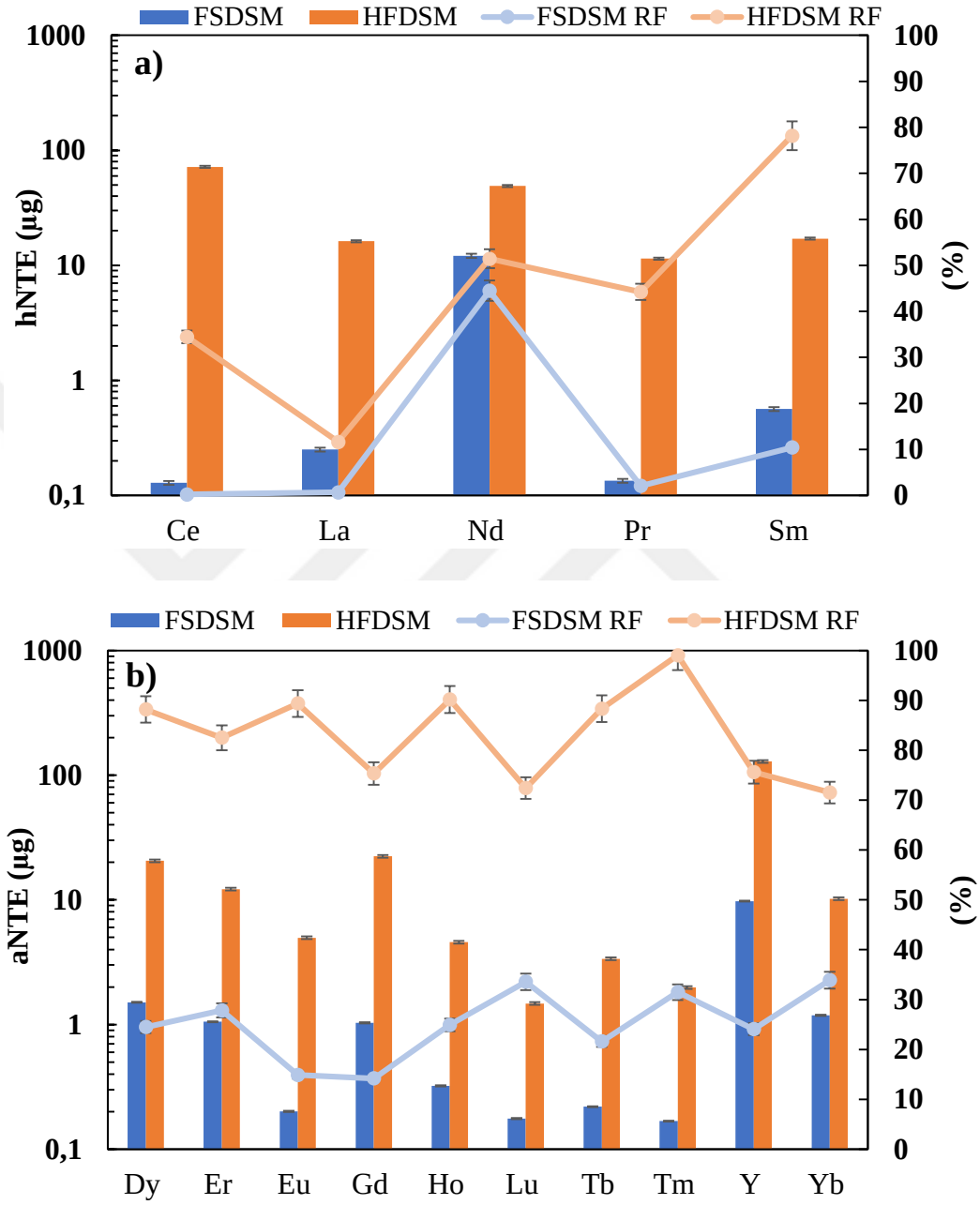
HFDSM'de ise bu fraksiyonun yaklaşık %52'ye yükseldiği belirlenmiştir. Buna karşılık, majör iyonlar için geri kazanım oranlarının her iki konfigürasyonda da yaklaşık %0,03 seviyesinde kaldığı görülmüştür. Dolayısıyla, HFDSM kontaktörü sıyırma fazına taşınan toplam majör kütlesini artırsa da, bu iyonlar için kütle bazında düşük bir geri kazanım düzeyi korunmuştur. Öte yandan, hem yüksek membran yüzey alanının sağladığı avantaj hem de D2EHPA'nın NTE lehine seçici davranışı sayesinde, sıyırma fazındaki NTE'nin mutlak kütlesi belirgin biçimde artmıştır. Bu bulgular, FSDSM konfigürasyonuna kıyasla HFDSM konfigürasyonunun D2EHPA'nın NTE'ye yönelik seçiciliğini daha etkin kullandığını ve NTE odaklı geri kazanımı güçlendirerek prosesin genel ayırma performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymuştur.

Sonuçlar hNTE ve aNTE açısından değerlendirilip karşılaştırma yapıldığında, HFDSM konfigürasyonunun her iki fraksiyonda da sıyırma fazına taşınan NTE miktarını belirgin biçimde artırdığı görülmektedir (Şekil 4.17). FSDSM'de, hNTE grubu için sıyırma fazına geçen miktarlar genel olarak düşük düzeyde kalmış ve dağılım büyük ölçüde Nd'nin baskınlığı ile şekillenmiştir. Literatürde Wannachod ve diğ. (2014), Nd ayrımında besleme çözeltisinin 4,5 pH değerinde ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun 4M HNO_3 olduğu koşullarda HFSDM yaklaşımının seçiciliği artırabildiğini ortaya koymuştur (Wannachod vd., 2014).

FSDSM'de sıyırma fazındaki Nd miktarı yaklaşık 12,12 µg iken Ce, La ve Pr gibi elementler yaklaşık 0,3 µg değerinin altında seyrederken, Sm ise yaklaşık 0,56 µg düzeyinde kalmıştır. Aynı elementler için HFDSM'de sıyırma fazına taşınım belirgin biçimde artmıştır. Ce'nin yaklaşık 71,83 µg, Nd'nin yaklaşık 49,02 µg, Sm'nin yaklaşık 17,09 µg, La'nın yaklaşık 16,22 µg ve Pr'nin yaklaşık 11,45 µg seviyelerine ulaştığı izlenmiştir. RF açısından değerlendirildiğinde, hNTE için FSDSM'de Ce ve La gibi elementlerde RF değerleri düşük seyrederek Ce için yaklaşık %0,23 ve La için yaklaşık %0,68 değerleri elde edilirken, Nd için RF yaklaşık %44,49, Pr için yaklaşık %2,11 ve Sm için yaklaşık %10,46 olarak belirlenmiştir. HFDSM'de ise hNTE RF değerleri genel olarak yükselmiş ve Ce için yaklaşık %34,48, La için yaklaşık %11,65, Nd için yaklaşık %51,43, Pr için yaklaşık %44,24 ve Sm için yaklaşık %78,18 düzeylerine çıkmıştır (Şekil 4.17.a).

Bununla birlikte, aNTE grubunda HFDSM'nin etkisi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. FSDSM'de aNTE elementlerinin sıyırma fazına taşınan miktarları sınırlı

kalırken, HFDSM'de tüm aNTE elementlerinde artış gözlenmiştir. Özellikle Y için FSDSM'de sıyırma fazındaki miktar yaklaşık 9,76 µg iken HFDSM'de yaklaşık 128,94 µg seviyesine yükselmiştir.



Şekil 4.17 : FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarında hNTE ve aNTE'nin sıyırma fazına taşınan miktarı ve RF değerlerinin karşılaştırılması: a) hNTE, b) aNTE.

Benzer biçimde Dy ve Gd için FSDSM'de sırasıyla yaklaşık 1,51 µg ve 1,03 µg değerleri görülürken HFDSM'de yaklaşık 20,54 µg ve 22,37 µg seviyelerine çıkmış, Er, Eu ve Ho gibi elementlerde de sıyırma fazına taşınan miktarlar belirgin şekilde artmıştır. RF değerleri bakımından FSDSM'de aNTE elementleri çoğunlukla orta

düzeylerde kalmış ve yaklaşık %14 ile %34 arasında değişmiştir. Buna karşılık HFDSM'de aNTE için RF değerleri belirgin biçimde yükselmiş ve Dy için yaklaşık %88,16, Er için yaklaşık %82,49, Eu için yaklaşık %89,35, Ho için yaklaşık %90,16, Tb için yaklaşık %88,33 ve Tm için yaklaşık %99,03 değerlerine ulaşmıştır (Şekil 4.17.b). Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, HF kontaktörün sağladığı geniş membran alanının kütle transferini hızlandırdığı ve D2EHPA'nın NTE lehine seçiciliğiyle birleştiğinde taşınımın özellikle aNTE fraksiyonunda daha yüksek geri kazanım faktörleriyle sonuçlanacak biçimde arttığı görülmektedir. Bununla birlikte KTK liç çözeltisinin başlangıç bileşimiyle uyumlu olarak, her iki konfigürasyonda da sıyırma fazındaki NTE profili hNTE ağırlıklı bir dağılım sergilemiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, KYA ve KTK, membran prosesler kullanılarak NTE geri kazanımı için değerlendirilmiştir. Çalışma, KYA liçi için membran prosesleri ile konsantrasyon ve D2EHPA taşıyıcılı DSM sistemi ile seçici ayırma adımlarını içerirken KTK için ise liç koşullarının RSM–CCD ile optimizasyonunu ve optimize edilen liç çözeltilerinden FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarında NTE'nin seçici ayrımının karşılaştırmalı değerlendirilmesini kapsamaktadır. Elde edilen bulgular, bu iki ikincil kaynaktan NTE geri kazanımının membran prosesleri ile gerçekleştirilebildiğini ve NTE odaklı proses tasarımında hem konfigürasyonun hem de işletme parametrelerinin birlikte ele alınmasının kritik olduğunu ortaya koymuştur. Deneysel sonuçlar incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- KYA liçinde NF ile yapılan konsantrasyon çalışmalarında, pH 1,5 ve %50 RR koşulunun hem akı hem de NTE konsantrasyonu açısından optimum koşul olduğu ve NTE kayıplarını minimumda tuttuğu belirlenmiştir. NF sonuçları, düşük pH - düşük RR koşullarının NTE odaklı konsantrasyonu desteklediğini ancak yüksek pH - yüksek RR koşullarında ise majör iyon birikimi ve inorganik kirlenmenin baskın hale geldiğini göstermiştir.
- KYA liçi için D2EHPA taşıyıcılı doğrudan DSM prosesinde, pH 1,5 ve 4 M HNO_3 koşullarında NTE geri kazanım oranı, saflık, NTE ve majör iyon konsantrasyonları ile kütle dengesi birlikte değerlendirildiğinde sistem için optimum işletme koşullarına ulaşıldığı belirlenmiştir.
- Sıralı NF+DSM konfigürasyonunda, NF adımı NTE ile birlikte majör iyonların konsantrasyonunu da artırmış ve DSM aşamasında rekabetçi taşınımı güçlendirmiştir. Bunun sonucunda, doğrudan DSM'ye kıyasla NF+DSM konfigürasyonunda NTE konsantrasyonu, RF ve saflık değerlerinde düşüşler izlenmiştir. Bu bulgu, NF+DSM sisteminde besleme pH değeri, RR, ekstraktant konsantrasyonu ve sıyırma asitliğinin birlikte optimize edildiği bütünleşik bir tasarım yaklaşımına ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

- MWL sonuçları, KTK'nin yaklaşık 105 ppm toplam NTE içeriğiyle dikkate değer bir ikincil kaynak olduğunu ve kül matrisinde hNTE'nin aNTE'ye göre daha baskın olduğunu ortaya koymuştur.
- KTK liçi için uygulanan CCD–RSM modeli, liç veriminin ağırlıklı olarak S/L oranı ve asit konsantrasyonu tarafından kontrol edildiğini, sıcaklık ve sürenin ise ikincil düzeyde etkili faktörler olduğunu göstermiştir Model optimizasyonunun sonucunda S/L = 1, asit konsantrasyonu = 2,2 N, sıcaklık = 47 °C ve süre = 360 dakika koşulları elde edilmiştir.
- KTK liçi için D2EHPA taşıyıcılı FSDSM prosesinde, besleme pH değerinin 1,5 olduğu ve sıyırma fazı olarak 4 M HNO_3 kullanıldığı işletme koşulu, NTE geri kazanım oranı, saflık, NTE ve majör iyon konsantrasyonları ile kütle dengesi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde optimum işletme şartı olarak belirlenmiştir.
- FSDSM için optimum olarak belirlenen besleme pH değerinin 1,5 ve 4 M HNO_3'ün sıyırma fazı olarak kullanıldığı işletme koşulları, membran yüzey alanı artışıyla kütle transferinin iyileşeceği öngörülerek HFDSM konfigürasyonunda da uygulanmıştır. Böylece düz plaka ve içi boşluklu fiber membran konfigürasyonlarının NTE geri kazanımı açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi mümkün olmuştur.
- HFDSM sisteminde, 3 saatlik işletme sonunda NTE geri kazanım oranı yaklaşık %53'e, sıyırma fazındaki NTE saflığı ise yaklaşık %46 seviyesine ulaşmıştır. Buna karşılık, majör iyonlar için RF değerlerinin yaklaşık %0,03 düzeyinde kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, işletme şartlarında, HFDSM kontaktöründe D2EHPA'nın NTE lehine seçiciliğinin korunduğunu ve majör iyonların yalnızca sınırlı ölçüde taşındığını göstermiştir.
- FSDSM ve HFDSM konfigürasyonlarının sıyırma fazına taşınan metal kütlesi bazında karşılaştırılmasında, sıyırma fazına taşınan toplam NTE kütlesinin HFDSM kontaktöründe FSDSM'e kıyasla yaklaşık 9 kat arttığı, majör iyon kütlesinin ise yalnızca yaklaşık 2,7 kat yükseldiği görülmüştür. Bu bulgular, HF membran kontaktörünün sağladığı yüksek membran yüzey alanının D2EHPA-NTE komplekslerinin taşınımını majör iyonlara göre çok daha etkin

biçimde artırdığını ve NTE odaklı ayırma performansını düz plaka konfigürasyonuna kıyasla belirgin şekilde iyileştirdiğini ortaya koymuştur.

- KTK liçi için FSDSM ve HFDSM konfigürasyonları karşılaştırıldığında, HFDSM'ye geçişin hem hNTE hem de aNTE fraksiyonlarında geri kazanım performansını belirgin biçimde artırdığı görülmüştür. hNTE fraksiyonu için FSDSM'de taşınım incelendiğinde sıyırma fazında Nd elementinin öne çıktığı görülmektedir. Nd yaklaşık 12,12 µg düzeyindeyken Ce, La ve Pr gibi elementler 0,3 µg'ın altında seyretmiş, Sm ise yaklaşık 0,56 µg'da kalmıştır. HFDSM'de ise hNTE taşınımı belirgin biçimde artarak Ce yaklaşık 71,83 µg, Nd yaklaşık 49,02 µg seviyelerine ulaşmıştır. RF değerleri açısından da FSDSM'de Ce ve La sırasıyla %0,23 ve %0,68 düzeylerinde kalırken Nd %44,49, Pr %2,11 ve Sm %10,46 olarak belirlenmiş, HFDSM'de ise Ce %34,48, La %11,65, Nd %51,43, Pr %44,24 ve Sm %78,18 değerlerine yükselmiştir. Sonuçlar, HFDSM ile hNTE fraksiyonunda geri kazanımın özellikle La, Ce, Pr ve Sm için belirgin biçimde arttığını ve FSDSM'de baskın olan Nd taşınımının ise HFDSM'de hem miktar hem de RF açısından daha yüksek seviyelere çıktığını göstermiştir.
- aNTE fraksiyonunda konfigürasyon değişimi, taşınım miktarları ve RF değerleri üzerinde belirgin bir iyileşme sağlamıştır. HFDSM konfigürasyonunda sıyırma fazına geçen aNTE miktarları tüm elementlerde artmış olup en belirgin artış Y elementinde gözlenmiştir. Y miktarı FSDSM'de yaklaşık 9,76 µg iken HFDSM'de yaklaşık 128,94 µg seviyesine yükselmiştir. Benzer şekilde Dy ve Gd için sıyırma fazı miktarları HFDSM ile artmış ve FSDSM'de sırasıyla yaklaşık 1,51 µg ve 1,03 µg olarak ölçülen değerler HFDSM'de yaklaşık 20,54 µg ve 22,37 µg düzeylerine ulaşmıştır. RF bakımından FSDSM'de %14-%34 aralığında kalan aNTE geri kazanımı, HFDSM'de artmış ve özellikle Tm (%99,03) ile birlikte Ho (%90,16), Eu (%89,35), Tb (%88,33), Dy (%88,16) ve Er (%82,49) için RF değerleri çok yüksek seviyelerde belirlenmiştir. Sonuç olarak HFDSM konfigürasyonu, aynı işletme koşullarında FSDSM'ye kıyasla aNTE fraksiyonunda hem taşınım miktarı hem de geri kazanım performansı açısından daha yüksek sonuçlar sağlamıştır.

- HFDSM konfigürasyonunda elde edilen yüksek NTE geri kazanımı, artan membran yüzey alanı ve majör iyon taşınımının sınırlı tutulabilmesi ile birlikte değerlendirildiğinde, HF membran kontaktörlerin endüstriyel olarak ölçeklendirilebilir, modüler ve sürekli işletime uygun bir teknoloji sunduğu görülmüştür. Bu yaklaşım, kömür kökenli atıkların NTE kaynağı olarak değerlendirilmesine, kimyasal tüketimin azaltılmasına ve ikincil kaynaklardan geri kazanıma dayalı döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir proses tasarımı hedefleriyle uyumlu bir membran temelli ayırma prosesi geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, kömür küllerinden ve kömür yıkama atıklarından NTE geri kazanımı için membran proseslerin uygulanabilirliğini ve proses performansını belirleyen kritik parametreleri ortaya koymuştur. Bu doğrultuda, süreç verimi, NTE seçiciliği ve ölçeklenebilir proses tasarımını geliştirmeye yönelik alanlar belirlenmiştir. Aşağıda sunulan öneriler, çalışmanın sonuçlarına dayalı olarak farklı işletme senaryolarının değerlendirilmesine ve gelecekte yürütülecek araştırmalar ile endüstriyel uygulamalara yön vermeye yönelik bir çerçeve sunmaktadır.

- Seramik UF membran ile KYA liç çözeltilerinin konsantre edilmesi çalışmalarında, membran gözenek boyutu nedeniyle NTE'nin büyük ölçüde süzüntü fazına geçtiği görülmüştür. Bu nedenle, seramik UF'nin NTE konsantrasyonunda daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi için, NTE iyonlarının yüzey aktif madde misellerinin yüzeyine bağlanarak misel-NTE kompleksleri oluşturduğu ve böylece çözeltideki NTE türlerinin hidrodinamik boyutunun arttığı misel destekli UF (MEUF) gibi konfigürasyonlarla prosesin optimizasyonunun yapılarak değerlendirilmesi önerilmektedir.
- HF membran kontaktörlerin modüler ve ölçeklenebilir yapısı dikkate alınarak, birden fazla kontaktörün paralel bağlandığı bir konfigürasyonda toplam membran alanının kademeli olarak artırılmasıyla HFDSM prosesinin kapasite artışı ve endüstriyel ölçeğe taşınabilirliğinin değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu kapsamda alan artışının NTE geri kazanım faktörü ve saflık üzerindeki etkileri majör iyonların birlikte taşınımı ile birlikte ele alınmalı, ayrıca ölçek

büyütmeyle kritik hale gelebilecek basınç kaybı ve membran kararlılığı gibi uzun dönem işletme parametreleri bütüncül olarak incelenmelidir.

- Birden fazla ekstraktantın birlikte kullanıldığı sinerjistik sistemlerin metal-ekstraktant kompleksleşmesini artırdığı ve bunun kütle transferini destekleyerek geri kazanım performansını iyileştirebildiği dikkate alınarak D2EHPA ile uyumlu ekstraktant kombinasyonlarının belirlenip sinerjistik etkinin KYA ve KTK liç çözeltilerinden NTE geri kazanımında değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu kapsamda NTE ve majör iyonların birlikte taşınım eğilimi birlikte izlenmelidir.
- Konvansiyonel ekstraktantlara alternatif olarak, literatürde NTE'nin seçici ayrımında iyonik sıvıların giderek daha fazla ele alınması ve iyonik sıvıların ayarlanabilir kimyasal yapıları sayesinde seçicilik üzerinde kontrol imkânı sunması dikkate alınarak, DSM prosesinde taşıyıcı fazda iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu sayede organik faz kayıplarının azaltılması ve prosesin daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir yaklaşımla geliştirilmesi hedeflenebilir. Bu kapsamda iyonik sıvı kullanımı ile NTE seçiciliği, majör iyonların birlikte taşınımı ve uzun dönem işletme kararlılığı açısından sistem performansı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmelidir.
- Geliştirilen prosesin çevresel etkilerinin incelenmesi amacıyla, liç ve seçici ayırma adımlarını kapsayan bir yaşam döngüsü değerlendirmesinin (LCA) yürütülmesi önerilmektedir. Bu kapsamda kimyasal tüketimi, enerji ihtiyacı, atık oluşumu ve sera gazı emisyonları başta olmak üzere ilgili etki kategorileri birlikte ele alınmalı ve elde edilen sonuçlar, prosesin çevresel ayak izini azaltmaya yönelik iyileştirme seçeneklerinin ve tasarım yaklaşımlarının belirlenmesine imkan sağlayacak şekilde değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

Abaka-Wood, G. B., Addai-Mensah, J., Skinner, W. (2022) "The concentration of rare earth elements from coal fly ash". *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 122(1), 1-7.

Adamczyk, Z., Komorek, J., Białecka, B., Nowak, J. (2024) "Assessing the Potential of Rare Earth Elements in Bottom Ash from Coal Combustion in Poland". *Materials*, 17(17), 4323.

Ahmed, M. A., Amin, S., Mohamed, A. A. (2023) "Fouling in reverse osmosis membranes: monitoring, characterization, mitigation strategies and future directions". *Heliyon*, 9(4), e14908.

Ait Brahim, J., Ait Hak, S., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., Benhida, R. (2022) "Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources". *Minerals Engineering*, 177(November 2021), 107351.

Albaraka, Z. (2019) "Use of D2EHPA-mediated liquid membranes for heavy metal ions separation: A review". *Revue Roumaine de Chimie*, 64(2), 113-124.

Alemrajabi, M., Ricknell, J., Samak, S., Rodriguez Varela, R., Martinez, J., Hedman, F., … Rasmuson, Å. C. (2022) "Separation of Rare-Earth Elements Using Supported Liquid Membrane Extraction in Pilot Scale". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(50), 18475-18491.

Ali, H., Khan, E., Ilahi, I. (2019) "Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation". *Journal of Chemistry*, 2019(Cd), 1-14.

Alipanah, M., Park, D. M., Middleton, A., Dong, Z., Hsu-Kim, H., Jiao, Y., Jin, H. (2020)"Techno-Economic and Life Cycle Assessments for Sustainable Rare Earth Recovery from Coal Byproducts using Biosorption". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(49), 17914-17922.

AlSawaftah, N., Abuwatfa, W., Darwish, N., Husseini, G. (2021) "A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation". *Water*, 13(9), 1327.

Antony, A., Low, J. H., Gray, S., Childress, A. E., Le-Clech, P., Leslie, G. (2011) "Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review". *Journal of Membrane Science*, 383(1-2), 1-16.

Araki, T., Asai, H., Tanaka, N., Kimata, K., Hosoya, K., Narita, H. (1990) "Liquid Membrane Transport of Heavier Rare Earth Metal Ions Based on CPC

Results with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid". *Journal of Liquid Chromatography*, 13(18), 3689-3704.

Arciszewska, Ż., Gama, S., Leśniewska, B., Malejko, J., Nalewajko-Sieliwoniuk, E., Zambrzycka-Szelewa, E., Godlewska-Żyłkiewicz, B. (2022) "The translocation pathways of rare earth elements from the environment to the food chain and their impact on human health". *Process Safety and Environmental Protection*, 168(September), 205-223.

Arrachart, G., Couturier, J., Dourdain, S., Levard, C., Pellet-Rostaing, S. (2021) "Recovery of Rare Earth Elements (REEs) Using Ionic Solvents". *Processes*, 9(7), 1202.

Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Ghaemi, A., Hemmati, A. (2022) "Green imidazolium ionic liquid selectively facilitates Ce(III) ion transport through supported liquid membrane". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(16), 4814-4829.

Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., Ghaemi, A. (2020) "Efficient recovery of neodymium and praseodymium from NdFeB magnet-leaching phase with and without ionic liquid as a carrier in the supported liquid membrane". *Chemical Papers*, 74(12), 4193-4201.

Auerbach, R., Bokelmann, K., Stauber, R., Gutfleisch, O., Schnell, S., Ratering, S. (2019) "Critical raw materials – Advanced recycling technologies and processes: Recycling of rare earth metals out of end of life magnets by bioleaching with various bacteria as an example of an intelligent recycling strategy". *Minerals Engineering*, 134, 104-117.

Aziman, E. S., Ismail, A. F., Muttalib, N. A., Hanifah, M. S. (2021) "Investigation of thorium separation from rare-earth extraction residue via electrosorption with carbon based electrode toward reducing waste volume". *Nuclear Engineering and Technology*, 53(9), 2926-2936.

Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M. (2011) "Selective Recovery of Dysprosium and Neodymium Ions by a Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids". *Solvent Extraction Research and Development*, Japan, 18, 193-198.

Baker, R. W. (2012) "*Membrane technology and application*" (3. bs). A John Wiley & Sons, Ltd. Publication.

Balaram, V. (2019) "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact". *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285-1303.

Bandara, H. M. D., Field, K. D., Emmert, M. H. (2016) "Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles". *Green Chemistry*, 18(3), 753-759.

Barnett, M. J., Palumbo-Roe, B., Gregory, S. P. (2018) "Comparison of heterotrophic bioleaching and ammonium sulfate ion exchange

leaching of rare earth elements from a Madagascan ion-adsorption clay". *Minerals*, 8(6), 1-11.

Bashiri, A., Nikzad, A., Maleki, R., Asadnia, M., Razmjou, A. (2022) "Rare Earth Elements Recovery Using Selective Membranes via Extraction and Rejection". *Membranes*, 12(1), 80.

Basile, A., Cassano, A., Rastogi, N. K. (2015) "*Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*". Elsevier.

Batchu, N. K., Binnemans, K. (2018) "Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)". *Hydrometallurgy*, 177, 146-151.

Bergsten-Torralba, L. R., Nascimento, C. R. S., Buss, D. F., Giese, E. C. (2021) "Kinetics and equilibrium study for the biosorption of lanthanum by Penicillium simplicissimum INCQS 40,211". 3 *Biotech*, 11(11), 460.

Bertuol, D. A., Amado, F. R., Cruz, E. D., Tanabe, E. H. (2020) "Metal recovery using supercritical carbon dioxide". İçinde Inamuddin, A. M. Asiri, & A. M. B. T.-G. S. P. for C. and E. E. and S. Isloor (Ed.), Green *Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (ss. 85-103). Elsevier.

Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A. (2008) "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry". *Talanta*, 76(5), 965-977.

Biegler, T. 1977. "Reduction kinetics of a chalcopyrite electrode surface". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 85(1), 101-106.

Biswas, R. K., Begum, D. A. (2001) "Kinetics of stripping of Fe3+–D2EHP complexes from D2EHPA–kerosene phase by aqueous HCl–Cl− phase using the single drop technique". *Hydrometallurgy*, 60(1), 81-97.

Borra, C. R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T. (2015) "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)". *Minerals Engineering*, 76, 20-27.

Breuker, A., Ritter, S. F., Schippers, A. (2020) "Biosorption of Rare Earth Elements by Different Microorganisms in Acidic Solutions". *Metals*, 10(7), 954.

Brouziotis, A. A., Giarra, A., Libralato, G., Pagano, G., Guida, M., Trifuoggi, M. (2022) "Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact". *Frontiers in Environmental Science*, 10(September), 1-14.

Brown, R. M., Mirkouei, A., Reed, D., Thompson, V. (2023) "Current nature-based biological practices for rare earth elements extraction and recovery: Bioleaching and biosorption". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173, 113099.

Cao, S., Zhou, C., Pan, J., Liu, C., Tang, M., Ji, W., … Zhang, N. (2018) "Study on Influence Factors of Leaching of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash". *Energy and Fuels*, 32(7), 8000-8005.

Cao, X., Zhang, T., Zhang, W., Lv, G. (2020) "Solvent Extraction of Sc(III) by D2EHPA/TBP from the Leaching Solution of Vanadium Slag". *Metals*, 10(6), 790.

Chen, L., Wu, Y., Dong, H., Meng, M., Li, C., Yan, Y., Chen, J. (2018) "An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation". *Separation and Purification Technology*, 197, 70-85.

Chen, Q. (2010) "Study on the adsorption of lanthanum(III) from aqueous solution by bamboo charcoal". *Journal of Rare Earths*, 28, 125-131.

Cheremisina, O., Sergeev, V., Fedorov, A., Alferova, D. (2019) "Concentration and Separation of Heavy Rare-Earth Metals at Stripping Stage". *Metals*, 9(12), 1317.

Childress, A. E., Elimelech, M. (2000) "Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics". *Environmental Science & Technology*, 34(17), 3710-3716.

Costis, S., Mueller, K. K., Coudert, L., Neculita, C. M., Reynier, N., Blais, J. F. (2021) "Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies". *Journal of Geochemical Exploration*, 221(June 2020), 106699.

Couto, N., Ferreira, A. R., Lopes, V., Peters, S. C., Mateus, E. P., Ribeiro, A. B., Pamukcu, S. (2020) "Electrodialytic recovery of rare earth elements from coal ashes". *Electrochimica Acta*, 359, 136934.

Crane, R. A., Sapsford, D. J. (2018) "Sorption and fractionation of rare earth element ions onto nanoscale zerovalent iron particles". *Chemical Engineering Journal*, 345, 126-137.

Csavina, J., Field, J., Taylor, M. P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E. A., Sáez, A. E. (2012) "A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations". *Science of The Total Environment*, 433, 58-73.

Cunha, S. C., Fernandes, J. O. (2018) "Extraction techniques with deep eutectic solvents". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 225-239.

Dang, D. H., Thompson, K. A., Ma, L., Nguyen, H. Q., Luu, S. T., Duong, M. T. N., Kernaghan, A. (2021) "Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements: A Review of Abundance, Extraction, Applications, and Environmental Impacts". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4), 521-530.

Das, S., Gaustad, G., Sekar, A., Williams, E. (2018) "Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash". *Journal of Cleaner Production*, 189, 539-551.

de Vasconcellos, M. E., Queiroz, C. A. da S., Abrão, A. (2004) "Sequential separation of the yttrium—heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation". *Journal of Alloys and Compounds*, 374(1-2), 405-407.

Dev, S., Sachan, A., Dehghani, F., Ghosh, T., Briggs, B. R., Aggarwal, S. (2020) "Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review". *Chemical Engineering Journal*, 397(October 2019), 124596.

Deveci, H., Akcil, A., Alp, I. (2003) "Parameters for Control and Optimization of Bioleaching of Sulfide Minerals". *Materials Science and Technology 2003 Meeting*, (May 2014), 77-90.

Dong, Z., Deblonde, G., Middleton, A., Hu, D., Dohnalkova, A., Kovarik, L., … Park, D. (2021) "Microbe-Encapsulated Silica Gel Biosorbents for Selective Extraction of Scandium from Coal Byproducts". *Environmental Science & Technology*

Drobniak, A., Mastalerz, M. (2022) "Rare Earth Elements: A brief overview". *Indiana Journal of Earth Sciences*, 4.

Dżygiel, P., Wieczorek, P. P. (2010) "Supported Liquid Membranes and Their Modifications". Içinde V. S. B. T.-L. M. Kislik (Ed.), *Liquid Membranes* (ss. 73-140). Amsterdam: Elsevier.

Elbashier, E., Mussa, A., Hafiz, M., Hawari, A. H. (2021) "Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview". *Hydrometallurgy*, 204, 105706.

Epsztein, R. (2022) "Intrinsic limitations of nanofiltration membranes to achieve precise selectivity in water-based separations". *Frontiers in Membrane Science and Technology*, 1.

Erkey, C. (2000) "Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review". *The Journal of Supercritical Fluids*, 17(3), 259-287.

Eterigho-Ikelegbe, O., Harrar, H., Bada, S. (2021) "Rare earth elements from coal and coal discard – A review". *Minerals Engineering*, 173, 107187.

Fan, X. lu, Lv, S. qing, Xia, J. lan, Nie, Z. yuan, Zhang, D. rui, Pan, X., … Zhao, Y. dong. (2019) "Extraction of Al and Ce from coal fly ash by biogenic Fe3+ and H2SO4". *Chemical Engineering Journal*, 370(December 2018), 1407-1424.

Farah, M., Giralt, J., Stüber, F., Font, J., Fabregat, A., Fortuny, A. (2022) "Supported liquid membranes for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions". *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103170.

Fathollahzadeh, H., Eksteen, J. J., Kaksonen, A. H., Watkin, E. L. J. (2019) "Role of microorganisms in bioleaching of rare earth elements from primary and secondary resources". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(3), 1043-1057.

Favre, E. (2022) "The Future of Membrane Separation Processes: A Prospective Analysis". *Frontiers in Chemical Engineering*, 4.

Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., da Silva, E. G. P., dos Santos, W. N. L., Quintella, C. M., David, J. M., … Neto, B. B. (2007) "Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems". *Journal of Chromatography A*, 1158(1-2), 2-14.

Finkelman, R. B., Stanton, R. W. (1978) "Identification and significance of accessory minerals from a bituminous coal". *Fuel*, 57(12), 763-768.

Fleming, P., Orrego, P., Pinilla, F. (2021) "Recovery of Rare Earth Elements Present in Mining Tails, by Leaching with Nitric and Hydrochloric Solutions". *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 11(01), 1-16.

Flores, R. M. (2014) "Coalification, Gasification, and Gas Storage". *Coal and Coalbed Gas* (ss. 167-233). Elsevier.

Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M., Wdowin, M. (2015) "Coal fly ash as a resource for rare earth elements". *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), 9464-9474.

Gabelman, A., Hwang, S.-T. (1999) "Hollow fiber membrane contactors". *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), 61-106.

Gaikwad, A. G., Rajput, A. M. (2010) "Transport of yttrium metal ions through fibers supported liquid membrane solvent extraction". *Journal of Rare Earths*, 28(1), 1-6.

Gaustad, G., Williams, E., Leader, A. (2021) "Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts". *Resources, Conservation and Recycling*, 167(September 2020), 105213.

Gergoric, M., Ekberg, C., Steenari, B. M., Retegan, T. (2017) "Separation of Heavy Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents". *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 601-610.

Ghebghoub, F., Barkat, D., Ben-Ameur, M.-C., Kethiri, M.-A. (2025) "Solvent-Dependent Coordination Geometry Shift in Copper(II)-D2EHPA Complexes: How Diluent Polarity Dictates Extraction Efficiency". *ChemEngineering*, 9(5), 107.

Giacobbo, A., Moura Bernardes, A., Filipe Rosa, M. J., De Pinho, M. N. (2018) "Concentration Polarization in Ultrafiltration/Nanofiltration for the Recovery of Polyphenols from Winery Wastewaters". *Membranes*, 8(3), 46.

Giese, E. C. (2020) "Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements". *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36(4), 1-11.

Golnaraghi Ghomi, A., Asasian-Kolur, N., Sharifian, S., Golnaraghi, A. (2020) "Biosorpion for sustainable recovery of precious metals from wastewater". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103996.

Gomes, P., Valente, T., Marques, R., Prudêncio, M. I., Pamplona, J. (2022) "Rare earth elements - Source and evolution in an aquatic system dominated by mine-Influenced waters". *Journal of Environmental Management*, 322(August).

Goonan, T. G. (2011) "Rare earth elements: end use and recyclability". https://doi.org/10.3133/sir20115094

Greer, A. J., Jacquemin, J., Hardacre, C. (2020) "Industrial Applications of Ionic Liquids". *Molecules*, 25(21), 5207.

Guimarães, A. S., de Souza Resende, G. P., dos Santos, I. D., Vera, Y. M., Mansur, M. B. (2024) "Evaluating cationic extractant systems containing Versatic 10 on the solvent extraction of metals from an Ni lateritic sulfuric solution". *Separation and Purification Technology*, 328, 125060.

Guo, H., Li, X., Yang, W., Yao, Z., Mei, Y., Peng, L. E., … Tang, C. Y. (2022) "Nanofiltration for drinking water treatment: a review". *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 16(5), 681-698.

Gupta, N. K., Gupta, A., Ramteke, P., Sahoo, H., Sengupta, A. (2019) "Biosorption-a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review". *Journal of Molecular Liquids*, 274, 148-164.

Han, K. N. 2020. "Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants". *Minerals*, 10(2), 178.

Hao, Z., Li, Y., Li, H., Wei, B., Liao, X., Liang, T., Yu, J. (2015) "Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study". *Chemosphere*, 128, 161-170.

Holmes, P. R., Crundwell, F. K. (1995) "Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution". *Hydrometallurgy*, 39(1), 353-375.

Hosomomi, Y., Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M. (2013) "Biosorption of Rare Earth Elements by Escherichia coli". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 46(7), 450-454.

International Energy Agency. (2024) "Coal 2024: Analysis and forecast to 2027". www.iea.org

International Energy Agency. (2025a) "Global Energy Review 2025". Paris www.iea.org

International Energy Agency. (2025b) Kasım 15. "International Energy Agency, Türkiye : Coal". 15 Kasım 2025, https://www.iea.org/countries/turkiye/coal

Jafari, M., Abdollahi, H., Shafaei, S. Z., Gharabaghi, M., Jafari, H., Akcil, A., Panda, S. (2019) "Acidophilic bioleaching: A Review on the Process and Effect of Organic–inorganic Reagents and Materials on its Efficiency". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(2), 87-107.

Jaiswal, H., Singh, A. K. (2025) "Coal as a non-conventional resource of rare earth elements (REEs) and trace elements: Benefits and impacts on environment and human health – A review". *Results in Earth Sciences*, 3, 100064.

Jha, A. R. . (2014) "*Rare Earth Materials : Properties and Applications*". CRC Press.

Jia, L. pan, Huang, J. jiang, Ma, Z. long, Liu, X. heng, Chen, X. yu, Li, J. tao, … Zhao, Z. wei. (2020) "Research and development trends of hydrometallurgy: An overview based on Hydrometallurgy literature

from 1975 to 2019". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 30(11), 3147-3160.

Jin, H., Park, D. M., Gupta, M., Brewer, A. W., Ho, L., Singer, S. L., … Sutherland, J. W. (2017) "Techno-economic Assessment for Integrating Biosorption into Rare Earth Recovery Process", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10148-10155.

Jin, Y., Ma, Y., Weng, Y., Jia, X., Li, J. (2014) "Solvent extraction of Fe3+ from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3446-3452.

Jones, S., Santini, J. M. (2023) "Mechanisms of bioleaching: iron and sulfur oxidation by acidophilic microorganisms". *Essays in Biochemistry*, 67(4), 685-699.

Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., Lee, J. Y. (2020) "Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste". *Journal of Cleaner Production*, 267, 122048.

Kalfa, A., Shapira, B., Shopin, A., Cohen, I., Avraham, E., Aurbach, D. (2020) "Capacitive deionization for wastewater treatment: Opportunities and challenges". *Chemosphere*, 241, 125003.

Kazak, E. S., Kalitina, E. G., Kharitonova, N. A., Chelnokov, G. A., Elovskii, E. V., Bragin, I. V. (2018) "Biosorption of Rare-Earth Elements and Yttrium by Heterotrophic Bacteria in an Aqueous Environment". *Moscow University Geology Bulletin*, 73(3), 287-294.

Ketegenov, T., Kamunur, K., Mussapyrova, L., Batkal, A., Nadirov, R. (2024) "Enhancing Rare Earth Element Recovery from Coal Ash Using High-Voltage Electrical Pulses and Citric Acid Leaching". *Minerals*, 14(7), 693.

Kim, D., Powell, L., Delmau, L. H., Peterson, E. S., Herchenroeder, J., Bhave, R. R. (2016) "A supported liquid membrane system for the selective recovery of rare earth elements from neodymium-based permanent magnets". *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(10), 1716-1726.

Kim, D., Powell, L. E., Delmau, L. H., Peterson, E. S., Herchenroeder, J., Bhave, R. R. (2015) "Selective Extraction of Rare Earth Elements from Permanent Magnet Scraps with Membrane Solvent Extraction". *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9452-9459.

Kim, K., Candeago, R., Rim, G., Raymond, D., Park, A.-H. A., Su, X. (2021) "Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks". *iScience*, 24(5), 102374.

Kocherginsky, N. M., Yang, Q., Seelam, L. (2007) "Recent advances in supported liquid membrane technology". *Separation and Purification Technology*, 53(2), 171-177.

Kose Mutlu, B., Cantoni, B., Turolla, A., Antonelli, M., Hsu-Kim, H., Wiesner, M. R. (2018) "Application of nanofiltration for Rare Earth Elements

recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation". *Chemical Engineering Journal*, 349, 309-317.

Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., Hudson-Edwards, K. A. (2014) "Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation". *Applied Geochemistry*, 51, 229-245.

Koyuncu, İ. (2018) "*Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*".

Kubota, F., Shimobori, Y., Koyanagi, Y., Shimojo, K., Kamiya, N., Goto, M. (2010) "Uphill Transport of Rare-Earth Metals through a Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on an Ionic Liquid". *Analytical Sciences*, 26(3), 289-290.

Kumari, A., Parween, R., Chakravarty, S., Parmar, K., Pathak, D. D., Lee, J., Jha, M. K. (2019) "Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash". *Hydrometallurgy*, 187, 1-7.

Leal Filho, W. L., Kotter, R., Özuyar, P. G., Abubakar, I. R., Eustachio, J. H. P. P., Matandirotya, N. R. (2023) "Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials". *Sustainability*, 15(3), 1919.

Leclerc, N., Legeai, S., Balva, M., Hazotte, C., Comel, J., Lapicque, F., … Meux, E. (2018) "Recovery of Metals from Secondary Raw Materials by Coupled Electroleaching and Electrodeposition in Aqueous or Ionic Liquid Media". *Metals*, 8(7), 556.

Lei, Z., Zhang, X., Li, W., Han, Y. (2025) "Rare Earth Processing in China". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1-24.

León, G., Hidalgo, A. M., Miguel, B., Guzmán, M. A. (2020) "Pertraction of Co(II) through Novel Ultrasound Prepared Supported Liquid Membranes Containing D2EHPA. Optimization and Transport Parameters". *Membranes*, 10(12), 436.

Li, G., Ye, Q., Deng, B., Luo, J., Rao, M., Peng, Z., Jiang, T. (2018) "Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues". *Hydrometallurgy*, 176, 62-68.

Li, L., Davis, K., King, A., Dal-Cin, M., Nicalek, A., Yu, B. (2022) "Efficient Separation of Nd(III) and La(III) Via Supported Liquid Membrane Using EHEHPA (P507) as a Carrier". *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(3), 1215-1224.

Li, Z., Dewulf, B., Binnemans, K. (2021) "Nonaqueous Solvent Extraction for Enhanced Metal Separations: Concept, Systems, and Mechanisms". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(48), 17285-17302.

Liang, H., Zhang, P., Jin, Z., DePaoli, D. (2018) "Rare Earth and Phosphorus Leaching from a Flotation Tailings of Florida Phosphate Rock". *Minerals*, 8(9), 416.

Liang, J., Liu, L., Liu, L., Zhang, S., Luo, F., Xiao, Z., Jiang, W. (2023) "Prediction of rare earth mining activity impact on drinking groundwater quality in a rural area of Ganzhou, South China". *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 0(0), 1-22.

Lima, A. T., Ottosen, L. M. (2022) "Rare Earth Elements Partition and Recovery During Electrodialytic Treatment of Coal Fly Ash". *Journal of The Electrochemical Society*, 169(3), 033501.

Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W. (2015) "Rare Earths Purification, Separation, Precipitation and Calcination". Içinde J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, & W. B. T.-R. E. Davenport (Ed.), *Rare Earths* (ss. 69-91). Amsterdam: Elsevier.

Luo, J., Wan, Y. (2013) "Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review". *Journal of Membrane Science*, 438, 18-28.

Madaeni, S. S. (1999) "The application of membrane technology for water disinfection". *Water Research*, 33(2).

Makanyire, T., Sanchez-Segado, S., Jha, A. (2016) "Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids". *Advances in Manufacturing*, 4(1), 33-46.

Makarava, I., Kasach, A., Kharytonau, D., Kurilo, I., Laatikainen, M., Repo, E. (2022) "Enhanced acid leaching of rare earths from NdCeFeB magnets". *Minerals Engineering*, 179(November 2021), 107446.

Makarova, I., Ryl, J., Sun, Z., Kurilo, I., Górnicka, K., Laatikainen, M., Repo, E. (2020) "One-step recovery of REE oxalates in electro-leaching of spent NdFeB magnets". *Separation and Purification Technology*, 251(July), 117362.

Malhotra, N., Hsu, H.-S., Liang, S.-T., Roldan, M. J. M., Lee, J.-S., Ger, T.-R., Hsiao, C.-D. (2020) "An Updated Review of Toxicity Effect of the Rare Earth Elements (REEs) on Aquatic Organisms". *Animals*, 10(9), 1663.

Mancheri, N. A. (2012) "Chinese monopoly in rare earth elements: Supply-demand and industrial applications". *China Report*, 48(4), 449-468.

Marion, C., Li, R., Waters, K. E. (2020) "A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation". *Advances in Colloid and Interface Science*, 279, 102142.

Martínez, J., Rodríguez Varela, R., Forsberg, K., Rasmuson. (2018) "Factors influencing separation selectivity of rare earth elements in flat sheet supported liquid membranes". *Chemical Engineering Science*, 191, 134-155.

Merroune, A., Ait Brahim, J., Achiou, B., Boulif, R., Mahdi Mounir, E., Beniazza, R. (2022) "Competitive extraction and stripping behaviors of rare earth elements from industrial wet-process phosphoric acid using di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid solvent: Optimization and thermodynamic studies". *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120585.

Middleton, A., Hedin, B. C., Hsu-Kim, H. (2024) "Recovery of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage with Supported Liquid Membranes: Impacts of Feedstock Composition for Extraction Performance". *Environmental Science & Technology*, 58(6), 2998-3006.

Middleton, A., Hsu-Kim, H. (2023) "Separation of Rare-Earth Elements by Supported Liquid Membranes: Impacts of Soluble Iron, Aluminum,

and pH in Low-Grade Feedstocks". *ACS ES&T Engineering*, 3(8), 1197-1204.

Miller, B. G. (2017) "The Chemical and Physical Characteristics of Coal". *Clean Coal Engineering Technology* (ss. 3-60). Elsevier.

Mishra, D., Kim, D.-J., Ahn, J.-G., Rhee, Y.-H. (2005) "Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review". *Metals and Materials International*, 11(3), 249-256.

Mishra, S., Panda, S., Akcil, A., Dembele, S. (2022) "Biotechnological Avenues in Mineral Processing : Fundamentals , Applications and Advances in Bioleaching and Bio-beneficiation Biotechnological Avenues in Mineral Processing : Fundamentals , Applications and". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 00(00), 1-30.

Mitko, K., Laskowska, E., Turek, M., Dydo, P., Piotrowski, K. (2020) "Scaling Risk Assessment in Nanofiltration of Mine Waters". *Membranes*, 10(10), 288.

Mittelstädt, P., Pollmann, N., Karimzadeh, L., Kories, H., Klinger, C. (2023) "Wastes in Underground Coal Mines and Their Behavior during Mine Water Level Rebound—A Review". *Minerals*, 13(12), 1496.

Mkhize, M., Wagner, N., Bada, S. (2026) "The distribution and occurrence of rare earth elements (REEs) in coal and industrial scale boiler and gasifier ash". *Fuel*, 405, 136618.

Mostajeran, M., Bondy, J. M., Reynier, N., Cameron, R. (2021) "Mining value from waste: Scandium and rare earth elements selective recovery from coal fly ash leach solutions". *Minerals Engineering*, 173(March), 107091.

Mowafy, A. M. (2020) "Biological leaching of rare earth elements". *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36(4), 1-7.

Mulder, M. (1991) "*Basic principles of membrane technology*". Springer-Science+Business Media, B.v.

Munawer, M. E. (2018) "Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes". *Journal of Sustainable Mining*, 17(2), 87-96.

Muravyov, M. I., Bulaev, A. G., Melamud, V. S. (2015) "Leaching of Rare Earth Elements from Coal Ashes Using Acidophilic Chemolithotrophic Microbial Communities", *Microbiology*, 84(2), 194-201.

Nakashima, K., Kubota, F., Maruyama, T., Goto, M. (2005) "Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), 4368-4372.

Nanda, D., Tung, K.-L., Li, Y.-L., Lin, N.-J., Chuang, C.-J. (2010) "Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening". *Journal of Membrane Science*, 349(1-2), 411-420.

Nasab, M. E., Sam, A., Milani, S. A. (2011) "Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction". *Hydrometallurgy*, 106(3-4), 141-147.

Naumov, A. V. (2008) "Review of the world market of rare-earth metals". *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 49(1), 14-22.

Naziri Mehrabani, S. A., Vatanpour, V., Koyuncu, I. (2022) "Green solvents in polymeric membrane fabrication: A review". *Separation and Purification Technology*, 298(July), 121691.

Ni'am, A. C., Wang, Y.-F., Chen, S.-W., Chang, G.-M., You, S.-J. (2020) "Simultaneous recovery of rare earth elements from waste permanent magnets (WPMs) leach liquor by solvent extraction and hollow fiber supported liquid membrane". *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 148, 107831.

Nicol, M., Welham, N., Senanayake, G. (2022) "Solvent extraction". Içinde M. Nicol, N. Welham, & G. B. T.-H. Senanayake (Ed.), *Hydrometallurgy* (ss. 117-170). Elsevier.

Noble, A., Luttrell, G. H. (2015) "A review of state-of-the-art processing operations in coal preparation". *International Journal of Mining Science and Technology*, 25(4), 511-521.

Özevci, G., Sert, Ş., Eral, M. (2018) "Optimization of lanthanum transport through supported liquid membranes based on ionic liquid". *Chemical Engineering Research and Design*, 140, 1-11.

Parhi, P. K. (2013) "Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review". *Journal of Chemistry*, 2013(1).

Park, D., Middleton, A., Smith, R., Deblonde, G., Laudal, D., Theaker, N., … Jiao, Y. (2020) "A biosorption-based approach for selective extraction of rare earth elements from coal byproducts". *Separation and Purification Technology*, 241(February), 116726.

Park, S., Liang, Y. (2019) "Bioleaching of trace elements and rare earth elements from coal fly ash". *International Journal of Coal Science & Technology*, 6(1), 74-83.

Peelman, S., Sun, Z. H. I., Sietsma, J., Yang, Y. (2015) "Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies". *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Elsevier Inc.

Peeters, N., Binnemans, K., Riaño, S. (2022) "Recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode material by combining solvoleaching and solvent extraction". *Green Chemistry*, 24(7), 2839-2852.

Pei, L., Wang, L., Yu, G. (2012). "Study on a novel flat renewal supported liquid membrane with D2EHPA and hydrogen nitrate for neodymium extraction". *Journal of Rare Earths*, 30(1), 63-68.

Peiravi, M., Ackah, L., Guru, R., Mohanty, M., Liu, J., Xu, B., … Chen, L. (2017) "Chemical extraction of rare earth elements from coal ash". *Minerals & Metallurgical Processing*, 34(4), 170-177.

Pereira, D., Rocha, S., Mansur, M. (2007) "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)". *Separation and Purification Technology*, 53(1), 89-96.

Petrinic, I., Pušić, T., Mijatović, I., Simoncic, B., Šostar-Turk, S. (2007) "Characterization of Polymeric Nanofiltration Membranes". *Kemija u Industriji*, 56.

Ponou, J., Dodbiba, G., Anh, J. W., Fujita, T. (2016) "Selective recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from coal power plant ash". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3761-3766.

Raji, M., Abolghasemi, H., Safdari, J., Davoodi-Nasab, P. (2020) "Neodymium pertraction through sunflower oil-based emulsion liquid membrane: stability and mass transfer investigation". *Desalination and Water Treatment*, 187, 333-344.

Ramakul, P., Mooncluen, U., Yanachawakul, Y., Leepipatpiboon, N. (2012) "Mass transport modeling and analysis on the mutual separation of lanthanum(III) and cerium(IV) through a hollow fiber supported liquid membrane". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1606-1611.

Ramakul, P., Supajaroon, T., Prapasawat, T., Pancharoen, U., Lothongkum, A. W. (2009) "Synergistic separation of yttrium ions in lanthanide series from rare earths mixture via hollow fiber supported liquid membrane". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(2), 224-228.

Ramasamy, D. L., Khan, S., Repo, E., Sillanpää, M. (2017) "Synthesis of mesoporous and microporous amine and non-amine functionalized silica gels for the application of rare earth elements (REE) recovery from the waste water-understanding the role of pH, temperature, calcination and mechanism in Light REE and Heavy REE separation". *Chemical Engineering Journal*, 322, 56-65.

Ramasamy, D. L., Puhakka, V., Doshi, B., Iftekhar, S., Sillanpää, M. (2019) "Fabrication of carbon nanotubes reinforced silica composites with improved rare earth elements adsorption performance". *Chemical Engineering Journal*, 365, 291-304.

Rasoulnia, P., Barthen, R., Lakaniemi, A. (2021) "A critical review of bioleaching of rare earth elements : The mechanisms and effect of process parameters". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(4), 378-427.

Riaño, S., Binnemans, K. (2015) "Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets". *Green Chemistry*, 17(5), 2931-2942.

Rim, K. T., Koo, K. H., Park, J. S. (2013) "Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review". *Safety and Health at Work*, 4(1), 12-26.

Rodríguez Varela, R., Chagnes, A., Forsberg, K. (2025) "Third-Phase Formation in Rare Earth Element Extraction with D2EHPA: Key Factors and Impact on Liquid Membrane Extraction Performance". *Membranes*, 15(7), 188.

Rout, A., Binnemans, K. (2015) "Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids". *Dalton Transactions*, 44(3), 1379-1387.

Rybak, A., Rybak, A. (2021) "Characteristics of Some Selected Methods of Rare Earth Elements Recovery from Coal Fly Ashes". *Metals*, 11(1), 142.

Schreiber, A., Marx, J., Zapp, P., Hake, J. F., Voßenkaul, D., Friedrich, B. (2016) "Environmental impacts of rare earth mining and separation based on eudialyte: A new European way". *Resources*, 5(4), 1-22.

Schulze, R., Lartigue-Peyrou, F., Ding, J., Schebek, L., Buchert, M. (2017) "Developing a Life Cycle Inventory for Rare Earth Oxides from Ion-Adsorption Deposits: Key Impacts and Further Research Needs". *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(4), 753-771.

Sert, Ş., Kütahyali, C., İnan, S., Talip, Z., Çetinkaya, B., Eral, M. (2008) "Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by Platanus orientalis leaf powder". *Hydrometallurgy*, 90(1), 13-18.

Shahbaz, A. (2022) "A systematic review on leaching of rare earth metals from primary and secondary sources". *Minerals Engineering*, 184(May), 107632.

Shen, J., Liang, C., Zhong, J., Xiao, M., Zhou, J., Liu, J., … Ren, S. (2021) "Adsorption behavior and mechanism of Serratia marcescens for Eu(III) in rare earth wastewater". *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 56915-56926.

Shi, Q., Zhang, Y., Huang, J., Liu, T., Liu, H., Wang, L. (2017) "Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A". *Separation and Purification Technology*, 181, 1-7.

Siew, Y. W., Zedda, K. L., Velizarov, S. (2020) "Nanofiltration of Simulated Acid Mine Drainage: Effect of pH and Membrane Charge". *Applied Sciences*, 10(1), 400.

Silva, R. G., Morais, C. A., Oliveira, É. D. (2019) "Selective precipitation of rare earth from non-purified and purified sulfate liquors using sodium sulfate and disodium hydrogen phosphate". *Minerals Engineering*, 134, 402-416.

Sinclair, L. K., Tester, J. W., Thompson, J. F. H., Fox, R. V. (2019) "Supercritical Extraction of Lanthanide Tributyl Phosphate Complexes: Current Status and Future Directions". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(22), 9199-9211.

Singh, R. (2015) "Introduction to membrane technology". M*embrane Technology and Engineering for Water Purification* (2. bs, ss. 1-80). Elsevier Ltd.

Smith, R. C., Taggart, R. K., Hower, J. C., Wiesner, M. R., Hsu-Kim, H. (2019) "Selective Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash

Leachates Using Liquid Membrane Processes". *Environmental Science & Technology*, 53(8), 4490-4499.

Sprakel, L. M. J., Schuur, B. (2019) "Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective". *Separation and Purification Technology*, 211, 935-957.

Stoy, L., Diaz, V., Huang, C.-H. (2021) "Preferential Recovery of Rare-Earth Elements from Coal Fly Ash Using a Recyclable Ionic Liquid". *Environmental Science & Technology*, 55(13), 9209-9220.

Su, H., Tan, F., Lin, J. (2020) "An integrated approach combines hydrothermal chemical and biological treatment to enhance recycle of rare metals from coal fl y ash". *Chemical Engineering Journal*, 395(October 2019), 124640.

Sun, X., Do-Thanh, C.-L., Luo, H., Dai, S. (2014) "The optimization of an ionic liquid-based TALSPEAK-like process for rare earth ions separation". *Chemical Engineering Journal*, 239, 392-398.

Sun, X., Ji, Y., Guo, L., Chen, J., Li, D. (2011) "A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides". *Separation and Purification Technology*, 81(1), 25-30.

Sun, Z., Xie, X., Wang, P., Hu, Y., Cheng, H. (2018) "Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China". *Science of The Total Environment*, 639, 217-227.

Suyanti, Amiliana, R. A. (2020) "Extraction of Yttrium from Nd Hydroxide concentrate by using D2EHPA". *Journal of Physics: Conference Series*, 1436(1), 01(2002)

Talan, D., Huang, Q. (2022) "A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques". *Minerals Engineering*, 179(January), 107430.

Tanne, C. K., Schippers, A. (2017) "Electrochemical Applications in Metal Bioleaching". Içinde A. Wang, W. Liu, B. Zhang, & W. Cai (Ed.), *Bioelectrosynthesis* (ss. 327-359). Wiley.

Thakare, J., Masud, J. (2022) "Low Temperature Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals From Lignite Coal: An Environmentally Benign and Energy Efficient Method". *Journal of The Electrochemical Society*, 169(2), 023503.

Tian, G., Li, J., Hua, Y. (2010) "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(3), 513-520.

Tian, J., Zhao, X., Gao, S., Wang, X., Zhang, R. (2021) "Progress in Research and Application of Nanofiltration (NF) Technology for Brackish Water Treatment". *Membranes*, 11(9), 662.

Tuncay, G., Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., Koyuncu, I. (2024) "A review of greener approaches for rare earth elements recovery from mineral wastes". *Environmental Pollution*, 357, 124379.

Tunsu, C., Menard, Y., Eriksen, D. Ø., Ekberg, C., Petranikova, M. (2019) "Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems". *Journal of Cleaner Production*, 218, 425-437.

Ujaczki, É., Zimmermann, Y., Gasser, C., Molnár, M., Feigl, V., Lenz, M. (2017) "Red mud as secondary source for critical raw materials - purification of rare earth elements by liquid/liquid extraction". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(10), 2683-2690.

U.S. Department of Energy. (2021) "Critical Minerals and Materials". https://doi.org/10.3133/70194932

U.S. Geological Survey. (2024) "Mineral Commodity Summaries 2024".

Van Eygen, G., Van der Bruggen, B., Buekenhoudt, A., Luis Alconero, P. (2021) "Efficient membrane-based affinity separations for chemical applications: A review". C*hemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169, 108613.

Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Seal, R. R., Long, K. R., Gambogi, J. (2017) "Rare-earth elements" (Professional Paper). (K. J. Schulz, J. H. DeYoung, R. R. Seal, & D. C. Bradley, Ed.). https://doi.org/10.3133/pp1802O

Vander Hoogerstraete, T., Binnemans, K. (2014) "Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batte". *Green Chem.*, 16(3), 1594-1606.

Vander Hoogerstraete, T., Wellens, S., Verachtert, K., Binnemans, K. (2013) "Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling". *Green Chemistry*, 15(4), 919.

Venkatesan, P., Sun, Z. H. I., Sietsma, J., Yang, Y. (2018) "An environmentally friendly electro-oxidative approach to recover valuable elements from NdFeB magnet waste". *Separation and Purification Technology*, 191(September 2017), 384-391.

Vera, M., Schippers, A., Sand, W. (2013) "Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation-part A". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(17), 7529-7541.

Visser, A. E., Rogers, R. D. (2003) "Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry". *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1), 109-113.

Vyas, S., Ting, Y.-P. (2017) "A Review of the Application of Ultrasound in Bioleaching and Insights from Sonication in (Bio)Chemical Processes". *Resources*, 7(1), 3.

Wakui, Y., Matsunaga, H., Suzuki, T. M. (1988) "Distribution of Rare Earth Elements between (2-Ethylhexyl Hydrogen 2-

Ethylhexylphosphonate)-Impregnated Resin and Acid Aqueous Solution". *Analytical Sciences*, 4(3), 325-327.

Wang, J., Dong, D., Lair, L., Yaroshchuk, A., Phillip, W. A., Bruening, M. L. (2024) "Combined nanofiltration and diafiltration for isolation of rare-earth ions". *Journal of Membrane Science*, 711, 123173.

Wang, L., Gao, Y., Chai, Y., Sun, X. (2022) "Recovery of rare earth by electro-sorption with sodium diphenylamine sulfonate modified activated carbon electrode". *Separation and Purification Technology*, 292, 121005.

Wannachod, T., Leepipatpiboon, N., Pancharoen, U., Nootong, K. (2014) "Separation and mass transport of Nd(III) from mixed rare earths via hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modeling". *Chemical Engineering Journal*, 248, 158-167.

Wu, G., Ma, Z., Li, G., Bo, C. (2024) "The distribution and enrichment characteristics of rare earth elements between coals and coal ashes from four coal-fired power plants". *RSC Advances*, 14(4), 2678-2686.

Wu, Z., Liu, J., Li, C., Liu, W., Wu, W. (2025) "Redistribution and enhanced bioavailability of rare earth elements speciation induced by mining-driven transformation in ionic rare earth mining areas". *Scientific Reports*, 15(1), 27345.

Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., Doyle, F. (2014). "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions". *Minerals Engineering*, 56, 10-28.

Yadav, K. K., Anitha, M., Singh, D. K., Kain, V. (2018) "NdFeB magnet recycling: Dysprosium recovery by non-dispersive solvent extraction employing hollow fibre membrane contactor". *Separation and Purification Technology*, 194(October 2017), 265-271.

Yaddanapudi, L. (2016) "The American Statistical Association statement on P-values explained". *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology*, 32(4), 421.

Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., Goto, M. (2013) "Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system". *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 79-88.

Yang, H., Chen, J., Cui, H., Wang, W., Chen, L., Liu, Y. (2016) "Application of Ionic Liquid Extractants on Rare Earth Green Separation" *Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization* (ss. 85-114).

Yang, Z., Zhou, Y., Feng, Z., Rui, X., Zhang, T., Zhang, Z. (2019) "A Review on reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification". *Polymers*, 11(1252), 1-22.

Yao, Y., Farac, N. F., Azimi, G. (2018) "Supercritical Fluid Extraction of Rare Earth Elements from Nickel Metal Hydride Battery". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 1417-1426.

Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., Xi, Y. Q. (2015) "A comprehensive review on the applications of coal fly ash". *Earth-Science Reviews*, 141, 105-121.

Yin, X., Martineau, C., Demers, I., Basiliko, N., Fenton, N. J. (2021) "The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada". *Environmental Reviews*, 29(3), 354-377.

Yuksekdag, A., Kose-Mutlu, B., Kaya, B., Kumral, M., Wiesner, M. R., Koyuncu, I. (2021) "Comprehensive characterization of secondary sources originating from Turkey in terms of rare earth elements and scandium". *Science of The Total Environment*, 777, 146033.

Yuksekdag, A., Kose-Mutlu, B., Wiesner, M. R., Koyuncu, I. (2022a) "Effect of pre-concentration on membrane solvent extraction process for the recovery of rare earth elements from dilute acidic leachate". *Process Safety and Environmental Protection*, 161, 210-220.

Yuksekdag, A., Kose-Mutlu, B., Zeytuncu-Gokoglu, B., Kumral, M., Wiesner, M. R., Koyuncu, I. (2022) "Process optimization for acidic leaching of rare earth elements (REE) from waste electrical and electronic equipment (WEEE)". *Environmental Science and Pollution Research*, 29(5), 7772-7781.

Zapp, P., Schreiber, A., Marx, J., Kuckshinrichs, W. (2022) "Environmental impacts of rare earth production". *MRS Bulletin*, 47(3), 267-275.

Zari, M., Smith, R., Wright, C., Ferrari, R. (2022) "Health and environmental impact assessment of landfill mining activities: A case study in Norfolk, UK". *Heliyon*, 8(11), e11594.

Zhang, J., Anawati, J., Yao, Y., Azimi, G. (2019) " Supercritical Fluid Extraction for Urban Mining of Rare Earth Elements. In: Azimi, G., Kim, H., Alam, S., Ouchi, T., Neelameggham, N., Baba, A. (eds) *Rare Metal Technology 2019*. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05740-4_7.

Zhang, J., Azimi, G. (2022) " Recovery of Terbium, Europium, and Yttrium from Waste Fluorescent Lamp Using Supercritical Fluid Extraction. In: Lazou, A., Daehn, K., Fleuriault, C., Gökelma, M., Olivetti, E., Meskers, C. (eds) *REWAS 2022: Developing Tomorrow's Technical Cycles (Volume I)*. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92563-5_29.

Zhang, J., Kunanusont, N., Shimoyama, Y., Azimi, G. (2022) "Extraction for Neodymium from NdFeB Magnet Using Supercritical Carbon Dioxide and Organophosphorus Ligands. In: Ouchi, T., et al. *Rare Metal Technology 2022*. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92662-5_15.

Zhang, J., Watada, K., Sauber, M. E., Azimi, G. (2020) "Supercritical Fluid Extraction of Rare-Earth Elements from a Canadian Ore" *Rare Metal Technology 2020* (ss. 107-118).

Zhang, L., Chen, Q., Kang, C., Ma, X., Yang, Z. (2016) "Rare earth extraction from wet process phosphoric acid by emulsion liquid membrane". *Journal of Rare Earths*, 34(7), 717-723.

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(6), 295-330.

Zhang, X., Zhou, K., Lei, Q., Huang, Y., Peng, C., Chen, W. (2019) "Selective Removal of Iron from Acid Leachate of Red Mud by Aliquat 336". *JOM*, 71(12), 4608-4615.

Zhang, Zhenyue, Sun, N., He, Z., Chi, R. (2018) "Local concentration of middle and heavy rare earth elements in the col on the weathered crust elution-deposited rare earth ores". *Journal of Rare Earths*, 36(5), 552-558.

Zhang, Zongliang, Allen, L., Podder, P., Free, M. L., Sarswat, P. K. (2021) "Recovery and Enhanced Upgrading of Rare Earth Elements from Coal-Based Resources : Bioleaching and Precipitation". *Minerals*.

Zhao, P., Yang, F., Zhao, Z., Liao, Q., Zhang, Y., Chen, P., Bai, R. (2017) "A simple preparation method for rare-earth phosphate nano materials using an ionic liquid-driven supported liquid membrane system". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 369-376.

Zhao, Z., Feng, S., Xiao, C., Luo, J., Song, W., Wan, Y., Li, S. (2022) "Exploring ions selectivity of nanofiltration membranes for rare earth wastewater treatment". *Separation and Purification Technology*, 289, 120748.

Zhou, H., Bhattarai, R., Li, Y., Si, B., Dong, X., Wang, T., Yao, Z. (2022) "Towards sustainable coal industry: Turning coal bottom ash into wealth". *Science of The Total Environment*, 804, 149985.

Zhu, Y., Wang, G., Jun, Y.-S. (2023) "Supercritical carbon dioxide/nitrogen/air extraction with multistage stripping enables selective recovery of rare earth elements from coal fly ashes". *RSC Sustainability*, 1(2), 251-260.

Zhu, Z., Pranolo, Y., Cheng, C. Y. (2015) "Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production - A review". *Minerals Engineering*, 77, 185-196.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Gizem Tuncay

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2018, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** **:** 2021, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri Mühendisliği ve Yönetimi Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Mayıs 2022 - Aralık 2024 : Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) - Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) bünyesinde araştırmacı olarak çalıştı.
- Haziran 2019 – : İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesindeki Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde (MEM-TEK) araştırmacı olarak çalıştı.
- 2021 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yüksek lisansını tamamladı.
- 2018 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi'nde lisansını tamamladı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

YAYINLAR:

- **Tuncay, G.,** Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., & Koyuncu, I. (2024). A review of greener approaches for rare earth elements recovery from mineral wastes. Environmental Pollution, 357, 124379. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124379)

- **Tuncay, G.,** Ozgur, O.C., Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., Yuksel, B., Soydas, B. S., Koyuncu, I. (2025). Membrane-Based Configurations for Rare Earth Elements Recovery from Coal Processing Residue Leachate: A Comparative Study. Journal of Water Process Engineering (Revizyon değerlendirilmesinde)

- **Tuncay, G.,** Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., Ozgur, O.C., Yuksel, B., Sozer, B. S., Koyuncu, I. (2025). Supported Liquid Membrane Processes for Rare Earth

Element Recovery from Coal Bottom Ash: Influence of Leaching Conditions and Membrane Configuration (Editör)

SUNUMLAR :

- **Tuncay, G.,** Ozgur, O.C., Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., & Koyuncu, I. Recovery of Rare Earth Elements from Coal Wastes Using Membrane Technologies. The 11th IWA Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse (MTC 2025), 13-18 September 2025, Daegu, South Korea

- **Tuncay, G.,** Yuksekdag, A., Mutlu, B. K., & Koyuncu, I. Metal Recovery from Secondary Sources by Using Green Solvents. 7th MEMTEK International Symposium on Membrane Technologies and Applications, 17-19 October 2023, Istanbul, Türkiye.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

YAYINLAR

- Siddiqui, A. F., Yuksekdag, A., **Tuncay, G.**, Kose-Mutlu, B., Wiesner, M., & Koyuncu, I. (2021). Effect of solution chemistry on filtration performances and fouling potential of membrane processes for rare earth element recovery from red mud. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14680-1

- Koyuncu, I., Gul, BY., Esmaeili, MS., Pekgenc, E., Teber, OO., **Tuncay, G.**, Karimi, H., Parvaz, S., Maleki, A., Vatanpour, V. (2022). Modification of PVDF membranes by incorporation Fe3O4@Xanthan gum to improve anti-fouling, anti-bacterial, and separation performance, Journal of Environmental Chemical Engineering. https://doi.org/10.1016/j.jece.(2022)107784

- **Tuncay, G.**, Turken, T., Koyuncu, I. (2022). Investigation of different molecular weight Polyvinylidene Fluoride (PVDF) polymer for the fabrication and performance of braid hollow fiber membranes. Environmental Technology, https://doi.org/10.1080/09593330.(2022)2112092

- **Tuncay, G.**, Keskin, B.,Turken, T., Vatanpour, V., Koyuncu, I. (2022) Development of braid reinforced hollow fiber membranes as both ultrafiltration and nanofiltration membranes: Effect of pore forming additive on structure and performance. Journal of Applied Polymer Science. https://doi.org/10.1002/app.53098

- Yavuzturk Gul, B., Orhun Teber, O., **Tuncay, G.**, Pekgenc, E., Arabi, N., Hemmati-Eslamlu, P., Habibi-Yangjeh, A., Vatanpour, V., & Koyuncu, I. (2024). Modification of PAN electrospun nanofiber membranes with g-C3N4 nanotubes/carbon dots to enhance MBR performance. Chemosphere, 349, 140866. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140866

- Vatanpour, V., Soylu, S., Osman, D., **Tuncay, G.**, Mobaraki, A., Marjani, Z., Ziyaei Halimehjani, A., & Koyuncu, I. (2024). Improvement in dye and lead removal efficiency of PES membranes by blending sulfur containing adsorbent nanomaterials. Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(5), 113308. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113308

- Vatanpour, V., **Tuncay, G.**, Teber, O. O., Paziresh, S., Tavajohi, N., & Koyuncu, İ. (2024). Introducing the SNW-1 Covalent Organic Framework to the Polyamide Layer of the TFC-RO Membrane with Enhanced Permeability and Desalination Performance. ACS Applied Materials & Interfaces, 16(47), 65194–65210. https://doi.org/10.1021/acsami.4c14923

SUNUMLAR

- Gul B. Y., Teber O. O., **Tuncay G.**, Pekgenc E., Arabi S. N., Vatanpour V., Koyuncu I. Modification of PAN electrospun membranes with g-C3N4 NT/CDs to enhance MBR performance, Euromembrane 2022, 20-24 November 2022, Naples, Italy