T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İÇEREN ÇÖZELTİLERİN SOLVENT EKSTRAKSİYON İŞLEMİNİN İNCELENMESİ

Utku HATİPOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Haziran, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İÇEREN ÇÖZELTİLERİN SOLVENT EKSTRAKSİYON İŞLEMİNİN İNCELENMESİ

Utku HATİPOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI, Üye
Fırat Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Nadir Toprak Elementleri İçeren Çözeltilerin Solvent Ekstraksiyon İşleminin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Utku HATİPOĞLU

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 4856 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tez çalışmasının her aşamasında yaptığı katkılardan ve geçirdiğim zorlu süreçlerde esirgemediği desteklerinden dolayı, çalışmaya yönelik yüksek motivasyonuyla benim için ilham kaynağı olan, bilgi ve tecrübeleriyle çalışmamı aydınlatan saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL'a hürmetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez konuma ilham veren, beyefendiliği ve karakteri ile çok büyük saygı duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE'ye bir teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın tamamını birlikte yürüttüğüm, yaptığım araştırmalar ve literatür taramalarında her daim fikir alışverişinde bulunarak bana çok değerli bilgiler katan, bu çalışmanın ilerleyebilmesi için benimle birlikte çabalayan, henüz başında olduğum akademik kariyerim için her zaman motive edici olan ve bu doğrultuda verdiği desteği hayatım boyunca unutmayacağım, benim için çalışma ortağından ziyade bir abla olan Arş. Gör. Ayşegül BİLEN'e çok teşekkür ederim.

Yardımlarıyla deneysel çalışma sürecinin ilerlemesinde büyük katkıları olan değerli arkadaşım ve meslektaşım Arş. Gör. Ozan AYDIN'a, laboratuvar arkadaşlarım Erdoğan UĞURLU ve Fatma Sezgi ERASLAN'a, çalışmalarıma kimyasal analizleriyle destek olan YTÜ Merkez Laboratuvarı'ndan Sabriye SEL hocama, tez çalışmalarımla her zaman ilgilenen ve desteklerini asla esirgemeyen İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden Dr. Öğr. Üyesi Mertol GÖKELMA ve bölüm başkanım Prof. Dr. Sedat AKKURT hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü yollarını birlikte yürüdüğüm, tecrübeleriyle akademik kariyerimin başlamasına önemli katkısı olan kıymetli dostum Yüksek Met. Malz. Müh. Göktuğ TÖRE'ye, liseden beri her zaman benim yanımda olarak tam destek veren, dostluğumuzu kelimelerle bu teşekküre sığdıramayacağım kardeşim Met. Malz. Müh. Kağan YÜCETÜRK'e, bu günlere gelmemde sonsuz emekleri olan, her yorulduğumda beni cesaretlendirerek ayağa kaldıran canım annem Emel SÜMER HATİPOĞLU ve canım babam Murat HATİPOĞLU'na tüm kalbimle teşekkür ederim.

Utku HATİPOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 16
1.1 Literatür Özeti 16
1.2 Tezin Amacı 18
1.3 Hipotez 19
2 NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ 20
2.1 Nadir Toprak Elementlerine İlişkin Genel Bilgiler 20
2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Başlıca Özellikleri 21
2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Sınıflandırılması 24
2.4 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları 25
2.5 Nadir Toprak Elementlerinin Günümüzdeki Durumu ve Geleceği 27
3 NADİR TOPRAK ELEMENLERİNİN ÜRETİMİ 29
3.1 Nadir Toprak Elementlerinin Birincil Üretimi 29
3.2 Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Üretimi 35
4 SOLVENT EKSTRAKSİYON 39
4.1 Solvent Ekstraksiyon Prosesi ve Kimyası 39
4.2 Solvent Ekstraksiyon Reaktiflerinin Türleri 44
4.3 McCabe-Thiele Diyagramı 47
5 MALZEME VE YÖNTEM 49
5.1 Kullanılan Malzemeler ve Ekipmanlar 49
5.2 Floresan Fosfor Tozunun Karakterizasyonu 50
5.3 Floresan Fosfor Tozunun Liçi Deneyleri 51
5.4 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri 52
6 DENEYSEL SONUÇLAR 55
6.1 Floresan Fosfor Tozunun Karakterizasyonu 55
6.2 Floresan Fosfor Tozunun Liçi Deneyleri 56
6.3 Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri 58

7 SONUÇLAR **69**
KAYNAKÇA **71**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **74**

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
g	Gram
L	Litre
µm	Mikrometre
µS	Mikrosiemens
ml	Mililitre
mm	Milimetre
M	Molarite
˚C	Santigrat derece
cm	Santimetre

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
D	Dağılım Katsayısı
D’	Sıyırma Katsayısı
D2EHPA	Di(2-Etilheksil) Fosforik Asit
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
NTE	Nadir Toprak Elementleri
PC-88A	2-Etilheksil Fosfonik Asit Mono-(2-Etilheksil) Ester
ppm	Milyondaki Parça Sayısı
rpm	Dakika başına tur
SX	Solvent Ekstraksiyon
TBP	Tribütil Fosfat
XRD	X-Işını Difraktometresi
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Nadir toprak elementlerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi 20

Şekil 2.2 Nadir toprak elementlerinin yer kabuğunda bulunma oranları 21

Şekil 2.3 Lantanit Daralması 24

Şekil 2.4 Hafif ve Ağır NTE'lerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi.....25

Şekil 2.5 Ülkelerine göre dünyadaki nadir toprak elementleri rezervleri.....27

Şekil 2.6 Ülkelere göre yıllık nadir toprak elementleri üretim miktarları 28

Şekil 3.1 Bir floresan lambanın genel yapısı.....37

Şekil 4.1 Ayırma hunileri ile solvent ekstraksiyon işlemi.....39

Şekil 4.2 Solvent Ekstraksiyon yükleme ve sıyırma kademelerinin döngüsü....41

Şekil 4.3 Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri (A: Eş yönlü akım, B: Çapraz akım, C: Ters akım) 42

Şekil 4.4 Örnek bir Mccabe - Thiele diyagramı 48

Şekil 5.1 45 µm altına elenmiş atık floresan fosfor tozu.....49

Şekil 5.2 Perkin Elmer AAnalyst 800 model AAS cihazı.....50

Şekil 5.3 Floresan fosfor tozunun liç işlemi 52

Şekil 5.4 Ekstraksiyon deneylerinin yapıldığı çalkalayıcı ve ayırma hunisi.....53

Şekil 5.5 Deneysel çalışmaların akış şeması 54

Şekil 6.1 Floresan fosfor tozunun mastersizer analizi sonuçları 55

Şekil 6.2 Floresan fosfor tozunun XRD sonuçları.....56

Şekil 6.3 Cyanex 272 için seyreltici/organik oranın etkisi.....60

Şekil 6.4 Cyanex 572 için seyreltici/organik oranın etkisi.....60

Şekil 6.5 Cyanex 272 için çalkalama süresinin etkisi 62

Şekil 6.6 Cyanex 572 için çalkalama süresinin etkisi 62

Şekil 6.7 Cyanex 272 için pH'ın etkisi.....63

Şekil 6.8 Cyanex 572 için pH'ın etkisi.....63

Şekil 6.9 Cyanex 272'ten yapılan sıyırma.....65

Şekil 6.10 Cyanex 572'den yapılan sıyırma.....65

Şekil 6.11 Cyanex 272 için Mccabe-Thiele diyagramı (operasyon eğrisi organik-sulu faz oranı 2/1 için oluşturulmuş) 66

Şekil 6.12 Cyanex 572 için Mccabe-Thiele diyagramı (operasyon eğrisi organik-sulu faz oranı 1/1 için oluşturulmuş) 67

Şekil 6.13 Önerilen solvent ekstraksiyon akış şeması.....68

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Nadir toprak elementlerinin özellikleri 22
Tablo 2.2 Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları 26
Tablo 4.1 Solvent ekstraksiyonda kullanılan organik ekstraktanlar 45
Tablo 6.1 45 µm altı ve üstü floresan fosfor tozunun XRF sonuçları 55
Tablo 6.2 Eritiş ICP-MS sonuçları 56
Tablo 6.3 1. ve 2. aşama liç sonuçları 57
Tablo 6.4 Besleme çözeltisi iyon konsantrasyonu 58
Tablo 6.5 Cyanex 272 ile yapılan yükleme ve sıyırma sonucu sulu fazın metal konsantrasyonları 59
Tablo 6.6 Cyanex 572 ile yapılan yükleme ve sıyırma sonucu sulu fazın metal konsantrasyonları 59

ÖZET

Nadir Toprak Elementleri İçeren Çözeltilerin Solvent Ekstraksiyon İşleminin İncelenmesi

Utku HATİPOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Nadir toprak elementleri, günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız başta elektronik cihazlar olmak üzere, elektrikli araçlar, optik camlar, lazerler gibi pek çok alanın yanı sıra savunma sanayii ve enerji üretim sistemleri gibi stratejik alanlarda da kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının bolluğu ve bu ürünlere olan talebin gün geçtikçe katlanarak artması bu elementlere olan talebi arttırmaktadır. Nadir toprak elementleri sahip oldukları benzersiz özelliklerinden dolayı kullanıldıkları alanlarda başka elementlerce ikame edilememektedirler. Stratejik kullanım alanları ve yerlerinin doldurulamaz oluşunun beraberinde rezervlerinin oldukça kısıtlı oluşu, bu elementlerin üretimini önemli hale getirmiştir. Nadir toprak elementlerinin üretimi hidrometalurjik yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu elementlerin benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı bir arada bulunma eğilimleri ayrıştırılmalarında problem oluşturmaktadır. Bu yüzden hidrometalurjik yöntemler nadir toprak metallerin üretimindeki tek alternatiftir.

Solvent ekstraksiyon yöntemi sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının, organik solventler kullanılarak ayrıştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Ayrıştırılması güç olan nadir toprak elementlerinin hem birincil hem de ikincil üretimi proseslerinde bu yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde ilk aşamada, kullanılan organik

solventler sahip oldukları özelliklere göre belirli metal iyonlarıyla seçici olarak bağ kurarlar, bu işleme yükleme adı verilir. Yükleme aşamasından sonra organik faza geçmiş olan metal iyonları, sıyırma adı verilen bir sonraki aşama ile organik solventlerdeki komplekslerden koparılarak inorganik faza geçirilir. Bu şekilde solvent ekstraksiyon prosesi tamamlanır ve metal iyonları iki ayrı çözeltide ayrıştırılmış olarak elde edilir.

Yapılan bu çalışmada çözeltiye alınmış nadir toprak elementlerinin solvent ekstraksiyon prosesi ile ayrıştırma davranışı incelenmiştir. Solvent ekstraksiyon işlemini öncesinde hazırlanan besleme çözeltisi floresan fosfor tozunun liç edilmesi ile elde edilmiştir. Bu liç işlemi iki aşamalı bir prosesle gerçekleştirilerek, besleme çözeltisinin mümkün olan en az oranda empürite içermesi sağlanmıştır. Bu işlemle çözeltiye, fosfor tozunun yapısındaki nadir toprak elementlerinden itriyum ve evropiyumun geçmesi sağlanmıştır. Solvent ekstraksiyon prosesinde yükleme ve sıyırma işlemlerine parametrelerin verim üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yükleme aşamasının 4 kez tekrarlanması sonucunda itriyumun tamamen çözeltiden uzaklaştırılarak evropiyumdan ayrıştırılabildiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nadir toprak elementeri, floresan fosfor tozu, geri kazanım, solvent ekstraksiyon

ABSTRACT

Investigation of Solvent Extraction Process of Solutions Containing Rare Earth Elements

Utku HATİPOĞLU

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Burak BİROL

Rare earth elements are used in many areas such as electronic devices, which we frequently use in our daily lives, electric vehicles, optical glasses and lasers, as well as in strategic areas such as defence industry and energy production systems. The abundance of usage areas and the exponential increase in demand for these products day by day increases the demand for these elements. Due to their unique properties, rare earth elements cannot be substituted by other elements in the areas where they are used. The production of these elements has become important due to their strategic use and irreplaceability, as well as the fact that their reserves are very limited. Rare earth elements can be produced by hydrometallurgical methods. Since these elements have similar physical and chemical properties, their tendency to coexist creates problems in their separation. Therefore, hydrometallurgical methods are the only alternative for the production of rare earth metals.

Solvent extraction method is a method that allows the separation of metal ions in aqueous solutions using organic solvents. This method is used in both primary and secondary production processes of rare earth elements that are difficult to separate. In the first stage of this method, the organic solvents used selectively bond with certain metal ions according to their properties, this process is called loading. After the loading stage, the metal ions that have passed into the organic phase are

detached from the complexes in the organic solvents and passed into the inorganic phase by the next stage called stripping. In this way, the solvent extraction process is completed and metal ions are obtained separated in two separate solutions.

In this study, the separation behaviour of rare earth elements taken in solution by solvent extraction process was investigated. The feed solution prepared before the solvent extraction process was obtained by leaching fluorescent phosphorus powder. This leaching process was carried out in a two-step process to ensure that the feed solution contained the minimum amount of impurity. With this process, yttrium and europium, which are rare earth elements in the structure of phosphorus powder, were provided to pass into the solution. The effect of the parameters on the yield of the loading and stripping processes in the solvent extraction process was analysed. According to the results obtained, it was concluded that yttrium could be completely removed from the solution and separated from europium as a result of repeating the loading stage 4 times.

Keywords: Rare earth elements, fluorescent phosphorous powder, recycling, solvent extraction

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nadir toprak elementleri (NTE) olarak adlandırılan elementler grubu, periyodik tabloda yer alan atom numarası 57-71 arasındaki 15 lantanit elementine ek olarak atom numarası 21 olan skandiyum ve 39 olan itriyumdan oluşmaktadır. Bu elementler benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdiklerinden birlikte tanımlanırlar. Bu grup elementleri "nadir" olarak isimlendirilmiş olmasına rağmen aslında doğada pek nadir değillerdir. Bilinen pek çok elementten daha yüksek miktarlarda doğada bulunan NTE'lerin bu şekilde tanımlanmasının sebebi minerallerinden üretim zorluğudur.

NTE'lerin fiziksel ve kimyasal olarak birbirlerine benzerlik göstermesinin sebebi elektronik yapılarının benzerliğidir. Bu benzerlik birbirlerinden ayırt edilebilmelerinde sorun yaratır. Benzer yapılarından dolayı bir arada bulunma davranışı gösterirler. NTE'ler çoğunlukla sıkı paket hegzagonal ve yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Atom numarası arttıkça elektronların yerleşmesi 4f orbitaline gerçekleşir. Bununla birlikte, her biri kısmen doldurulmuş 4f orbitaline sahip olduğu için tüm NTE'ler +3 değerliğe sahiplerdir.

NTE'ler pek çok farklı şekilde sınıflandırılabilmektedir. En çok tercih edilen sınıflandırma atomik ağırlığa göre ve ekonomik öneme göre yapılan sınıflandırmadır. NTE'ler atomik ağırlıklarına göre hafif ve ağır nadir toprak elementleri olacak şekilde iki alt gruba ayrılırlar. Ekonomik önem açısından yapılan sınıflandırmada ise kritik, kritik olmayan ve bol bulunan olmak üzere 3 alt grup bulunur.

Sahip oldukları benzersiz özellikleri sayesinde yüksek teknolojik malzemeler başta olmak üzere çeşitli endüstriyel alanlarda NTE kullanımı mümkündür. Birbirlerinden ayrılmaları oldukça güç olduğundan uygulama alanlarında bir arada bileşik veya alaşım olarak kullanılabilmektedirler. Elektronik cihazlar, enerji sistemleri, savunma sanayii ve aydınlatmalarda NTE kullanımı oldukça popülerdir.

Pek çok alanda kullanım ihtiyacı duyulan NTE'lerin üretimleri de önemli olmaktadır. NTE'ler doğada 250'den fazla mineralin yapısına eser oranlarda dağılmış durumdadır. Bu minerallerin çoğundan ekonomik olarak NTE üretimi mümkün olmamaktadır. Ekonomik değeri olan NTE mineralleri çok az sayıdadır. Başlıca NTE mineralleri olarak bastnazit, monazit ve ksenotim sayılabilir. Bu minerallerden NTE üretiminde hidrometalurjik yollar tercih edilmektedir. Madenden çıkarılan cevhere zenginleştirme işlemleri uygulanmasının ardından sırasıyla kimyasal çözündürme ve ayrıştırma işlemleri yapılır.

NTE'lerin cevherden üretimine alternatif olarak atıklardan ikincil üretimleri de mümkündür. NTE'lerin geri kazanılabileceği ürünler arasında mıknatıslar, piller ve floresan lambalar öne çıkmaktadır. Bu ürünlerden NTE'lerin geri kazanılmasında kullanılan yöntemler sırasıyla liç, solvent ekstraksiyon ve çöktürmedir.

Solvent ekstraksiyon (SX), çözeltilerdeki metal iyonlarının seçici olarak ayrıştırılabilmesini sağlayan hidrometalurjik bir yöntemdir. Bu yöntemde yoğunlukları birbirlerinden farklı ve birbirleri içerisinde çözünmemesi gereken sulu faz ile organik faz arasında iyon geçişi sağlanmasıyla ayrıştırma gerçekleşir.

Solvent ekstraksiyon yöntemi yükleme ve sıyırma olmak üzere iki aşamadan meydana gelmektedir. Yükleme aşamasında ayrıştırılması istenilen metal iyonlarının bulundukları sulu fazdan organik faza geçmesi gerçekleşirken, sıyırma aşamasında da bunun tam tersi olarak yüklendikleri organik fazı terk ederek sulu faza geçmeleri gerekmektedir. Yükleme işlemi esnasında sulu fazda bulunan serbest metal iyonları organik fazda bulunan organik komplekslerine bağlanırlar. Sıyırma işlemi esnasında da bu bağlar koparak metal iyonları sulu faza geri döner.

Endüstriyel olarak uygulanan işlemlerde yükleme ve sıyırma adımları yüksek verim elde edebilmek için birden çok kez tekrarlanmaktadır. Tekrarlama işlemleri akış sırasına göre üç farklı türdedir. Bunlar eş yönlü akım, çapraz akım ve ters akım yöntemleridir. Endüstride kullanılan yöntem ters akım yöntemidir.

Solvent ekstraksiyon işlemlerinde organik faz için kullanılabilen pek çok sayıda organik ekstraktant vardır. Yapılarına göre organik ekstraktantlar asidik, bazik ve nötr olmak üzere üç çeşittir. Solvent ekstraksiyon işlemlerinde kullanılacak ekstraktantlarda sulu faz ile çözünürlüğünün düşük olması, kararlı olmaları,

seyrelticiler ile karışabilir, yüksek yükleme kapasitesine sahip ve yanıcı, uçucu ve toksiklik gibi özellikler aranmaktadır.

Organik ekstraktantların yüksek olan viskozitesini düşürmek amacıyla kullanılan organik sıvılara "seyreltici" denilir. Seyrelticiler, organik ekstraktana ilave edilerek, organik fazın hareket kabiliyetinin artmasını sağlaması sayesinde solvent ekstraksiyon işlemlerinin verimini arttırır. Kullanılacak seyrelticilerin özellikleri maliyetinin düşük olması, toksik olmaması, yanmaya dayanıklı, organik fazda çözünebilir ve kararlılığını kaybetmeyen şeklindedir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde önemli stratejik alanlar ve teknolojik malzemelerde NTE'lerin kullanımı artmaktadır. Artan talep karşısında arzı sağlayabilmek için ihtiyaç duyulan NTE kaynaklarına Çin'in tek başına hakim oluşu diğer ülkeleri alternatif kaynak arayışına yöneltmiştir. Bu sebeple de ikincil kaynaklar olan atık malzemelerden NTE üretimi büyük önem arz etmektedir.

NTE'lerin benzer kimyasal özelliklerinden kaynaklı bir arada bulunma eğilimi göstermeleri üretimleri esnasında ayrıştırılmalarını kısıtlamaktadır. Çözeltilerdeki metal iyonlarının ayrıştırılmasını sağlayan solvent ekstraksiyon yöntemi bu soruna çözüm olabilmektedir. Bu sebeple solvent ekstraksiyon yöntemi NTE'lerin hem birincil üretimi hem de ikincil üretimi proseslerinde kullanılmaktadır. NTE üretiminde oldukça kritik göreve sahip solvent ekstraksiyon yönteminin iyi bilinmesi ve doğru şekilde uygulanması, bu elementlerin elde edilebilmesi konusunda büyük fayda sağlayacaktır.

Bu çalışmada, liç çözeltilerindeki NTE'lerin solvent ekstraksiyon yöntemiyle ayrıştırılması işlemine solvent ekstraksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Solvent ekstraksiyon işleminde yeni tür organik solventler olan Cyanex 272 ve Cyanex 572 kullanılarak ekstraksiyon verimlerine etkileri kıyaslanarak incelenmiştir.

Ayrıca bu çalışmanın kapsamında, deneysel prosedürlerde NTE kaynağı hammadde olarak sentetik olarak hazırlanmış çözeltiler kullanmak yerine, NTE içeren bir atık olan floresan fosfor tozu tercih edilmiştir. Bu şekilde atık hammaddelerden NTE kazanılmasına yönelik doğrudan kullanılabilecek bir proses önermek amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

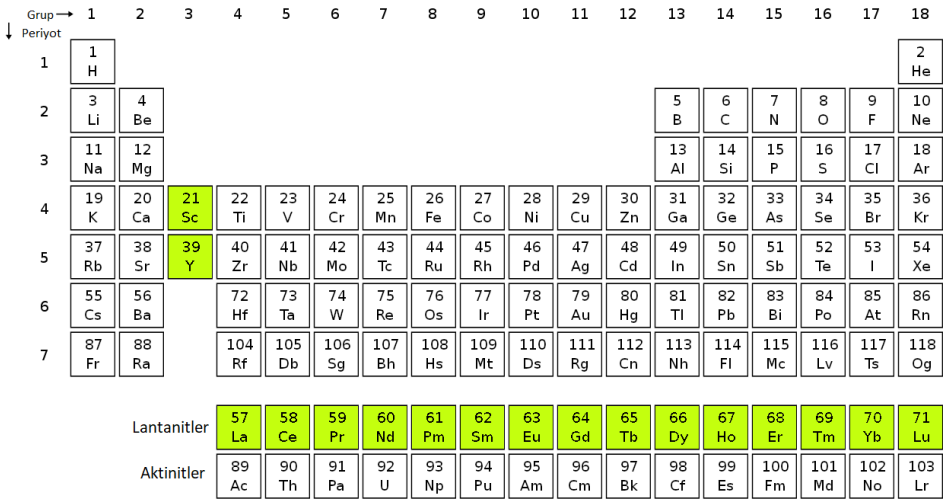
Bu çalışmada NTE'ler solvent ekstraksiyon işlemi ile en yüksek verimle ayrıştırılmaya çalışılacaktır. Bu doğrultuda, solvent ekstraksiyon işleminde besleme çözeltisi olarak kullanılacak çözeltinin liç işlemi ile elde edilmesi esnasında, solvent ekstraksiyon işlemi sonucunda en yüksek verimi sağlayacak besleme çözeltisinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun sonucunda hem solvent ekstraksiyon işleminin adım sayısı azaltılacak hem de daha yüksek saflıkta NTE elde edilmiş olunacaktır.

Solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan organik solventlerin farklı metal iyonlarına karşı seçicilik gösterme özelliklerinden faydalanılarak NTE'leri diğer metallerden ayırma ve NTE'leri birbirlerinden ayırmak mümkün olabilmektedir. Literatürdeki çalışmalar araştırılarak bu özellikleri gösteren organik solvent türleri bu çalışmada kullanılmak üzere belirlenmiş ve söz konusu organik solventler için solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma parametreleri incelenmiştir.

2
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

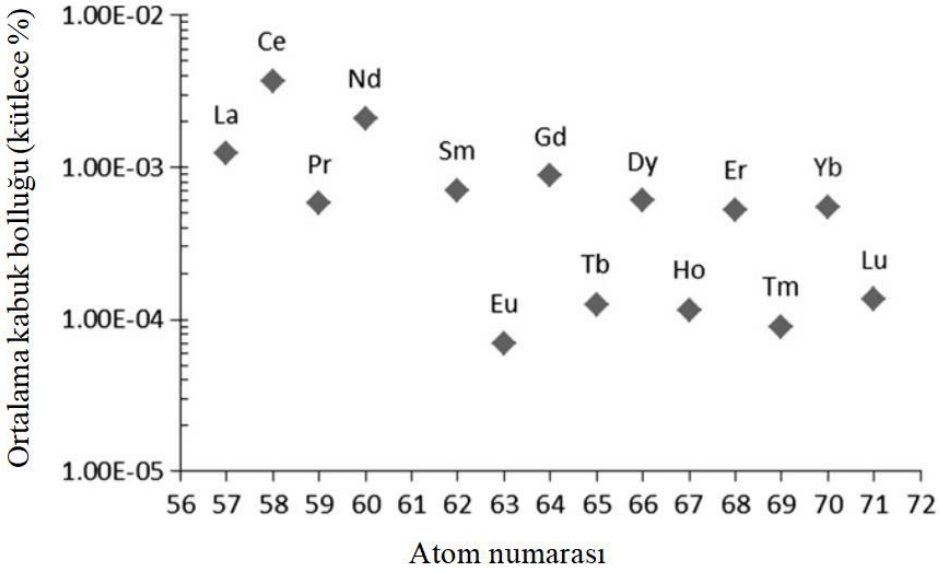
2.1 Nadir Toprak Elementlerine İlişkin Genel Bilgiler

Nadir toprak elementleri (NTE), Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) kurumunun yaptığı tanımlamaya göre; 15 lantanit grubu elementi ile birlikte skandiyum (Sc) ve itriyumu (Y) içermektedir. Lantanit grubunu oluşturan 15 element ise şunlardır; lantan (La), seryum (Ce), praseodimiyum (Pr), neodimiyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) ve lütesyum (Lu) [1]. Lantanitler atom numarası 57 (lantan) ile 71 (lütesyum) arasındaki elementleri kapsar ve periyodik tabloda IIIA grubunda yer alırlar. Nadir toprak elementlerinin gösterildiği periyodik tablo Şekil 2.1'de verilmiştir. Bu 15 element elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanan benzer kararlı bir 3+ oksidasyon derecesi ve belirli bir koordinasyon numarası için artan atom numarası ile birlikte sabit ve küçük miktarlarda iyonik yarıçaplarında küçülme davranışı gösterir. Bu şekilde sahip oldukları benzer fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklı aynılıklarından dolayı söz konusu 15 element periyodik tabloda bir arada gösterilirler [2]. Skandiyum ve itriyum, lantanitler ile benzer fiziksel ve kimyasal özellikler göstermeleri ve benzer minerallerde birlikte bulunmaları sebeplerinden ötürü NTE olarak değerlendirilirler [3].



Şekil 2.1 Nadir toprak elementlerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi

NTE'ler "nadir" olarak isimlendirilmesine karşın aslında pek nadir değillerdir. Aslında doğada pek çok elementten daha fazla miktarda bulunurlar. Böyle bir tanımlamanın yapılmasının sebebi; bu elementlerin cevherlerdeki tenörünün ekonomik kar sağlayamayacak kadar düşük konsantrasyonlarda olması ve tenör yükselse bile bu elementleri işlemenin zor ve yüksek maliyetli olmasıdır. NTE'ler yer kabuğunda ortalama miktar olarak pek nadir olmasa da, konsantre ve ekonomik NTE cevheri bulmak çok düşük ihtimaldir. NTE'ler yer kabuğunda dağınık halde ancak kendi içlerinde bir arada olarak bulunurlar. NTE'lerin doğada bulunma miktarları Şekil 2.2'de verilmiştir. Şekil 2.2'ye göre bulunma miktarı en yüksek olan NTE'lerden Ce 63 ppm, La ise 31 ppm kadar yer kabuğunda vardır. Doğada ortalama 28 ppm bakır (Cu) ve 17 ppm kurşun (Pb) bulunduğu göz önünde bulundurulursa aslında Ce ve La oldukça bol miktarda doğada mevcuttur. En az miktarda bulunan NTE'lerden Tm 0.3 ppm ve Lu 0.31 ppm kadar doğada mevcutken, aslında Au (0.0015 ppm) ve Ag (0.053 ppm) gibi elementlerden çok daha fazla miktarlarda bulunmaktadır. NTE'lerin yer kabuğundaki toplam miktarı yaklaşık 169 ppm civarındadır [4, 5].



Şekil 2.2 Nadir toprak elementlerinin yer kabuğunda bulunma oranları [5]

2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Başlıca Özellikleri

NTE'ler kimyasal açıdan birbirleri ile benzerlik gösterirler, bununla birlikte tek bir kimyasal yapı gibi davranarak cevherlerin içerisinde daima bir arada bulunurlar. Bu kimyasal benzerlik, NTE'lerin elektronik konfigürasyonlarının birbirlerine oldukça

benzemesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı NTE'lerin karakterize edilmeleri oldukça zordur. Ayrıca bu kimyasal benzerlik durumu, üretimleri esnasında selektivitenin düşük olmasına sebep olduğundan, endüstriyel üretimde teknik sorunlar ve yüksek maliyetlere yol açmaktadır [4, 6]. Nadir toprak elementlerinin bazı özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Nadir toprak elementlerinin özellikleri [6–8]

Element	Simge	Atom Numarası	Atom Ağırlığı	Yoğunluk (g/cm^3)	İyonik Yarıçap (Å)	Elektron Konfigürasyonu
Skandiyum	Sc	21	44.95	2,989	1,04	$3d^1 4s^2$
İtriyum	Y	39	88.90	4,469	1,02-0,92	$4d^1 5s^2$
Lantan	La	57	138.90	6,146	1	$4f^0 5d^1 6s^2$
Seryum	Ce	58	140.11	8,160	0,99	$4f^1 5d^1 6s^2$
Praseodim	Pr	59	140.90	6,773	-	$4f^3 5d^0 6s^2$
Neodimyum	Nd	60	144.24	7,008	1,11-0,96	$4f^4 5d^0 6s^2$
Prometyum	Pm	61	145.00	7,264	1,06-0,96	$4f^5 5d^0 6s^2$
Samaryum	Sm	62	150.30	7,520	0,94	$4f^6 5d^0 6s^2$
Evropiyum	Eu	63	151.96	5,244	0,92	$4f^7 5d^0 6s^2$
Gadolinyum	Gd	64	157.25	7,901	0,91	$4f^7 5d^1 6s^2$
Terbiyum	Tb	65	158.92	8,230	0,89	$4f^9 5d^0 6s^2$
Disporsiyum	Dy	66	162.50	8,551	0,87	$4f^{10} 5d^0 6s^2$
Holmiyum	Ho	67	164.93	8,795	0,86	$4f^{11} 5d^0 6s^2$
Erbiyum	Er	68	167.26	9,066	0,93-0,85	$4f^{12} 5d^0 6s^2$
Tulyum	Tm	69	168.93	9,321	0,84	$4f^{13} 5d^0 6s^2$
İterbiyum	Yb	70	173.04	6,966	0,88	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
Lutesyum	Lu	71	174.97	9,841	0,99	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

NTE'lerin çoğunluğu gümüşümsü-beyaz parlak renkliyken bazıları uçuk sarı renklidir. Kesildiklerinde hava ortamında parlaklıklarını hızla kaybederek donuklaşırlar. NTE'lerin reaksiyon hızı ısının artması veya pH'ın düşmesi ile artış gösterir [4, 6].

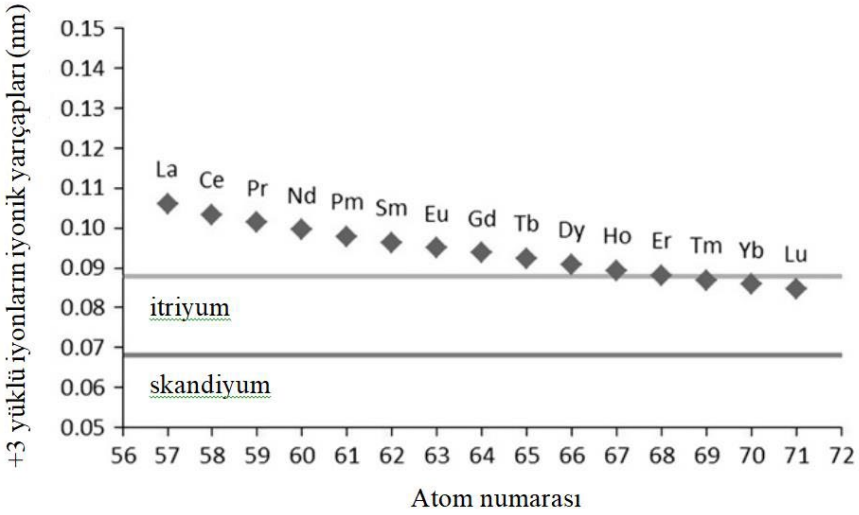
NTE'ler çoğunlukla sıkı paket hekzagonal veya yüzey merkezli kübik kafes yapısındayken, samaryum rombohedral kristal yapıda, evropiyum ise hacim merkezli kübik kristal yapısındadır. Ayrıca seryum grubundaki elementlerin çoğunluğu allotropik dönüşüm gösterirler [6].

NTE'lerin iyonik yarıçaplarının birbirlerine çok benzer olması, pek çok mineralde birbirlerinin yerini alabilmelerini sağlar. Bu durum NTE'lerin birbirlerinden ayrıt edilebilmelerinin oldukça güç olmasına sebep olur [5].

NTE'lerin benzer fizikokimyasal özellikleri, sahip oldukları elektronik yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu özellikler kimyasal açıdan, bu elementlerin çoğunluğunun 4f elektron orbitallerini kısmen işgal etmesinden dolayı açığa çıkmaktadır. Lantanitler kararlı (Xe) $4f^n$(n:0-14) konfigürasyonuna sahiptir ve bu yüzden genelde +3 oksidasyon derecesinde bulunurlar. Sulu çözeltilerde +3 değerlikli NTE'ler oldukça kararlıdırlar. Eu'da +2 ve Ce'de +4 oksidasyon derecesi görülmektedir ve pratik olarak bu oksidasyon dereceleri sadece sulu çözeltilerde meydana gelmektedir. Eu'daki +2 oksidasyon derecesi normal sıcaklık koşullarında değil, sadece sıcak hava koşullarında geçerlidir. Eu için +2 oksidasyon derecesi mobiliteyi arttırmaktadır. Eu'nun +2 oksidasyon derecesi, +3 oksidasyon derecesine göre daha az asidiktir ve pH=7,5-8'de +3 değerlikli lantanit hidroksitler çökerken evropiyum (II) hidroksit çökmez. Ce için ise +4 oksidasyon derecesi +3 oksidasyon derecesine göre daha fazla asidiktir ve seryum (IV) hidroksit pH=1'de çökelti meydana getirir [4, 5].

Lantanitlerde elektronların atomik orbitallere yerleşmesi, atom numarası 57 olan (Xe) $6s^2 5d^1$ konfigürasyonlu La'dan başlayarak, 4f orbitali atomlarını doldurarak atom numarası 71 olan Lu'ya kadar sürer (fakat La ve Gd için istisnai olarak elektronların yerleşmesi 4f orbitali yerine 5d orbitaline olmaktadır). Elektronların eklendiği 4f orbitali, komşu alt tabakalar tarafından yoğun şekilde korunan bir orbitaldir. Özellikle 5s ve 5p orbitalleri tarafından 4f orbitaline girişimler gerçekleşir. Orbitallerin açığa çıkardığı bu yapı yüzünden 4f orbitalindeki elektronlar birbirlerini perdeleyemezler. Böylece 4f orbitali çekirdek yükünden korunamaz ve 4f elektronlarının sayılarının artmasıyla efektif çekirdek yükü de artış gösterir. Elektron sayısının artmasına rağmen çekirdek yükünün de artmasıyla söz konusu elementlerin (La'dan Lu'ya) atom ve iyon yarıçapları artış yerine azalma gösterir. Yani bir başka deyişle atom sayısının artmasıyla elektron kabukları

atom çekirdeğine yakınlaşırlar. Bu duruma "lantanit daralması" denilir. Şekil 2.3'de NTE'lerin iyonik yarıçapları gösterilmiştir. Lantanitlerde atom numarası arttıkça aktivitenin azalması, +3 değerlikli iyonlarının bazikliğinin azalması ve oluşturdukları kompleks yapılardaki kararlılığın artmasının ortak sebebi lantanit daralmasıdır [4, 5].



Şekil 2.3 Lantanit Daralması [5]

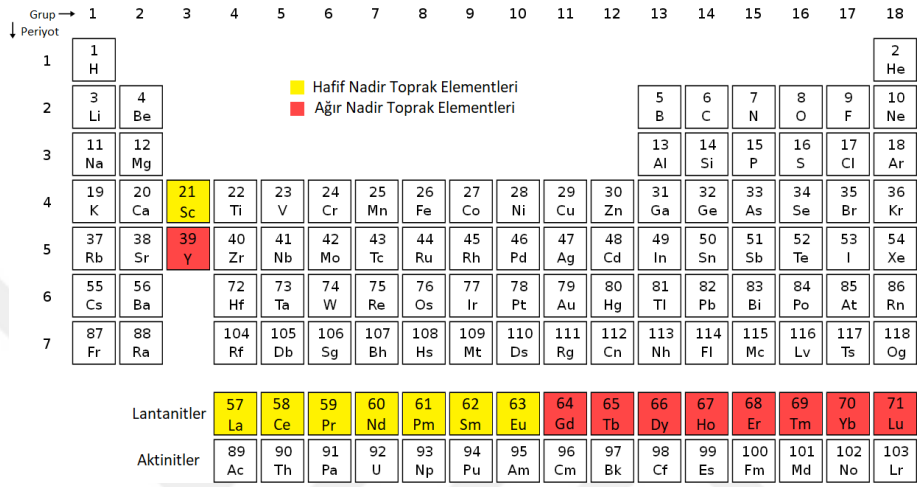
Benzersiz elektronik konfigürasyona sahip NTE'ler ve NTE'lerin bileşiklerinin reaktiflikleri oldukça yüksektir. Ametallerin çoğunluğuyla (hidrojen, oksijen ve kükürt başta olmak üzere) rahatlıkla tepkimeye girerler. NTE'ler oksijenle kolaylıkla tepkime verebildiği için, indirgenmeye dirençli metaller için indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca bunlara ek olarak NTE'lerin oluşturduğu iyonik NTE-ligand kompleksleri pek çok inorganik (fosfatlar, karbonatlar vb.) ve organik (fulvik asit, hümik asit vb.) ligandlar tarafından meydana getirilebilmektedir [5].

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Sınıflandırılması

NTE'lerin çeşitli kıstaslara göre sınıflandırılabilmesi mümkündür. Bu sınıflandırmalar elementlerin karakteristik özellikleri, kimyasal verileri, iyonik yarıçapları ve elektronik konfigürasyonları göz önünde bulundurularak yapılırlar. Ancak yapılan tüm sınıflandırmalar arasında kesin bir uzlaşı bulunmamakta ve aynı özelliğe göre yapılmış fakat farklı olan sınıflandırmalar mevcuttur.

NTE'ler için başlıca yapılan sınıflandırma atomik ağırlıklarına göre yapılmaktadır. Bu sınıflandırma hafif nadir toprak elementleri ve ağır nadir toprak elementleri

olmak üzere iki alt grup şeklinde yapılır. Hafif alt grup atom numarası 57-63 arası olan elementleri içerir ve bu gruba seryum grubu da denir. Ağır alt grup ise atom numarası 64-71 arası olan elementleri ve benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oldukları için atom numarası 21 olan skandiyum ve 39 olan itriyumu içerir ve bu gruba itriyum grubu da denir [9]. Şekil 2.4'de periyodik tablo üzerinde hafif ve ağır NTE'ler gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Hafif ve Ağır NTE'lerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi

Yapılmış bir başka sınıflandırmada ise NTE'ler ekonomik önemleri açısından üç gruba ayrılmışlardır:

- Zor bulunur nadir toprak elementleri: itriyum (Y), evropiyum (Eu), neodimyum (Nd), disproziyum (Dy), terbiyum (Tb) ve erbiyum (Er)
- Yeterli durumdaki nadir toprak elementleri: gadolinyum (Gd), lantan (La) ve praseodimyum (Pr)
- Sık bulunur nadir toprak elementleri: seryum (Ce), iterbiyum (Yb), holmiyum (Ho), tulyum (Tu), lutesyum (Lu)

Bu gruplandırma yapılırken NTE'lerin arz ve talep durumları göz önünde bulundurulmuştur. Kritik olma eşiği olarak, bir elementin talebinin üretim miktarını aşması baz alınmıştır. Üretim miktarı ile talep miktarı birbirlerine yakınsa kritik olmayan, üretim miktarı talepten yüksekse bol olarak kabul edilmiştir [10].

2.4 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Sahip oldukları özel fiziksel ve kimyasal nitelikleriyle NTE'lerden pek çok farklı endüstride ve ileri teknoloji uygulamalarında faydalanılır. NTE'ler kendi içlerinde

benzer kimyasal yapıya sahip olduğu için genelde bir arada bulunurlar. Bundan dolayı kullanım alanları birbirleriyle ilişkilidir ve uygulamalarda birbirlerini tamamlayıcı görev üstlenirler. NTE'lerin metal olarak, alaşım yapılarak veya bileşikler halinde de kullanımı vardır [4].

NTE'ler çağımızın yüksek teknoloji malzemelerinde, çevre dostu uygulamalarda, askeri teknoloji endüstrisinde ve enerji üretimi uygulamaları gibi kritik alanlarda kullanılırlar. Bu yüzden NTE'ler stratejik öneme sahip elementlerdir. Günlük yaşamda sıklıkla kullanılan ürünlerden olan bilgisayarlarda, DVD'lerde, süper iletkenlerde, mıknatıslarda, şarj edilebilir pillerde, cep telefonlarında, LED aydınlatmalarda, floresan malzemelerde, cam katkı maddelerinde, güneş panellerinde ve modern tıp uygulamalarında NTE'ler bulunmaktadır [9].

Kullanım alanı en çok olan NTE'ler arasında itriyum, lantan, seryum, neodimyum ve skandiyum sayılabilir. NTE'lerin kullanım alanları Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

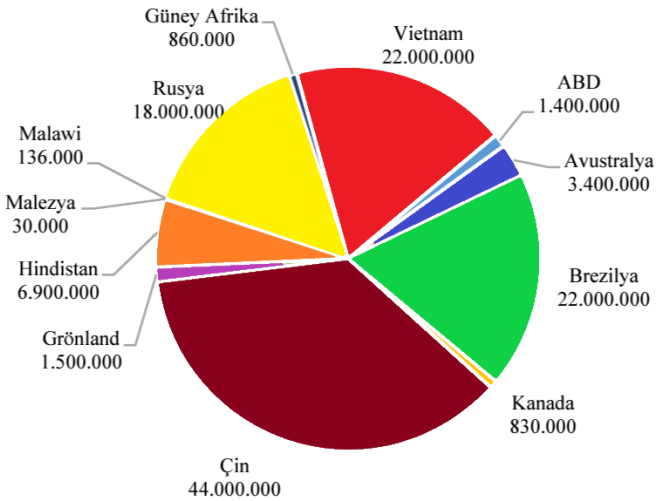
Tablo 2.2 Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları [7, 11]

Kullanım Alanı	Kullanılan NTE	Kullanıldığı Ekipman veya Sistem
Mıknatıslar	Nd, Tb, Dy, Pr	Harddisk, disk sürücü motoru, jeneratör, otomobil parçaları ve fren sistemi, mikrofon ve hoparlör, manyetik soğutucu, mikrodalga güç tüpü, rulman, manyetik rezonans görüntüleyici, iletişim sistemleri
Katalizörler	Nd, La, Ce, Pr	Petrol rafinasyonu, yakıt katkısı, endüstriyel atık arıtma sistemi, kimyasal işlemler, katalitik çeviriciler, gübre
Camlar	Nd, Gd, Er, Ho, La, Ce, Pr	Ultraviyole cam, kontakt lens, gözlük camı, parlatma solüsyonu, termal ayna, kaplama, X-ışını cihazı
Seramikler	Nd, Y, Eu, Gd, Lu, Dy, La, Ce, Pr	Sensör, kapasitör, renklendirici, sintilatör, refrakter
Metal Alaşımları	Nd, Y, La, Ce, Pr	Yakıt hücresi, Nikel-metal hidrür pil, hidrojen depolama sistemi, yüksek performans çelikleri, süper alaşımlar, yüksek kaliteli alüminyum alaşımları
Fosforlar	Nd, Y, Eu, Tb, Er, Gd, Ce, Pr	Floresan lamba, medikal görüntüleme cihazı, fiber optik kablolar, LCD ve CRT ekranlar, lazerler
Savunma Sanayii	Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Lu, Sm, Pr, La	Uydu haberleşme sistemi, füzeler, hava taşıt parçaları, yönlendirme sistemleri

2.5 Nadir Toprak Elementlerinin Günümüzdeki Durumu ve Geleceği

Kullanım alanlarının çok sayıda olması ve stratejik alanlardaki işlevi gereği NTE'ler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Hızla gelişen teknoloji ile birlikte ürünlerden beklenilen performans özellikleri değişmektedir. Korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, optik ve elektromanyetik gibi özelliklerin sağlanabilmesi için NTE katkılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin günlük hayatımızda artık neredeyse her yerde kullandığımız elektronik cihazların boyutlarının küçültülebilmesi için ihtiyaç duyulan kalıcı mıknatısların yapılarında NTE bulunmaktadır. Bunun gibi pek çok kullanım alanında NTE'ye olan talebin artması bu elementler üzerinde siyasi politikaların şekillenmesine sebep olmuştur [5, 11].

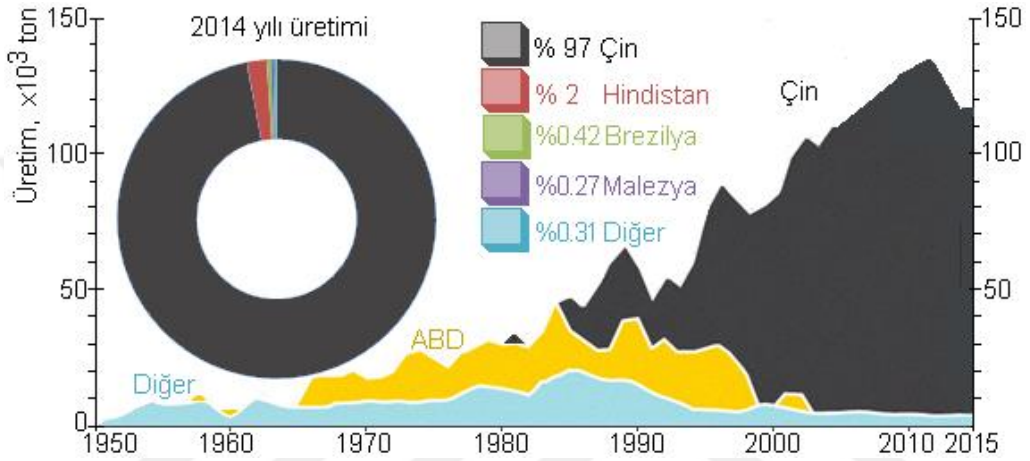
Dünyadaki NTE rezervlerinin tam miktarı ülkelerin stratejik olarak ellerindeki verileri net olarak paylaşmaması sebebiyle bilinmemektedir. Bilindiği kadarıyla toplam rezervler 140 $x10^6$ ton civarındadır. Bu rezervlerin çoğunluğu 8 ülkeye ait olmakla birlikte en büyük paya açık ara farkla Çin sahiptir. Ülkelerin sahip oldukları NTE rezervleri Şekil 2.5'de verilmiştir. Çin'deki ve dünyadaki bilinen en büyük NTE madeni Bayan Obo madenidir. Çin'in ardından Japonya, Rusya ve ABD gibi ülkelerde de önemli madenler bulunmaktadır [11].



Şekil 2.5 Ülkelerine göre dünyadaki nadir toprak elementleri rezervleri [12]

Rezervlerde sahip olduğu üstünlük ile birlikte NTE üretiminde de Çin'in büyük hakimiyeti vardır. Ülkelere göre NTE üretim miktarları Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Şekilde görüldüğü üzere Çin dünyada yıllık NTE üretiminin %90'ından fazlasını tek başına karşılamaktadır. Diğer ülkelerin kısıtlı rezervleri ve üretim maliyetleri konusunda rekabetçi olamamaları göz önünde bulundurulduğunda NTE pazarında Çin tek hakim olarak kabul edilmektedir. Bu durum NTE tüketicisi ülkelerde zaman zaman hammadde sıkıntısına yol açmaktadır. Ayrıca Çin'in alacağı politik tercihlerden dolayı küresel açıdan NTE arzının sıkıntıya düştüğü durumlar geçmişte yaşanmıştır. Böylesi durumların önüne geçebilmek için NTE tüketicisi ülkeler alternatif NTE kaynakları arayışına girişmişlerdir [11].



Şekil 2.6 Ülkelere göre yıllık nadir toprak elementleri üretim miktarları [11]

3
NADİR TOPRAK ELEMENLERİNİN ÜRETİMİ

3.1 Nadir Toprak Elementlerinin Birincil Üretimi

Birincil üretim, hammadde olarak yer kabuğundan çıkan cevherin kullanıldığı yöntemlerdir. NTE'lerin birincil üretiminde hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler sırasıyla cevher zenginleştirme, kimyasal işlemler ve ayırma-saflaştırma yöntemleridir.

3.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Rezervleri

NTE'ler yaklaşık 250 mineralin yapısında silikatlar, oksitler, karbonatlar, fosfatlar ve halojenürler gibi farklı yapılar halinde ve bir arada bulunurlar. Ancak bu kadar çok sayıda bulunmalarına rağmen minerallerin büyük çoğunluğunda NTE konsantrasyonu ticari açıdan ekonomik kar getiremeyecek kadar düşüktür. Günümüzde bilinen NTE içeren minerallerin çoğunun konsantrasyonu 10-300 ppm arasındadır. Az sayıda olan ticari kalitedeki NTE mineralleri şunlardır; bastnazit [$(Ce,La)CO_3F$], monazit [$(Ce,La,Nd,Th)PO_4$] ve ksenotim [YPO_4]. Dünyada bulunan bütün nadir toprak kaynakları yaklaşık olarak %95 oranında bu üç mineralde bulunur. Bulunma sıklığına göre mineraller sırasıyla çoktan aza doğru; bastnazit, monazit ve ksenotimdir [5].

3.1.1.1 Bastnazit

İçerdiği nadir toprak oksit oranı yaklaşık %72 olan bir florokarbonat mineralidir. Çoğunlukla hafif nadir toprak elementleri içerse de düşük miktarlarda ağır nadir toprak elementlerini de içerebilmektedir. Genelde damarlar şeklinde ve kompleks yapıya sahip karbonat silikat kayaçlar tarafından dissemine olmuş haldedirler. Bununla birlikte kimyasal etkiler tarafından rahatlıkla bozunabildikleri için plaserlerde bulumazlar. Dünyadaki en büyük bastnazit yatakları Çin'deki Bayan Obo cevheri ve ABD'deki Mountain Pass cevheridir [13].

3.1.1.2 Monazit

İçerdiği nadir toprak metalleri oranı %60-70 olan ve bununla birlikte %20'ye kadar ThO_2 içeren bir ağır fosfat mineralidir. Kimyasal etkilere karşı dirençli ve yoğunluğu yüksek olan monazit, bu özelliklerinden dolayı manyetit, ilmenit, rutil ve zirkon gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarının yapısında yer alır ve genelde bu minerallerin eldesi esnasında yan ürün olarak üretimi yapılır. Dünyada yer alan en büyük monazit yatakları Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, ABD, Brezilya ve Çin'de bulunmaktadır [13].

3.1.1.3 Ksenotim

İçerdiği nadir toprak metalleri oranı %53-65 olan bir itriyum fosfat mineralidir. Volkanik, tortul, metamorfik gibi pek çok farklı kayaç türünde görülmekte olan bir mineraldir. Ksenotim yapısında, bastnazit ve monazitten farklı olarak çoğunlukla Y ve önemli oranda ağır NTE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) bulundurur. Dünyada yer alan en büyük ksenotim yatakları Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'de bulunmaktadır [5, 13].

3.1.2 Cevher Zenginleştirme İçin Uygulanan İşlemler

Cevher zenginleştirme, safsızlıkları gidermek ya da elde edilmesi hedeflenen ürünün konsantrasyonunu yükseltmek amacıyla uygulanan fiziksel işlemlerdir. Kompleks yapıdaki cevherlerin ince taneli olanlarından nadir toprak elementlerinin ayrıştırılmasında uygulanabilecek yöntem yalnızca flotasyondur. Cevher yapısı kaba taneli ve sert kayaçlı olanlara ise geleneksel fiziksel ayrıştırma yöntemleri uygulanırlar. Bu yöntemler arasında sallantılı masa veya jig gibi gravimetrik zenginleştirme yöntemleri, manyetik ayırma yöntemleri ve elektrostatik ayırma yöntemleri sayılabilir. Cevherin sahip olduğu kimyasal ve mineralojik yapısına göz önüne alınarak duyulan ihtiyaca göre bu yöntemler tek başına, ardışık veya kombine biçimde uygulanır [6].

3.1.3 Cevher Konsantreleri İçin Uygulanan Kimyasal İşlemler

Fiziksel cevher zenginleştirme yöntemleri ile üretilmiş konsantrelerden NTE'lerin eldesi için kullanılan hidrometalurjik yöntemlerden ilki liç işlemidir. Liç işlemi ile minerallerdeki NTE'ler çözünerek çözeltiye alınmaktadır. Çözeltiye alınan NTE'ler çöktürme veya solvent ekstraksiyon işlemleri ile ayrıştırılabilirler.

Kimyasal işlem uygulanan NTE konsantrelerinde safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla NTE konsantrasyonu %90'lara kadar artabilmektedir. Bazı uygulamalarda liç işlemi öncesinde minerale ısıl işlem yapılmaktadır. Çözünmeyi sağlamak için minerallerdeki NTE yapılarına uygun asidik veya alkali çözücüler doğrudan mineralle veya ısıl işlem görmüş mineralle muamele edilir [14].

NTE konsantrelerine yapılan kimyasal işlemler arasında; cevherin doğrudan H_2SO_4, HCl veya HNO_3 gibi asit çözeltileriyle muamele edilmesi, cevherin H_2SO_4 ile kürlenmesi ve ardından su liçi, cevherin H_2SO_4 ile kürlenmesinin ardından elde edilen karışımın 200 ˚C'de kavrulması ve kavrulmuş ürüne su liçi uygulanması gibi yöntemler vardır [15]. Ayrıca bunlara ek olarak cevherin doğrudan alkali çözücüler (NaOH) ile liç edildiği, cevherin amonyum tuzu ile kavrulduktan sonra su ile liç edildiği yöntemler de vardır [16].

Bayan Obo cevherinden yapılan NTE üretiminde gerçekleştirilen işlemde, bastnazit konsantresi %98'lik H_2SO_4 çözeltisiyle birkaç saat boyunca 500 ˚C'de muamele edilerek kavurulur. Elde edilen üründe florokarbonat matris ayrıştırılır ve NTE'ler de sülfatlara dönüşürken, CO_2 ve HF gibi yüksek tehlikeli gazlar serbest kalmaktadır. Bu yüzden bu işlem dikkatle yapılmalı ve serbest kalan gazlar mutlaka işlenmelidir [17].

Yapılan bir başka çalışmada [18] Eskişehir Beylikahır bölgesinden çıkan yerli bastnazit cevheri konsantresine iki ayrı proses uygulamışlardır. Bu prosesler;

- %98'lik H_2SO_4 ile 20 saat boyunca kürleme ve ardından 3 saat sürede 1/4 katı-sıvı oranında su liçi.
- %98'lik H_2SO_4 ile 200 ˚C'de 2 saat boyunca kavurma ve ardından 3 saat sürede 1/4 katı-sıvı oranında su liçi.

Bu işlemlerin sonucunda elde edilen liç verimleri: kürleme ve su liçinde %80-90 NTE, kavurma ve su liçinde %85-90 NTE şeklindedir.

Monazit cevherinde bulunan yüksek toryum içeriği uygulanacak proseslerde ana sorunu oluşturur. Monazit konsantresine öncelikle NaOH ile 120 ˚C'de liç uygulanır ve ürün olarak NTE ve toryum hidroksit içeren bir kek konsantresi elde edilir. Reaksiyon ürünü kek ile çözelti süzme işlemi ile ayrılır ve filtre keki sıcak su ile yıkanarak temizlenir. Kostik liç işlemi sonucu elde edilen çözeltinin içerdiği trisodyum fosfat (Na_3PO_4) kristalize edilerek satılabilir bir ürün haline getirilir.

Filtre keki ise HCl ve HNO_3 ile pH=4'te sabit tutularak çözündürülür. Bu liçin pH kontrollü olarak yapılmasının sebebi toryum hidroksitin çözünmesini engelleyerek katıda kalması ve yalnızca NTE hidroksitlerin çözeltiye geçmesinin sağlanmasıdır [6].

Monazit cevherine uygulanabilecek bir başka yöntemde konsantre ilk önce, indirgeyici ve sülfitleştirici bir ortamda $CaCl_2$ ve $CaCO_3$ ile harmanlanarak ısıtılır. Bu işlemin sonucunda NTE fosfatların, oksisülfüre (NTE_2O_2S) ve oksiklorüre (NTEOCl) dönüşmesi sağlanırken bununla birlikte, kararlı bir toryum oksit ve kloropatit ($Ca_5Cl(PO_4)_3$) elde edilir. İşlem ürünü karışıma uygulanan %3'lük bir HCl liçi ile NTE'lerin seçici olarak liç edilmesi sağlanır. Bu prosesin özelliği toryumun sebep olacağı çevresel sorunu bertaraf etmesidir, fakat bu yöntemde NTE elde etme verimi alkali yönteme göre daha azdır. Ayrıca diğer yöntemdeki gibi satılabilir bir yan ürün olarak trisodyum fosfat (Na_3PO_4) elde edilememektedir [14].

3.1.4 Nadir Toprak Elementlerinin Ayrıştırılması

NTE'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirlerine oldukça benzer olması ayrıştırılmalarında oldukça büyük sorunlar yaratmaktadır. Bu benzerlik durumu elde edilmek istenen ürünün safiyetini olumsuz yönde etkilemektedir. Liç işlemi sonucunda çözeltiye alınmış olan NTE'leri saf olarak elde edebilmek için; seçici oksidasyon/redüksiyon, fraksiyonel çöktürme, kristalizasyon, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon gibi ayırma işlemleri uygulanmaktadır [14]. Fraksiyonel çöktürme, kristalizasyon ve iyon değişimi gibi katı-sıvı sisteminde gerçekleşen ayırma işlemleriyle; üretim hacmi düşük olan, yüksek katma değerli ve ağır grupta yer alan NTE'lerin ayrıştırılması gerçekleştirilir. Sıvı-sıvı sisteminde gerçekleşen solvent ekstraksiyonu ayırma işlemi ile ise, endüstride NTE'lerin ayrıştırılmasında daha yüksek sıklıkla kullanılmaktadır [6].

3.1.4.1 Seçici oksidasyon/redüksiyon

Seçici oksidasyon/redüksiyon işlemi yalnızca seryum ve evropiyumun ayrıştırılmasında kullanılabilmektedir. Tüm NTE'ler 3+ oksidasyon derecesine sahipken, seryumun 4+ ve evropiyumun 2+ şeklinde farklı oksidasyon derecelerine sahip olabilmelerinden faydalanılarak bir ayrım gerçekleştirilebilir. Hidrojen peroksit, hipoklorit, atmosferik oksijen kullanarak veya elektrokimyasal yollarla, seryumun Ce^{3+} 'ten Ce^{4+} 'e oksitlenmesi sağlanır. Bunun sonrasında Ce^{4+} belirli bir

pH değerinde hidroksit şeklinde çöktürülebilir. Seryum hidroksitin termal parçalanması sonucunda %90 saflıkta seryum oksit elde edilebilir [6].

3.1.4.2 Fraksiyonel çöktürme

Fraksiyonel çöktürme işlemi, çözeltideki bir metalin seçici olarak çözeltiden ayrıştırılması işlemidir. Çöktürme işlemi esnasında metal iyonlarının olası davranışları, metallerin eH-pH diyagramlarına bakılarak belirlenir. NTE'ler kimyasal olarak benzer özellik gösterdiklerinden çöktürme esnasında genelde beraber hareket ederler. Yani çöktürme işleminde NTE'lerin diğer metallerden ayrımı sağlanabilirken, birbirlerinden ayrımı sağlanamayabilir. NTE iyonlarına sahip çözeltiye çöktürücü bir reaktifin eklenmesi ile çözeltideki hedeflenen iyonların çözünürlüğü daha düşük bir bileşik oluşturması sağlanır ve böylece NTE'ler çözeltiden ayrıştırılmış olur. NTE'lerin fraksiyonel çöktürülmesi işleminde hidroksitler ve çift sülfatlar tercih edilmektedir. Çift sülfatlar kullanılarak NTE'lerin çöktürülmesi işleminde çoğu zaman çözeltiye sodyum sülfat da eklenir. Hafif NTE'lerden olan lantan, seryum, praseodiyum, neodimiyum ve samaryum az çözünür çift sülfatlar kullanılarak çöktürülebilir. Ancak ağır NTE'ler az çözünür çift sülfatlar ilavesi karşısında çözünürlük durumlarını genelde korurlar, yani çökmezler. NTE'lerin çift olarak çökmesi sonucu sülfatlar önce NTE hidroksitlere ($NTE(OH)_3$) ve sonrasında metatez reaksiyonu geçirmesiyle NTE oksitlere dönüşürler [10, 14].

3.1.4.3 Kristalizasyon

Kristalizasyon, NTE'lerin katı-sıvı şeklinde ayrıştırılması amacıyla kullanılabilen proseslerin arasında yer alır. Bu yöntemde, işlem esnasında kristalleşen çekirdek miktarının artması sonucu elde edilen ürünün saflığında düşme olması önemli bir dezavantaj olmaktadır. Hafif NTE grubu elementlerin ayrıştırılması kristalizasyon yöntemi ile yapılır. Bu grup elementler ilk önce 4+ oksidasyon derecesine yükseltgenirler, sonrasında nitratlara dönüştürülerek $NH_4NO_3.NTE(NO_3)_3.4H_2O$ çift nitrat tuzları halinde kristalizasyonu yapılır. Bu yöntem kullanılarak yapılan bir çalışmada, prosesin beş kademede uygulanması sonucunda lantan %99,9 saflıkta elde edilmiştir. Diğer NTE'lerin çift nitratlı tuzlarıyla kıyaslandığında lantanın çift nitratlı tuzu en yüksek çözünürlüktedir. İşlemler esnasında itriyumun çift kromatlı

tuz yapısında çöktürülmesinin sağlanması ve iyon değişimi yöntemi kullanılarak saflaştırılması bu yöntemin en kritik noktasıdır [6].

3.1.4.4 İyon değişimi

İyon değişimi yöntemi iki elektrolit arasında veya bir elektrolit ile bir organik kompleks arasında gerçekleşir. İyon değişimi yöntemi solvent ekstraksiyonun endüstriyel çapta kullanımının öncesindeki dönemlerde, yüksek hacimlerde NTE'leri ayrıştırabilmenin bilinen yegane yöntemi olduğundan oldukça popülerdi. Ancak modern zamanlarda bu yöntemin yalnızca elektronik veya analitik uygulamalar gibi kısıtlı alanlarda kullanımı mevcuttur. Bu yöntem çoğu zaman düşük miktarda ve aşırı saf NTE üretmek amacıyla kullanılır, yüksek hacimde ürün üretimine elverişli bir yöntem değildir. İyon değişimini sağlayan reçineler sahip oldukları fonksiyonel grupların türüne göre dört farklı gruba ayrılırlar; katyon değiştirici reçineler, anyon değiştirici reçineler, amfoterik değiştirici reçineler ve şelat yapıcı reçineler [14].

3.1.4.5 Solvent ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon tüm hidrometalurjik ayırma yöntemleri arasında en sık tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemin en çok kullanılan yöntem olma sebebi olarak, daha az seyreltik olan liç çözeltilerinde de ayrıştırma yapılabilmesi gösterilmektedir [14]. Solvent ekstraksiyon prosesleri, NTE iyonlarını içeren liç çözeltisinin organik bazlı reçineler (ekstraktanlar) ile, peş peşe uygulanan yükleme ve sıyırma aşamalarında muamele edilmesiyle gerçekleştirilir. Kullanılacak ekstraktanlar çözeltinin kimyasal yapısına göre belirlenir. Liç çözeltisinde nitrat bulunması durumunda tribütil fosfat (TBP), klorür bulunması durumunda di-2-ethilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve 2-etilheksil fosfonik asit mono-(2-etilheksil)ester (PC-88A) tercih edilebilecek organik ekstraktanlardan bazılarıdır. NTE'lerde atom numarası arttıkça DEHPA ve PC-88A'nın ekstraksiyon verimleri yükselmektedir. Yüksek metal konsantrasyonu ve jelleşme oluşması DEHPA'nın verimini azaltmaktadır. Bu organik ekstraktanlara kerosan vb. gibi sıvıların takviyesi ile seyreltilmesi sonucunda farklı modifiye edicilere olan gereksinimi ortadan kaldırılmış olunur. Endüstriyel uygulamalarda, organik sıvılar ve iyonları içeren çözelti ters akış prensibiyle etkileşime sokularak, kapalı devre ve seri bağlı en az 50 hücreden

oluşan bir düzenek içinde gerçekleştirilen yükleme ve sıyırma kademeleri sonucunda %99.99 saflıkta NTE üretimi gerçekleştirilmektedir [6].

3.2 Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Üretimi

NTE'lerin kullanıcıları arasında metalurji, makine, kimya, otomotiv, savunma sanayi, elektronik, enerji, manyetik, sağlık ve tarım başta olmak üzere pek çok sektör vardır. Özellikle son 50 yılda enerji ve ileri teknoloji malzemelerinde NTE kullanımı katlanarak artmaktadır. Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız cep telefonları, televizyonlar, bilgisayarlar gibi elektronik ekipmanların yanı sıra rüzgar türbinleri, elektrikli otomobiller ve askeri ekipmanlar gibi stratejik öneme sahip alanlarda da NTE kullanımı büyük önem arz etmektedir [8]. Dünyadaki NTE pazarında Çin'in çok büyük bir hakimiyete sahip olması ve kısıtlı veya yetersiz maden rezervine sahip ülkelerin ithalata mecbur olmasından dolayı NTE'lerin atıklardan geri dönüşümü büyük önem kazanmıştır. İkincil üretim yöntemleri ile elektronik cihazlardaki mıknatıslar, bilgisayarlarda kullanılan sabit diskler, bataryalar-piller, kullanılmış floresan lambalar gibi ürünlerin yapısında bulunan NTE'ler geri kazanılmaktadır [11].

3.2.1 Mıknatıslar

Önemli miktarlarda NTE içerdiklerinden dolayı atık mıknatıslar NTE ikincil üretimi açısından önde gelen hammaddeler arasındadır. Yapısında NTE bulunan en yaygın mıknatıs neodimyum-demir-bor (Nd-Fe-B) mıknatısıdır. Nd-Fe-B kalıcı mıknatıslarının yapısında yaklaşık olarak %31-32 oranında NTE bulunur. Ortalama %21-31 oranında bulunan Nd'nin yanı sıra, %0-10 Dy ve düşük miktarlarda Gd ve Tb de bu mıknatıslarda kullanılmaktadır [7].

Atık mıknatıslardan NTE'lerin geri kazanımı için uygulanan yöntemler arasında hidrojen dekrepitasyon, kimyasal buhar taşıma, aeriometalurji, pirometalurji, elektrometalürji ve hidrometalurji metotları vardır. Diğer yöntemler çeşitli dezavantajlar içerdiğinden, hidrometalurjik yöntemler tüm bu yöntemlerin arasında en avantajlı yöntem olarak öne çıkmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerle tamamen çözünmenin sağlanabilmesi, diğerlerine kıyasla düşük enerji tüketimi, daha yüksek seçiciliğe ulaşılabilmesi ve basit ekipmanlarla yapılan işlemlerin sonunda yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir [9].

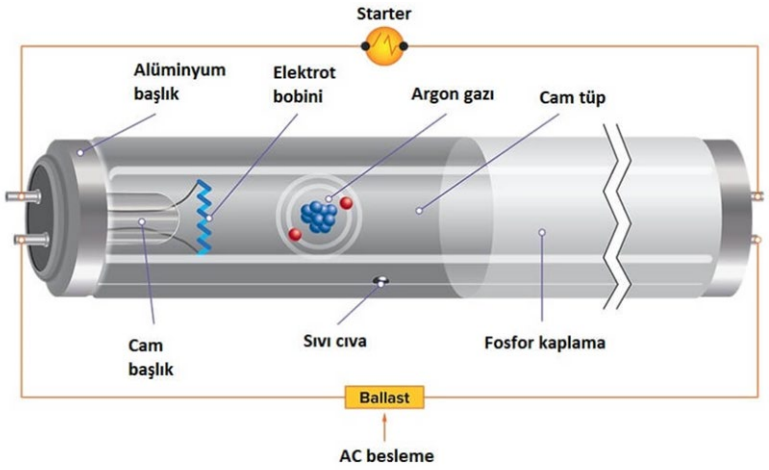
NTE'lerin atık mıknatıslardan geri dönüşümündeki hidrometalurjik işlemlerde sırasıyla liç, çözelti saflaştırma ve çöktürme adımları uygulanır. Bu işlem adımları atık mıknatıslardan NTE geri dönüşümüne dair deneysel süreçlerde uygulanabiliyor olsa da, günümüzde endüstriyel olarak uygulanan bir yöntem yoktur. Liç işleminde çözücü olarak sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit gibi inorganik asitlerin tercih edildiği farklı çalışmalar vardır. Liç yöntemi olarak ise konsantre asit liçi veya oksitleyici kavurma-seçimli asit liçi kullanılmıştır. Konsantre asit liçi işleminde yüksek miktarda asit sarfiyatı olması ve demirin çözeltiye geçmesiyle selektifliğin azalması gibi önemli dezavantajlar vardır. Liç tamamlanıp NTE'ler çözeltiye alındıktan sonra, çözeltideki yüksek miktarlı demirin giderilip çözeltinin temizlenmesi gerekmektedir. Yapılan seçimli çöktürme işleminin sonucunda çözeltideki demir jarosit olarak uzaklaştırılmış olur. Yüklü ve konsantre durumdaki çözeltiden NTE'ler florür veya okzalat formunda çöktürülebilirler. Ayrıca çöktürme işlemine alternatif olarak solvent ekstraksiyon da kullanılabilir [7].

3.2.2 Piller

Bazı NTE alaşımlarının hidrojen depolayabilme kabiliyetlerinden şarj edilebilir nikel-metal hidrür (NiMH) pillerde faydalanılır. Bu alaşımlar arasında $LaNi_5$ alaşımı yüksek kapasiteyle hidrojen gazı depolama özelliği ile ön plana çıkmaktadır. Ayrıca $LaNi_5H_6$ alaşımı ise, depoladığı hidrojen gazının yoğunluğunun sıvı hidrojenden çok daha yüksek olmasıyla oldukça işlevsel bir alaşımdır. Bu tür şarj edilebilir pillerde kullanılacak NTE alaşımlarında, maliyet faktöründen dolayı lantan ile birlikte hafif NTE'ler (La, Ce, Pr, Nd) katkılı bir alaşım tercih edilir. NiMH pillerin yapısında yaklaşık olarak %36-42 Ni, %3-4 Co ve %8-10 La-Ce-Pr-Nd bulunmaktadır. Bu pillerden NTE'lerin geri dönüştürülmesine yönelik yapılan çalışmalarda sırasıyla liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon şeklindedir. NiMH pillerden NTE'lerin çözündürülmesi için HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 asitleri kullanılabilirken, en yüksek verimli liç 4M HCl ile elde edilmektedir. Çöktürme işleminde NTE'ler, liç çözeltisi HCl ile elde edilmişse çözeltiye fosforik asit (H_3PO_4) ilavesiyle fosfat olarak, çözelti H_2SO_4 ile elde edilmişse çözeltiye sodyum sülfat (Na_2SO_4) ilavesi sonucu sülfat olarak çökmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Çöktürmenin ardından ise D2EHPA organiği kullanılarak yapılan solvent ekstraksiyon ile Ni ve Co gibi elementlerin ayrıştırılması gerçekleştirilir [7].

3.2.3 Floresan Atıklar

Floresan lambaların yapılarında NTE'ler oldukça kritik bir işlevde kullanılırlar. Bu lambalarda fosforlar olarak yer alan NTE'ler, yüksek parlaklık ve enerji verimliliği özelliklerini sağlar. NTE fosforlar yayılan kısa dalga boylu yüksek enerjiyi emerek onları uzun dalga boylu düşük enerjiye dönüştürürler [5]. Böylece gözle görünemeyen ultraviyole ışınları görünür dalga boyuna gelirler. Bu amaç doğrultusunda NTE fosforlar, toz halinde, floresan lambaların cam yüzeylerine ince bir tabaka olacak şekilde kaplanırlar. Bir floresan lambanın şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Bir floresan lambanın genel yapısı [19]

Ortalama bir floresan lambada 4-6 gram civarında NTE fosfor tozu yer almaktadır. NTE fosforları kırmızı, mavi ve yeşil olmak üzere üç tür fosfordan oluşur. Bu yüzden bu fosforlar Tri-fosfor olarak da adlandırılmaktadır. Floresan lambalardaki Tri-fosfor tozu orantısal olarak %55 kırmızı, %35 yeşil ve %10 mavi fosfor tozu şeklinde yer alır. Kırmızı fosfor tozunun yapısı $Y_2O_3:Eu^{3+}$ şeklindedir ve yapısında NTE olarak itriyum ve evropiyum bulunmaktadır. Yeşil fosfor tozunun yapısı $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$; $(Ce,Gd,Tb)MgB_5O_{10}$ şeklindedir ve yapısında NTE olarak lantan, seryum, terbiyum ve gadolinyum bulunmaktadır. Mavi fosfor tozunun yapısı ise $BaMgAl_{10}O_{17}$ şeklindedir ve bu fosfor bileşeni Eu^{2+} 'nın oluşmasını sağlamaktadır [20].

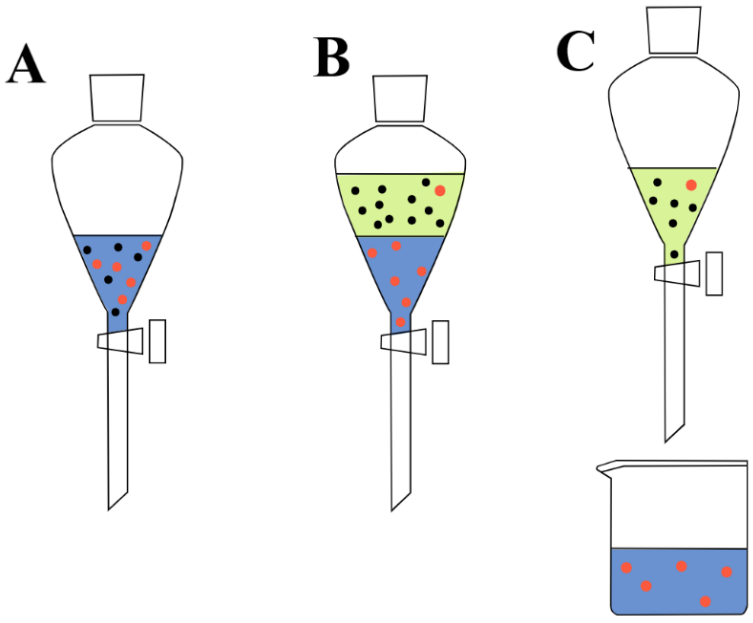
Tunsu vd. [21] tarafından yapılan çalışmada floresan fosfor tozundaki NTE'ler liç ve ardından uygulanan solvent ekstraksiyon ile kazanılmıştır. Bu çalışmada empürite metallerin solvent ekstraksiyonda kullanılacak çözeltide olmaması için iki

aşamalı liç işlemi uygulanmıştır. İlk liç işlemi 1M HNO_3 ile 10 dakika gibi kısa bir sürede yapılmış ve böylece çözünme kinetiği NTE'lerden daha hızlı olan başta Ca olmak üzere empürite metalleri çözeltiye geçmişlerdir. Bu aşamanın sonunda kalan katıya ikinci liç işlemi 2M HNO_3 ile 24 saat sürede yapılmış ve NTE'lerin çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Ardından kerosan ile seyreltilmiş Cyanex 923 ile solvent ekstraksiyon uygulanarak NTE'ler organiğe yüklenmiştir. Son olarak 4M HCl ile sıyırma gerçekleştirilmiş ve bu proseslerin sonucunda fosfor tozundaki NTE'lerin %99.96'sı kazanılmıştır.

4
SOLVENT EKSTRAKSİYON

4.1 Solvent Ekstraksiyon Prosesi ve Kimyası

Solvent ekstraksiyon (SX), liç çözeltilerinin içerdiği bazı metal iyonlarını seçici olarak ayırabilerek çözeltinin saflaşmasını sağlayan bir hidrometalurjik yöntemdir. Solvent ekstraksiyon yönteminde, sulu faz içerisinde çözünmeyen ve yoğunluğu sulu fazdan farklı olan organik yapılı bir maddenin metal iyonlarını ihtiva eden ve sulu faz olarak adlandırılan liç çözeltisi ile karıştırılarak muamele edilmesi sonucunda metal iyonlarının organik faza geçişi sağlanır. Şekil 4.1'de Solvent ekstraksiyon yönteminde bir ayırma hunisinde bulunan sulu çözeltideki metal iyonlarından bir kısmının organik faza geçişi ile diğerlerinden ayrışması işlemi gösterilmiştir. "A" durumunda metal iyonları sulu faz içerisinde bir arada bulunmaktadır. "B" durumunda ise organik fazın eklenmesi sonrasında farklı metal iyonlarının organik ve sulu faza ayrışması görünmektedir. "C" durumunda ise ayırma hunisinin altındaki vana yardımı ile sulu faz tahliye edilmiştir. Bu yöntem iki sıvı fazın etkileşimi ile gerçekleştiği için sıvı-sıvı ekstraksiyonu şeklinde de bilinmektedir.



Şekil 4.1 Ayırma hunileri ile solvent ekstraksiyon işlemi [22]

4.1.1 Solvent Ekstraksiyon Aşamaları

Solvent ekstraksiyon işlemi aslında iki aşamadan oluşur, bu aşamalar sırasıyla yükleme ve sıyırmadır. Hedeflenen metal iyonlarının yükleme aşamasında sulu fazdan organik faza geçmesi, sıyırma aşamasında ise organik fazdan sulu faza geçmesi hedeflenir. Her iki aşamada da etkin bir iyon geçişi sağlanması için sulu ve organik fazların karıştırılarak çalkalanması sağlanır [23].

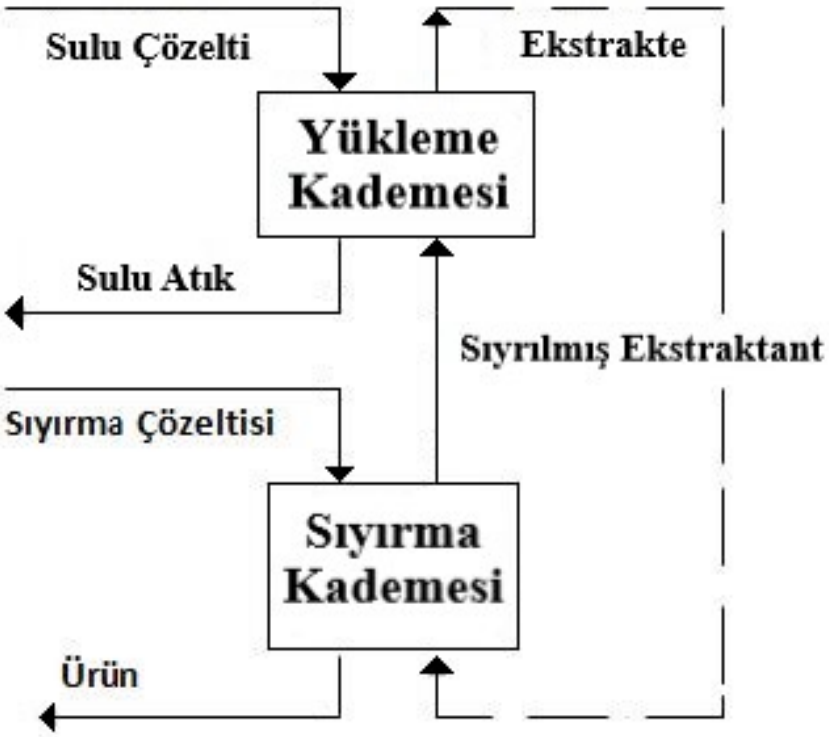
Yükleme aşaması, içerisinde serbest metal iyonlarını bulunduran sulu fazın hedeflenen metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen organik ekstraktant ile karıştırılarak etkileşime sokulmasıyla gerçekleşir. Metal iyonlarının sulu fazdan organik faza geçişi Eşitlik 4.1'de gösterildiği gibi gerçekleşir. Sulu faz ile organik fazın yoğunluklarının farklı olması sayesinde, karıştırma işleminin ardından bu iki fazın birbirinden rahatça ayrıştırılması sağlanabilir. Ancak yine de sulu fazın içerisinde bir miktar organik kalabilmektedir ve bu organikler kaybedilmiş olur. Bu yüzden yükleme işleminin ardından sulu faz içerisinde organik fazların kalmamasına özen gösterilmelidir [24].

$$M^{+2}_{(S)} + 2RH_{(O)} \rightarrow R_2M_{(O)} + 2H^{+}_{(S)} \quad (4.1)$$

Sıyırma aşaması ise, metal iyonlarının bağlı olduğu organik kompleksleri içeren ekstraktantın, yani yükleme aşaması sonucu elde edilen organik fazın H^+ iyonları içermekte olan bir çözelti ile karıştırılarak etkileşime geçirilmesidir. Sıyırma aşaması sırasında gerçekleşen iyon hareketi Eşitlik 4.2'de gösterilmiştir. Ekstraktanın yapısını oluşturan organik komplekslerin hidrojen afinitesi metal iyonlarına afinitesinden daha yüksek olduğu için, ortamdaki H^+ iyonları ile komplekste yer alan metal iyonları yer değiştirir. Böylece metal iyonları tekrar sulu faza geçiş yapmış olur. Organik komplekslerin yapılarındaki farklı metal iyonları arasından yalnızca hedeflenen iyonların serbest hale gelmesini sağlamak için sıyırma çözeltisinin uygun pH aralıklarında hazırlanması gerekir. Sıyırma işleminin ardından iki fazın dinlendirilmesi sonucunda yoğunluk farkından dolayı ayrışma gerçekleşir. Bu adımın sonucunda ürün olarak yalnızca hedeflenen metallerin iyonlarını içeren sulu faz ve organik faz elde edilir. Elde kalan organik faz temizlendikten sonra tekrar yükleme aşamasında kullanılabilmektedir [24].

$$R_2M_{(O)} + 2H^{+}_{(S)} \rightarrow M^{+2}_{(S)} + 2RH_{(O)} \quad (4.2)$$

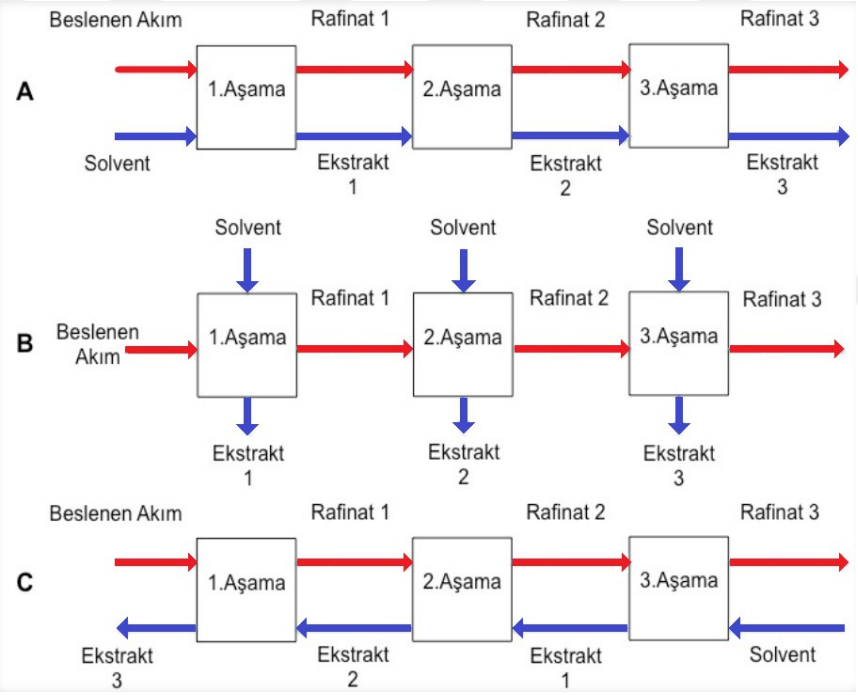
Solvent ekstraksiyon işleminin yükleme ve sıyırma aşamalarının uygulanış akış şeması Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Akış şemasında kazanılması hedeflenen iyonların sisteme girişi liç çözeltisi ile olur. Yükleme işlemiyle birlikte organik faza geçen bu iyonlar sıyırma kademesinde organik fazdan sulu faza geçirilerek elde edilmiş olur. Sistemde yükleme aşamasında kullanılan organik, sıyırma aşaması sonrası temizlenmiş organiktir. Buradan yola çıkarak solvent ekstraksiyon prosesinin yarı kapalı devre usulü ile işlediği söylenebilir.



Şekil 4.2 Solvent Ekstraksiyon yükleme ve sıyırma kademelerinin döngüsü [23]

Endüstriyel ölçekte gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon uygulamalarında yükleme ve sıyırma aşamalarının birkaç adımda tekrarlanması gerekebilmektedir. Bu tekrarlamanın sebebi yükleme ve sıyırma verimini arttırabilmektir. Solvent ekstraksiyon aşamalarının tekrarlı adımlarda yapılması üç farklı akım şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. Bu akımlar eş yönlü akım, çapraz akım ve ters akımdır. Şekil 4.3'de bu akımların şematik görünüşü bulunmaktadır. Eş yönlü akış prosesinde sulu ve organik faz aynı yönde ilerlemektedir. İlk adımın sonunda iki faz arasında oluşan konsantrasyon dengesi sonraki aşamalarda devam ettiği için, bu akış prosesinin tek adımda yapılan bir solvent ekstraksiyon işlemine kıyasla hiçbir

farkı ve dolayısıyla avantajı bulunmamaktadır. Çapraz akış prosesinde sulu faz her adımda taze organik faz ile muamele edilmektedir. Bu akış yöntemi çoğunlukla laboratuvar ortamlarında ve ayırma hunisi kullanılarak yapılır. Bu akışta oldukça yüksek bir yükleme verimi elde edilmektedir fakat bu yöntemde birden fazla sayıda ve düşük konsantrasyonlarda sıyırma ürünü sulu faz elde edildiği için endüstriyel olarak uygulanabilirliği pek yoktur. Ayrıca buna ek olarak yüklü organik fazların da sıyırma öncesi bir araya getirilmesinden dolayı çalışma hacminin artışı ve bunun sonucu olarak çalışma hücresi boyutunun artması durumu maliyetin yükselmesine neden olur. Endüstriyel olarak kullanılan yöntem ise ters akış yöntemidir. Bu yöntemde çapraz akış yönteminin aksine çalışma hacimleri sabit kalmaktadır. Ayrıca bu yöntemde yükleme adımında konsantrasyon farkı maksimuma ulaşabilmektedir [25].



Şekil 4.3 Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri (A: Eş yönlü akım, B: Çapraz akım, C: Ters akım) [25]

4.1.2 Solvent Ekstraksiyon Parametreleri

4.1.2.1 Dağılım ve Sıyırma Katsayısı

Dağılım ve sıyırma katsayıları, solvent ekstraksiyonun takibinde kullanılan parametrelerdir. Dağılım katsayısı (D), organik faz metal iyonu konsantrasyonunun sulu faz metal iyonu konsantrasyonuna oranıdır (Eşitlk 4.3). D değerinin artması

durumu, sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişinin kolaylaşarak artacağı anlamına gelir [26].

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (4.3)$$

Sıyırma katsayısı ise (D'), dağılım katsayısının tam tersi olarak, sulu faz metal iyonu konsantrasyonunun organik faz metal iyonu konsantrasyonuna oranıdır (Eşitlik 4.4). D' değerinin artması durumu, organik fazdan sulu faza metal iyonlarının geçişinin kolaylaşarak artacağı anlamına gelir [26].

$$D' = \frac{\text{Sulu fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (4.4)$$

Sıyırma işlemi iki farklı sebeple yapılmaktadır. Bu sebepler şunlardır; sıyırma sonucunda organik fazdaki metaller seçici olarak sulu faza geri alınmış olur ve organik faz metallerden sıyrılarak tekrar yüklenme için kullanılabilir duruma getirilir [26].

Solvent ekstraksiyon yönteminin elementleri ayrıştırma açısından başarılı olma sebebi, farklı elementlere ait dağılım katsayısı değerlerinin sulu ve organik fazda oldukça farklı olmasıdır. Üstelik buna ek olarak bir metale ait farklı değerliklerdeki iyonlar bile solvent ekstraksiyon aşamalarında oldukça farklı davranış gösterirler. Dağılım katsayısını doğrudan etkileyen parametreler pH değeri, sulu faza ait oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, kullanılan solventin türü, organik kompleksinin konsantrasyonu, metal iyonu kompleksi oluşumunun kolaylaşmasını sağlayan maddelerin cinsi ve miktarı şeklinde söylenebilir [23].

4.1.2.2 Faz Oranı

Solvent ekstraksiyon prosesinde, organik fazın sulu faza hacimsel oranına "faz oranı" denilir. Faz oranı solvent ekstraksiyon prosesi için oldukça önem arz etmektedir. Düşük organik/sulu faz oranı verim açısından faydalı olsa da bu oranda çalışıldığında organik kaybının artmasından olmasından dolayı bu koşullar tercih edilmez. Yüksek organik/sulu faz oranında ise organik kullanım miktarı artacağı için ekonomik açıdan dezavantaj yaratacaktır. Yükleme işlemi esnasında metal iyonlarının transferinden dolayı iki fazın da hacimlerinde değişiklik yaşanabilir. Bu durum dağılım katsayısının hesaplanması esnasında dikkate alınmalıdır [26].

4.1.2.3 Denge pH'ı

Solvent ekstraksiyonun denge pH'ı, yükleme aşamasında sulu faz ile organik fazın karışmasıyla oluşan pH değeridir. Denge pH'ının değeri organik faza yüklenmek istenilen metale ve kullanılan organiğin türüne göre değişmektedir. Her metale ait denge pH'ı değerini kompleks çözeltilerden seçici kazanım yapılmasıyla tespit edilir. Bir metal iyonunun en uygun pH değerinde organiğe yüklenmesi için denge pH'ından faydalanılır [26].

4.2 Solvent Ekstraksiyon Reaktiflerinin Türleri

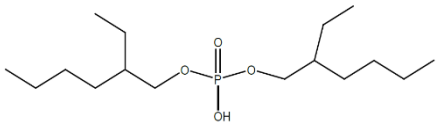
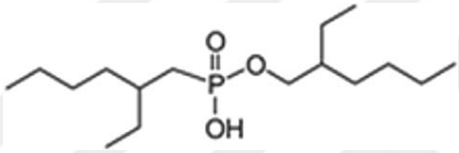
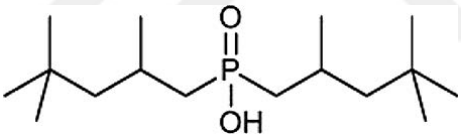
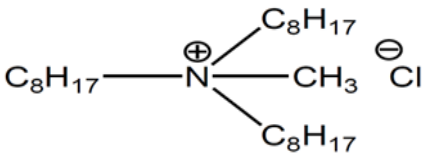
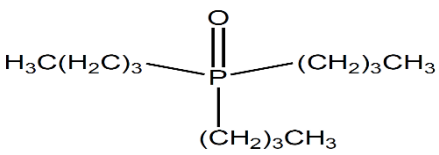
Günümüzde solvent ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan çok sayıda organik ekstraktant bulunmaktadır. Yükleme aşaması esnasında şelat oluşumu meydana gelir. Bu olay organik fazdaki ekstraktantın sulu fazdaki metal iyonlarının etrafındaki su molekülleriyle yer değiştirmesi sonucunda gerçekleşir ve oluşan şelat yapısı organik faza geçiş yapar. Organik fazı oluşturan ekstraktantlardan hangisinin tercih edileceğinde dikkate alınması gereken unsurlar organik kompleks ile metal iyonunun bağlanmasını kolaylaştıracak şelat yapıcı fonksiyonel grubun karakteristiği ve organik fazın çözünürlüğünün artmasını sağlayan hidrofobik özelliğidir [27].

Endüstriyel solvent ekstraksiyon uygulamalarında kullanılabilecek organik ekstraktantlarda bir takım özelliklerin yer alması gerekmektedir. Bu özellikler şunlardır:

- Sulu faz içerisinde düşük çözünürlüklü
- Yüksek kararlılıklı (uzun süre boyunca bozunmaksızın kullanılabilir olmalı)
- Sulu faz ile kararlı emülsiyon oluşturmayan
- Seyrelticiler ile iyi karışabilen
- Alifatik ve aromatik seyrelticilerde yüksek çözünürlüklü
- Metal yükleme kapasitesi yüksek
- Sıyırılabilmesi kolay olan
- Yanıcı, uçucu ve toksik özellikleri bulunmayan
- Ekstraksiyon kinetiği iyi olmalıdır [25].

Organik ekstraktantlar yapısal niteliklerine göre asidik, bazi ve nötr olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bazı organik ekstraktantlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Solvent ekstraksiyonda kullanılan organik ekstraktanlar [28]

Ekstraktant Türü	Örnek Ekstraktant ve Şematik Gösterimi	Hedef Metaller
Asidik Ekstraktantlar		
Alkil Fosforik Asitler	D2EHPA (di(2-etilheksil) fosforik asit) 	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Fosfonik Asitler	PC-88A (2-etilheksil fosfonik asit mono-(2-etilheksil)ester) 	U(VI), Mo(VI), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pu(VI, Nd(III), La(III))
Fosfinik Asitler	Cyanex 272 (bis (2, 4, 4-trimetillpentil) fosfinik asit 	Cr(III), Co(II), Ni(II), In(II), Li(I), Cd(II)
Bazik Ekstraktantlar		
Quatterner Aminler	Aliquat 336 (Metiltrioktilamonyum klorür) 	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV)
Nötr Ekstraktantlar		
Fosforik Asit Esterleri	TBP (Tribütil fosfat) 	U(VI), Co(II), Ni(II), Rh(III), Ir(IV), Cr(VI)

4.2.1 Asidik Ekstraktantlar

Bu tür ekstraktantlar katyonik iyon değişimi yaparak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirirler. Yani sulu fazdaki metal iyonları ile organik kompleksin yapısındaki hidrojenin yer değiştirirler [23]. Organik kompleksin yapısında, serbest metal iyonunun fonksiyonel grup ile bağ kurabilmesini sağlayan, ayrışabilir -OH, -SH vb. şeklinde uzantılar bulunmaktadır. Hidroksil uzantısı grubunda bozunma gerçekleşmesi ile H^+ iyonu yapıdan uzaklaşır ve açıkta kalan yere pozitif yüklü metal iyonu yerleşir. Asidik ekstraktantların gerçekleştirdiği ekstraksiyon reaksiyonu Eşitlik 4.5'te gösterilmiştir. Ayrıca bu tür ekstraktantlarda iyon ayrışması gerçekleştirmeden şelat oluşumu sağlayan -CN, -P=O ve -C=O gibi uzantı grupları da bulunabilir. Buna göre asidik ekstraktantlar kendi içerisinde asidik ve asidik şelatlayıcı olmak üzere iki alt gruba ayrılabilirler. Asidik ekstraktantlarda organik kompleksteki hidrojen iyonu ile metal iyonu arasında bir yer değişimi sonucu ekstraksiyon gerçekleşir. Asidik şelatlayıcılarda ise metal iyonlarıyla selektif olarak şelat yaparak etkileşime giren bir organik grup bulunmaktadır [27].

$$M^{n+} + nRH \leftrightharpoons R_nM + nH^+ \tag{4.5}$$

4.2.2 Bazik Ekstraktantlar

Bu tür ekstraktantların yapısında genelde uzun zincirli amin grupları bulunur. Amin grupları ekstraksiyon esnasında iyonların eşleştirilmesini sağlarlar. Ekstraksiyon reaksiyonu anyon değişimi şeklinde gerçekleşirken metal iyonları nötr veya negatif yüklü olarak organik komplekse bağlanabilirler. Bazik ekstraktantlarla gerçekleşen ekstraksiyon reaksiyonu Eşitlik 4.6'da verilmiştir [27].

$$B^{n-} + nR_4NA \leftrightharpoons (R_4N)_nB + nA^- \tag{4.6}$$

4.2.3 Nötr Ekstraktantlar

Bu tür ekstraktantların yapısında proton bulunmamaktadır. Serbest metal iyonları sulu fazın içerisinde kendisinin çevreleyen su molekülleri ile nötr kompleks oluştururlar. Sulu fazın içerisindeki metal iyonlarını saran su molekülleri ile ekstraktantın donör grubunun yer değiştirmesi sonucunda metal iyonu organik komplekse yüklenir. Söz konusu reaksiyon Eşitlik 4.7'de gösterilmiştir. Serbest metal iyonlarıyla etkileşecek donör gruplarına -O- ve -P=O örnek olarak verilebilir.

Bu tür organik komplekslerde metal iyonları ile etkileşime geçen fonksiyonel gruplarda proton bozunması gerçekleşmez. Ayrıca bu ekstraktantlarda anyonik veya katyonik yapılı fonksiyonel grup yer almaz [27].

$$M(H_2O)_m + nN \leftrightharpoons M(H_2O)_{m-n}S_n + n(H_2O) \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'de "M" metal iyonunu, "S" nötr organik ekstraktantı belirtmektedir.

4.2.4 Seyrelticiler

Ekstraktantların saf olarak kullanımı çok yaygın değildir. Saf haldeki kullanımlar dışında ekstraktantlar "seyreltici" olarak tanımlanan organik sıvılar kullanılarak seyreltilirler. Seyreltici, organik fazın içerisinde ekstraktantla birlikte çözünen ve solventin oluşmasını sağlayan bir sıvıdır. Seyrelticinin görevi ekstraktantın viskozitesini düşürerek akışkanlığını arttırmak ve ekstraksiyon esnasında daha fazla hareket edebilmesini sağlamaktır. Tercih edilecek seyrelticiler düşük maliyetli, toksik özelliği olmayan, tutuşmaya karşı dayanıklı, sulu fazdaki kararlılığı ve buhar basıncı düşük olmalıdır. Bunlarla birlikte organik fazda yüksek çözünürlüklü ve kararlı olmalıdır. Genelde düşük kaliteli petrol türevi ürünlerden elde edilen seyrelticiler aromatik, alifatik veya ikisinin karışımı yapıda olacak şekildedirler. Aromatik bileşikler çoğunlukla alifatik bileşiklerden daha yoğundur. Bu durumun solventin dispersiyon özelliğini bozmaması için seyrelticinin aromatik-alifatik bileşik oranına dikkat edilmelidir [23, 24].

4.3 McCabe-Thiele Diyagramı

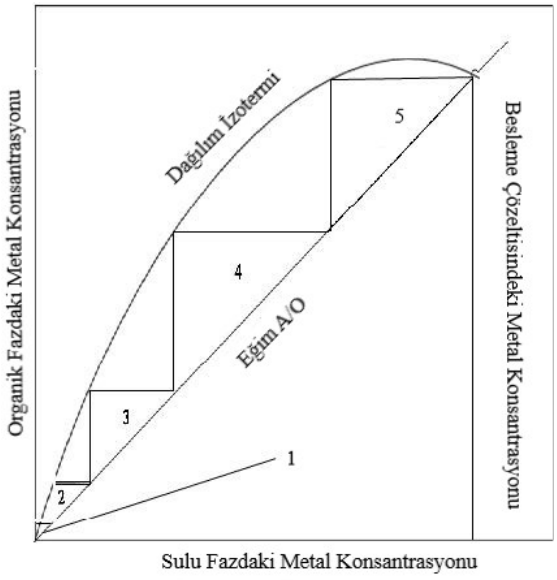
Solvent ekstraksiyon işleminde en yüksek verimi elde edebilmek için yükleme-sıyırma aşamalarının kaç adımda tekrarlanması gerektiğini McCabe-Thiele diyagramları ortaya koymaktadır. McCabe-Thiele diyagramının bir örneği Şekil 4.4'de verilmiştir. Diyagramın x eksenini yükleme aşamasında sulu fazda kalan (yani organiğe yüklenmeyen) metal iyonu konsantrasyonu oluştururken, y ekseni ise organiğe yüklenmiş metal konsantrasyonundan oluşur. Diyagramda lineer olarak yer alan eğri, sulu fazın (S) organik faza (O) hacimsel oranıdır ve bu eğri "operasyon eğrisi" olarak isimlendirilir [29].

Diyagram üzerindeki en önemli eğri "dağılım izotermi" eğrisidir. Bu eğri, bir metal iyonunun sabit pH değerinde ve farkı organik/sulu faz oranlarında yükleme ve sıyırma aşamalarının yapılmasıyla oluşturulur. Yapılan yükleme ve sıyırmalardan

sonra sulu faz ve organik fazın metal iyonu konsantrasyonu g/L cinsinden belirlenir ve diyagram üzerinde denk gelen konumlara yerleştirilir. Bu noktalardan geçen eğri dağılım izotermi olmuş olur [26].

İşlem adımları sayısının hesaplanması için tüm veriler diyagrama yerleştirildikten sonra, yükleme aşaması öncesi sulu fazda (besleme çözeltisi olarak da adlandırılır) yer alan metal iyonu konsantrasyonun değeri x ekseninde belirlenerek işaretlenir. X ekseni üzerinde işaretlenen noktadan operasyon eğrisiyle kesişene kadar dik bir doğru çizilir ve bu doğrunun operasyon eğrisiyle kesiştiği noktadan dağılım izotermi yönünde bu doğruya dik bir doğru çizilerek dağılım izotermi ile kesiştirilir. Dağılım izotermi üzerindeki noktadan operasyon eğrisi üzerine son çizilen doğruya dik bir doğru çizilir ve bu doğrular sulu çözeltide kalması istenilen metal iyonu konsantrasyonu miktarına kadar tekrarlanarak çizilmeye devam edilir. Oluşturulan bu çizgilerin diyagram üzerinde açığa çıkardığı üçgenlerin miktarı kaç adımlı ekstraksiyon yapılması gerektiğini açıklar. Buna göre yükleme adımı sayısı arttıkça sulu fazda kalan metal iyonu miktarı azalacaktır [29].

Sıyırma adımları için de McCabe-Thiele diyagramı oluşturulabilir. Sıyırma diyagramında farklılık olarak x ekseninde organik fazın metal konsantrasyonu, y ekseninde sıyırma çözeltisi içerisindeki metal iyonu konsantrasyonu yerleştirilir. Bunun haricinde işlem adımları sayısını belirlemek için yapılan işlemler aynıdır [29].



Şekil 4.4 Örnek bir Mccabe - Thiele diyagramı [29]

5
MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle floresan fosfor tozunun karakterizasyonu gerçekleştirilerek, tozun yapısı ve bileşimi tam olarak saptanmıştır. Sonrasında uygulanan geleneksel liç işlemi ile NTE'ler çözeltiye alınmış ve ardından bu liç çözeltisine solvent ekstraksiyon uygulanarak NTE'ler ayrıştırılmıştır. Yapılan deneylerle liç ve solvent ekstraksiyon işlemleri için en iyi parametreler belirlenmiştir.

5.1 Kullanılan Malzemeler ve Ekipmanlar

Çalışmalarda kullanılan floresan fosfor tozu Exitcom Recycling şirketi tarafından sağlanmıştır. Exitcom Recycling'in piyasadan topladığı atık floresan lambalara kırma, öğütme ve eleme işlemleri uygulandıktan sonra floresan fosfor tozu elde edilmiştir. Normalde tozun yapısında bulunan cıvanın Exitcom Recycing tarafından tamamen giderilmesi sonrasında toz temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan fosfor tozunun görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 45 µm altına elenmiş atık floresan fosfor tozu

Deneysel çalışmalarda kullanılan inorganik kimyasallar Merck markalı %37 saflıkta HCl, %65 saflıkta HNO_3, %95 saflıkta H_2SO_4 ve %25 saflıkta NH_4OH 'dır.

Organik kimyasallar olarak Cyanex 272 ve Cyanex 572 kullanılmış ve Cytec Industries'den temin edilmiştir. Çözelti hazırlanmasında Elga Purelab flex 3 marka cihazdan elde edilmiş 0,0055 µS/cm iletkenlikli tip 1 ultra saf su kullanılmıştır. Kimyasal analiz öncesi yapılan seyreltme işlemlerinde kullanılan seyreltme asidi %11'lik HNO_3 ile hazırlanmıştır.

Tozların tartımı Shimadzu ATX224 Modeli analitik terazi ile yapılmıştır. Liç işlemlerinin ardından yapılan filtreleme işlemlerinde CHMLab F2044 125mm boyutlu filtre kağıdı kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan etüv MMM Medcenter Ecocell modelli cihazdır. SX öncesi yapılan pH ayarlama işlemlerinde pH ölçümü Hanna edge Multiparameter-HI2020 model cihaz ile yapılmıştır. SX deneylerindeki çalkalama işlemleri Heidolph Promax 1020 model yatay çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Liç ve solvent ekstraksiyon deneylerindeki kimyasal analiz işlemleri YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü Kimyasal Analiz laboratuvarındaki Perkin Elmer AAnalyst 800 model AAS cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan AAS cihazı ve tüm ekipmanları Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Perkin Elmer AAnalyst 800 model AAS cihazı

5.2 Floresan Fosfor Tozunun Karakterizasyonu

Tozun içerisinde kalmış olan cam parçaları başta olmak üzere iri tanelerin giderilmesi için toz 45 µm altına elenmiştir. 45 µm altı tozun partikül boyut

dağılımını belirleyebilmek için mastersizer analizi yapılmıştır. Analiz YTÜ Merkez Laboratuvarında Malvern Hydro 2000MU model cihaz ile yapılmıştır.

Fosfor tozunun içeriğini belirleyebilmek için 45 µm altı ve üstü toza XRF analizi analizi yapılmıştır. XRF analizi YTÜ Merkez Laboratuvarında Panalytical Epsilon4 model cihaz ile yapılmıştır.

45 µm altı fosfor tozuna yapılan XRD analizi YTÜ Merkez Laboratuvarında Malvern PANalytical X'Pert PRO model cihazda yapılmıştır. Deneylerde kullanılan 45 µm altı fosfor tozuna ait SEM görüntüleri YTÜ Merkez Laboratuvarında Zeiss EVO LS 10 model cihaz ile elde edilmiştir.

Fosfor tozunun kimyasal bileşimini belirlemek için yaş analiz yapılmıştır. Yaş analiz için fosfor tozu sodyum peroksit (Na_2O_2) kullanılarak eritilmiştir. İlk önce 0.240 gram floresan fosfor tozu 105°C'de 10 saat kurutulduktan sonra, bir krozeye eklenen 1 gram Na_2O_2'nin üzerine ilave edildikten sonra fosfor tozunun üzerini kaplayacak şekilde 1 gram daha Na_2O_2 ilave edilmiştir. Bu kroze bir kül fırınında 780°C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Fırından çıkarılan kroze kral suyu içerisine bırakıldı ve krozenin içerisinde bütün tozların çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlemlerin sonrasında çözelti seyreltilerek YTÜ Merkez Laboratuvarında Agilent Technologies, 7700x serisi model ICP-MS cihazı ile analiz edilerek çözeltideki metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

5.3 Floresan Fosfor Tozunun Liçi Deneyleri

Liç deneyleri Tunsu vd. [21] tarafından ortaya konulmuş iki aşamalı prosese göre gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama liç deneyleri 45 µm altı fosfor tozuna 1M HNO_3 ile 1/100 katı-sıvı oranında, oda sıcaklığında ve 15 dakika sürede yapılmıştır. Liç çözeltisi 1000 ml olarak hazırlanmış ve 2000 ml hacimli cam beher içerisinde 600 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Deney sonrası çözünmeden kalan katı filtre kağıdı ile süzülerek çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Filtre kağıdının üzerinde kalan katı etüvde 105°C'de 8 saat kurutulmuştur. İkinci aşama liç deneyleri, birinci aşamada çözünmeden kalan katı 1M HNO_3 ile 1/10 katı-sıvı oranında oda sıcaklığında ve 24 saat sürede yapılmıştır. Liç çözeltisi 50 ml olarak hazırlanmış ve 100 ml hacimli cam beher içerisinde 600 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Floresan fosfor tozunun liç işlemi

Deney sonrası çözünmeden kalan katı filtre kağıdı ile süzülerek çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Birinci ve ikinci aşamadan elde edilen çözeltiler seyreltilerek AAS cihazında analiz edilmiştir. Liç işlemleri sonucundaki çözünme verimleri Eşitlik 5.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\%\text{Liç Verimi} = \frac{\text{Çözeltideki metal konsantrasyonu}}{\text{Fosfor tozunda bulunan metal konsantrasyonu}}\ x100 \qquad (5.1)$$

5.4 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Solvent ekstraksiyon için besleme çözeltisi olarak ikinci aşama liç işlemiyle elde edilen çözelti kullanılmıştır. SX öncesinde liç çözeltisinin pH'ı 1M amonyak (NH_4OH) kullanılarak istenilen seviyeye getirilmiştir. Solvent ekstraksiyon yükleme deneylerinde, empürite metallerinin etkisi, organik türü (Cyanex 272 ve Cyanex 572), seyreltici/organik oranı (hacimce %0, %20 ve %40), çalkalama süresi (2 dk, 5 dk, 10 dk) ve pH (0, 0,5, 1) parametreleri incelenmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında ve 1/1 organik-sulu faz oranında gerçekleştirilmiştir. SX deneyleri 50 ml hacimli ayırma hunisinde yapılmıştır ve yatay çalkalayıcı ile karıştırma sağlanmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Ekstraksiyon deneylerinin yapıldığı çalkalayıcı ve ayırma hunisi

Çalkalama işlemi 150 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında çözelti 10 dakika kadar dinlendirilerek ayırma hunisi içerisinde sulu faz ve organik fazın fiziksel olarak tamamen birbirinden ayrışması sağlanmıştır.

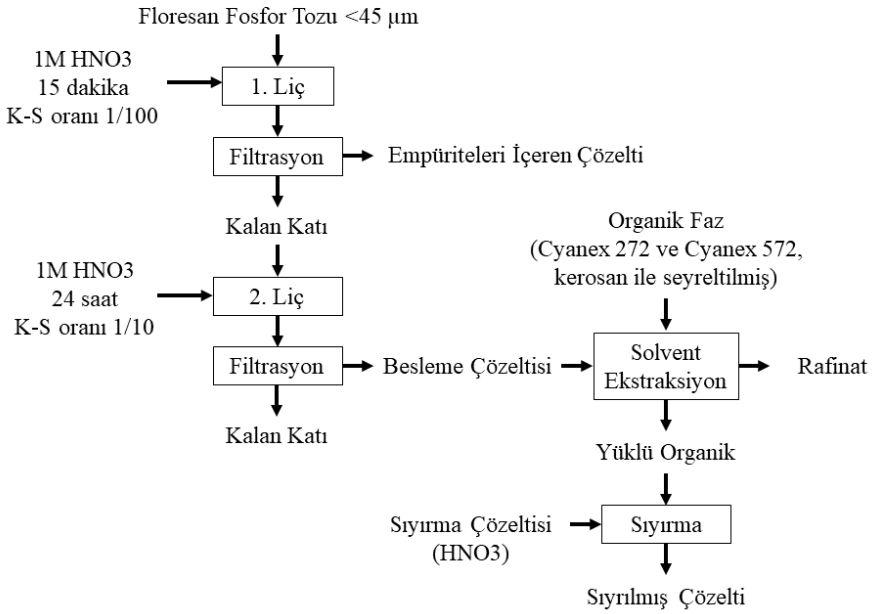
Ayrışma sonrası ayırma hunisinin vanası kullanılarak iki faz birbirinden ayrı şekilde falkon santrifüj tüplerine alınmıştır. Elde edilen sulu fazın gerekli seyreltmeleri yapıldıktan sonra AAS cihazı ile analizi yapılmıştır. SX yükleme işlemleri sonucu verim hesaplamaları Eşitlik 5.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\%\text{Yükleme} = \frac{\text{Yükleme sonrası organik faz metal konsantrasyonu}}{\text{Fosfor tozunda bulunan metal konsantrasyonu}} \text{ x100} \qquad (5.2)$$

SX sıyırma deneyleri, yükleme deneyleriyle belirlenen en yüksek verimi veren parametrelerle hazırlanmış organik fazın sıyırılmasıyla yapılmıştır. Sıyırma çözeltisi olarak HNO_3 tercih edilmiştir. Sıyırma deneylerinde sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun (1M, 2M, 3M, 4M) sıyırma verimine etkisi incelenmiştir. Sıyırma deneyleri oda sıcaklığında, 10 dakika çalkalama süresi ve 1/1 organik-sulu faz oranında gerçekleştirilmiştir. Sıyırma verimleri Eşitlik 5.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\%\text{Sıyırma} = \frac{\text{Sıyırma çözeltisindeki metal konsantrasyonu}}{\text{Yüklenmiş organikteki metal konsantrasyonu}} \text{ x100} \qquad (5.3)$$

Deneysel çalışmalarda uygulanan solvent ekstraksiyon prosesin akış şeması haline getirilmiş hali Şekil 5.5'de gösterilmektedir

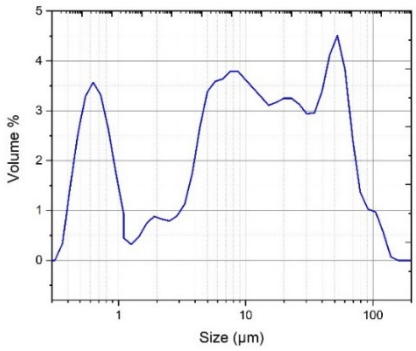


Şekil 5.5 Deneysel çalışmaların akış şeması

6
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Floresan Fosfor Tozunun Karakterizasyonu

Floresan fosfor tozu hammaddesine yapılan tane boyutu analizi Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



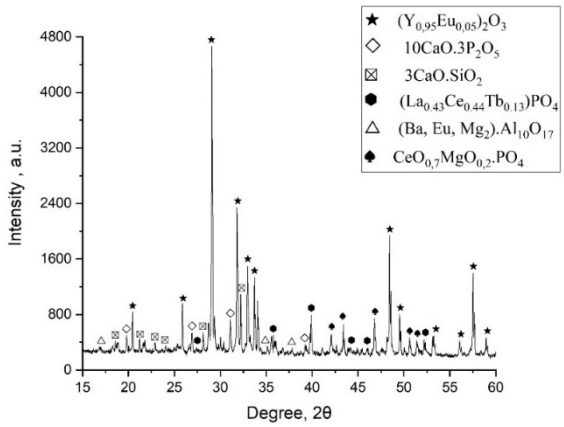
Şekil 6.1 Floresan fosfor tozunun mastersizer analizi sonuçları

Bu verilere göre toz numunesi tanelerinin boyutları dağılımı hacimsel olarak çoğunlukla 45 µm altında bulunmaktadır.

Tablo 6.1 45 µm altı ve üstü floresan fosfor tozunun XRF sonuçları

Metaller	Elek altı (<45 µm) (%)	Elek üstü (>45 µm) (%)	Metaller	Elek altı (<45 µm) (%)	Elek üstü (>45 µm) (%)
Al	11,1	8,7	Na	2,05	8,13
Si	7,00	38,2	Mg	0,55	1,38
P	11,7	6,92	S	0,13	0,19
Y	22,1	3,43	Cl	0,61	0,4
La	2,67	0,81	K	0,46	2,22
Ce	2,36	0	Mn	0,6	0,32
Gd	0,28	0	Fe	1,43	2,16
Tb	1,17	0	Ni	0,27	0,16
Ca	29,5	20,2	Cu	0,14	0,28
Ba	2,48	2,96	Zn	0,19	0,27
Sr	2,29	0,85	Sb	0,65	0,22
Hg	0,06	0	Pb	0,15	1

XRF analizi sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir. XRF sonuçlarına göre elek üstünde kalan elementlerin önemli bir kısmının empüriteler olduğu görülmektedir. Empüritelerin elek üstündeki miktarları elek altı miktarlarından genelde daha fazladır. NTE'ler ise çok büyük çoğunlukla elek altında kalmaktadır. Buna göre liç deneyleri için elek altına geçen 45 µm altı toz tercih edilmiştir.



Şekil 6.2 Floresan fosfor tozunun XRD sonuçları

45 µm altı fosfor tozuna yapılan XRD analizi sonucu Şekil 6.2'de verilmiştir. XRD sonuçları, hammadde fosfor tozunun yapısındaki NTE'lerin bağlı olduğu yapıları göstermiştir. Buna göre Y ve Eu oksit yapısına bağlıyken, La, Ce ve Tb fosfat yapısına bağlı durumdadır.

Eritiş sonrası yapılan ICP-MS analizi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de gösterilmiştir. Fosfor tozundaki NTE'ler arasından en çok itriyumun çözeltiye geçtiği görülmektedir.

Tablo 6.2 Eritiş ICP-MS sonuçları

Metal	Y	Ca	Eu	La	Tb	Ce	Gd	Al
Konsantrasyon (%)	10,3	18,59	0,79	1,47	0,71	1,37	0,79	26,64

6.2 Floresan Fosfor Tozunun Liç Deneyleri

İlk liç aşamasında empüritelerin çözeltiye alınarak uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Tunsu vd. [21] tarafından önerilen proseste ilk aşama liçinde katı-sıvı oranı 1/10 olarak ifade edilmiştir. Ancak yapılan bir başka çalışmada [30] daha düşük katı sıvı oranında empürite çözünme veriminin daha yüksek olacağı tespit edilmiştir. Bu

sebeple yapılan deneylerde katı-sıvı oranı 1/100 olacak şekilde çalışılmıştır. Bu aşamada floresan fosfor tozu nitrik asit ile liç edilmiş ve işlemin sonunda çözünmeden kalan katı ile çözelti süzülerek ayrıştırılmıştır. Filtrasyon sonucunda elde edilen çözelti analiz edilmiş ve verim hesaplamaları sonucu açığa çıkan değerler Tablo 6.3'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3 1. ve 2. aşama liç sonuçları

Metal	Ca	Y	Eu
1.Liç Verim (%)	95,88	8,44	9,41
1.Liç Konsantrasyon (ppm)	1782,41	86,932	7,467
2.Liç Verim (%)	0,56	90,87	95,63
2.Liç Konsantrasyon (ppm)	4,2891	8569,7	687,42

Tablo 6.3'deki sonuçlara göre birinci liç işleminde kalsiyumun (Ca) büyük oranda çözeltiye geçtiği görülmektedir. Bununla birlikte itriyum (Y) ve evropiyumun (Eu) ise yalnızca düşük oranlarda çözünmesi sonucu bu elementlerin önemli miktarda çözünmeyen katıda kaldığı anlaşılmaktadır.

Fosfor tozunun yapısında bulunan empürite metallerinin çözünme kinetiğinin NTE'lerden daha hızlı olması, ilk önce bu metallerin çözeltiye geçmesine sebep olmuştur. Ayrıca yapıdaki yüksek oranda kalsiyum varlığı da NTE'lerin çözünmesine engel oluşturan durumlar arasındadır [21].

İlk aşama liçinin ardından kalan katının içerisinde empüriteler azalmış ve böylece daha konsantre NTE içeren bir katı elde edilmiştir. Bu katıya tekrar liç uygulanmıştır. İkinci liç aşamasında işlem süresi daha uzun tutularak çözünmenin mümkün olan en yüksek oranda gerçekleşebilmesi sağlanmıştır. İşlemin ardından çözünmeden kalan katı süzülmüş ve elde edilen çözelti analiz edilmiştir. Analizde tespit edilen değerlere verim hesaplamaları yapılmış ve ikinci aşama sonuçları da Tablo 6.3'de görülmektedir.

Tablo 6.3'deki sonuçlardan görüldüğü üzere ikinci liç işleminde, itriyum ve evropiyum %90'ın üzerinde verimle çözeltiye geçmiştir. İlk aşamada büyük ölçüde

giderilmiş kalsiyum ise neredeyse hiç çözeltiye geçmemiştir. Bu aşamanın sonucunda elde edilen çözelti yüksek oranda itriyum ve evropiyum içermektedir.

Fosfor tozunda bulunan diğer NTE'ler arasında olan lantan (La), seryum (Ce), terbiyum (Tb) ve gadolinyum (Gd) gibi elementler bu çalışma koşullarında çözeltiye geçmemektedir. İtriyum ve evropiyum, tri-fosfor tozu yapısındaki kırmızı fosfor tozuna bağlı elementlerdir. Kırmızı fosfor tozu oksit yapısındadır ve hafif ortam koşullarında çözünebilmektedir. Ancak diğer NTE'ler tri-fosfor yapısında yer alan mavi ve yeşil fosfor tozuna bağlılardır. Bu fosfor tozları fosfat yapısında bulunurlar. Fosfat yapısı çok güçlü bağlar içerir ve çözünebilmeleri ancak ağır ortam koşullarında olabilir [31]. Çözünebilmeleri için liç esnasında yüksek asit konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık [32] veya mikrodalga liçi [33] uygulanmalı veya fosfor tozuna liç öncesi ön işlem olarak alkali kavurma [34] veya mekanik aktivasyon [35] gibi işlemler uygulanarak güçlü fosfat bağları zayıflatılmalıdır.

6.3 Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri

Deneylerde kullanılan besleme çözeltisi iki aşamalı liç işleminin sonucunda elde edilmiştir ve solvent ekstraksiyon aşamasında yüklenmesi istenilen iyonlarla zenginleştirilmiş haldedir. Yükleme işlemleri için hazırlanmış besleme çözeltisinin içerdiği metal konsantrasyonları Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4 Besleme çözeltisi iyon konsantrasyonu

Metal	Y	Eu	Ca	Al	Ba	Sr	Fe
Konsantrasyon (ppm)	5510	418,6	2,612	555,2	40,41	2,274	3,282

Bu sonuçlara bakıldığında besleme çözeltisinin çok büyük oranda itriyum içerdiği görülmektedir. Fosfor tozundaki en önemli empüriteler arasında olan kalsiyum yapılan iki aşamalı liç sayesinde besleme çözeltisinde çok az miktarda geçmiştir. Alüminyum hariç diğer empüriteler oldukça düşük miktardalardır.

6.3.1 Besleme Çözeltisindeki Empürite Metallerinin Etkisi

Solvent ekstraksiyon prosesinin yükleme ve sıyırma işlemlerinde empürite metallerinin etkisini incelemek Cyanex 272 ve Cyanex 572 için %60 organik - %40 seyreltici oranı, 10 dakika çalkalama süresi, pH=1, organik-sulu faz oranı 1/1 koşullarında yükleme yapılmış, ardından 4M HNO_3 ile yüklü organik faz

sıyrılmıştır. Faz ayrımı yapıldıktan sonra yükleme ve sıyırma aşamalarından elde edilen sulu fazlarda bulunan empürite metallerinin analizi gerçekleştirilerek bu metallerin ne kadar yüklendiği ve sıyrıldığı ppm cinsinden belirlenmiştir.

Tablo 6.5 Cyanex 272 ile yapılan yükleme ve sıyırma sonucu sulu fazın metal konsantrasyonları

Cyanex 272	Y	Eu	Ca	Al	Ba	Sr	Fe
Besleme Çözeltisi (ppm)	5510	418,6	2,612	555,2	40,41	2,274	3,282
Yükleme Sonrası Sulu Faz (ppm)	2066	369,5	2,481	521,9	39,19	2,229	3,249
Sıyırma Sonrası Sıyırma Çözeltisi (ppm)	1171	3,925	0,001	3,998	0,024	0	0

Tablo 6.6 Cyanex 572 ile yapılan yükleme ve sıyırma sonucu sulu fazın metal konsantrasyonları

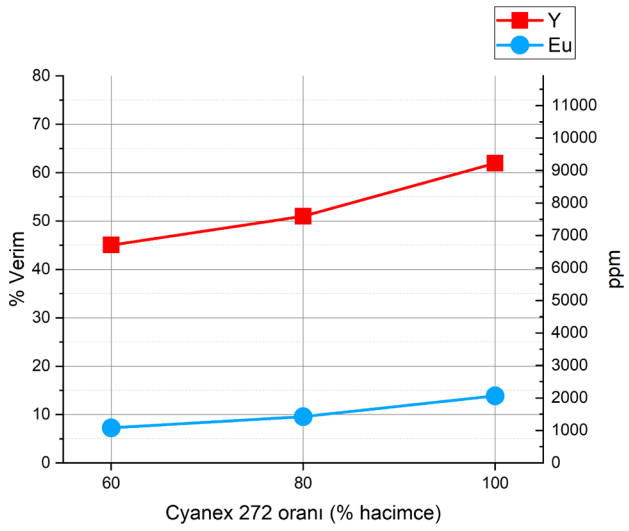
Cyanex 572	Y	Eu	Ca	Al	Ba	Sr	Fe
Besleme Çözeltisi (ppm)	5510	418,6	2,612	555,2	40,41	2,274	3,282
Yükleme Sonrası Sulu Faz (ppm)	1851	281,3	2,559	505,3	38,39	2,206	3,233
Sıyırma Sonrası Sıyırma Çözeltisi (ppm)	1537	19,23	0,002	7,996	0,081	0,001	0

Elde edilen sonuçlar Tablo 6.5 ve Tablo 6.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre empürite metallerinin her iki organik için de çok büyük oranda yüklenmeden sulu fazda kaldıkları görülmektedir. Bu elementler çok düşük miktarlarda yüklendiklerinden sıyırma aşamasında da neredeyse hiçbir etkileri olmamıştır. İtriyum ve evropiyum ise organik faza önemli miktarda yüklenmiş ve sıyırma işlemi ile çözeltiye geçmişlerdir. Bu çıkarımlara göre besleme çözeltisindeki yalnızca

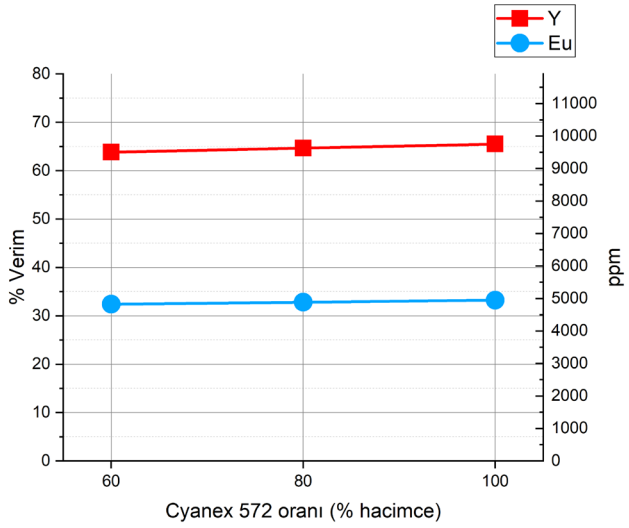
itriyum ve evropiyum solvent ekstraksiyon aşamalarında varlık gösteren elementlerdir. Bu sebeple sonraki parametre incelemelerinde de empürite metalleri analizlerde hesaba katılmamışlardır.

6.3.2 Seyreltici/Organik Oranı Etkisi

Organik fazdaki organik miktarının yükleme verimine etkisini incelemek için hacimce %100 organik, %80 organik - %20 seyreltici ve %60 organik - %40 seyreltici oranlarında hazırlanan organik fazlarla yükleme yapılmıştır. Bu deneyler esnasında organik-inorganik oranı 1/1, ekstraksiyon süresi 10 dakika, pH değeri 1 olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde seyreltici olarak kerosan kullanılmıştır.



Şekil 6.3 Cyanex 272 için seyreltici/organik oranın etkisi



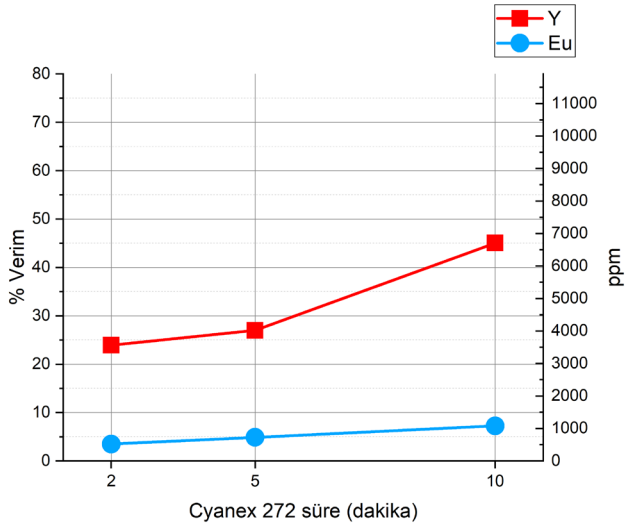
Şekil 6.4 Cyanex 572 için seyreltici/organik oranın etkisi

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de belirlenen seyreltici/organik oranı parametrelerinde yapılan yükleme deneyleri sonuçları gösterilmiştir. Cyanex 272 ve Cyanex 572'den her ikisi için de organik fazdaki organik miktarının artışı ile yükleme veriminin arttığı görülmektedir ve en yüksek verimler %100 organik kullanımı ile elde edilmiştir. Cyanex 272 için en yüksek Y verimi %61.93, Eu verimi %13.86 iken, Cyanex 572 için en yüksek Y verimi %65,49, Eu verimi %33,23 şeklindedir. Cyanex 272 ile yapılan yüklemede organik miktarındaki artışın verim üzerine etkisi yüksekken, Cyanex 572'de çok büyük bir artış meydana gelmemektedir. Cyanex 272'nin Eu yükleme veriminin düşük olması ve seyreltici/organik oranının artışı ile yükleme verimlerinin iyice azalmasından faydalanılarak Y ve Eu arasında bir ayrıştırma elde edilebilir.

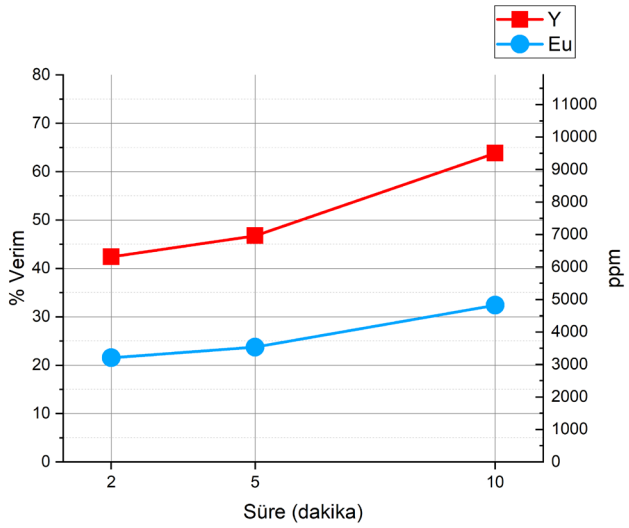
Cyanex 272 ve Cyanex 572 arasındaki yükleme verimi farklılığının sebebi iki organiğin karakteristik farklılıklarıdır. Cyanex 272 düşük lipofilikliği sebebiyle yüksek verimlere ulaşamamaktadır. Organik faza NTE'lerin yüklenmesiyle NTE fosfinat polimeri şeklinde çökeltiler oluşmakta ve bu durum yükleme verimini kısıtlamaktadır [36]. Cyanex 572 ise yükleme esnasında sabunlaştırma işlemine ihtiyaç duymayan bir organik solvent olduğu için daha yüksek verimlere çıkabilmektedir. Ayrıca ağır NTE'lerin ayrıştırılması amacıyla geliştirilmiş bir organik solvent olduğundan atom ağırlığı yüksek olan Eu'yu Cyanex 272'ye göre daha yüksek verimle yüklemiştir. Y ise Eu'ya göre çok daha düşük atom ağırlığına sahip olmasına rağmen, ağır NTE'lerle benzer iyonik yarıçapa sahip olduğu için onlara benzer davranış gösterir ve yüksek verimle yüklenir [37].

6.3.3 Çalkalama Süresi Etkisi

Organik fazdaki seyreltici/organik oranı olarak en yüksek verimin elde edildiği değer belirlendikten sonra çalkalama süresinin yükleme verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneyler 2 dakika, 5 dakika ve 10 dakika sürelerde, organik-inorganik oranı 1/1, %60 organik - %40 seyreltici oranı ve pH=1 parametrelerde yapılmıştır.



Şekil 6.5 Cyanex 272 için çalkalama süresinin etkisi



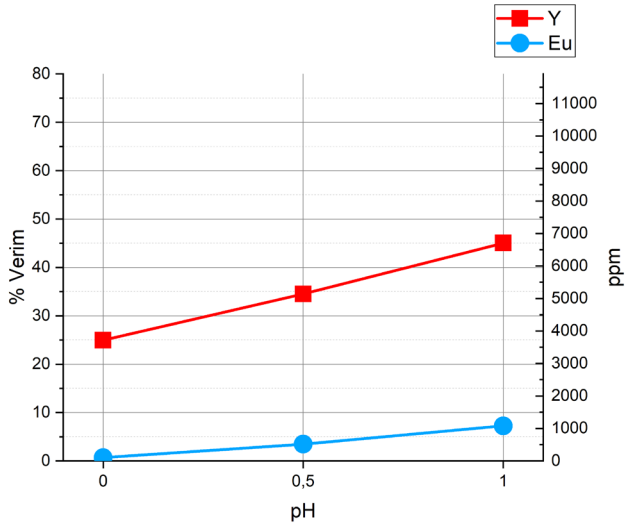
Şekil 6.6 Cyanex 572 için çalkalama süresinin etkisi

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da çalkalama süresinin etkisi verilmiştir. Çalkalama süresinin artmasıyla yükleme veriminin arttığı gözükmektedir. Organik fazda bulunan organik komplekslerin büyük çoğunluğu yetersiz çalkalama süresinde sulu fazdaki serbest metal iyonlarıyla karşılaşmaya fırsat bulamaz, ve böylece komplekslerle metal iyonları arasında bağ kurulması gerçekleşemez. Bunun sonucunda da yükleme verimi düşük seviyelerde kalmış olur.

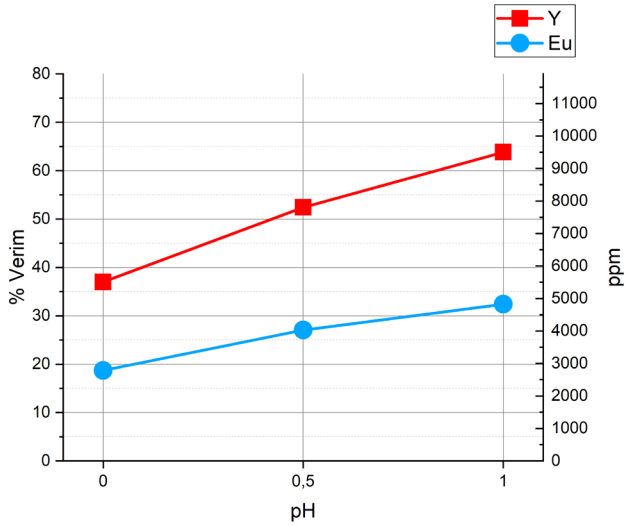
6.3.4 pH Etkisi

Yükleme işlemine pH etkisini incelemek için yapılan deneylerde 0, 0,5 ve 1 pH'daki liç verimleri kıyaslanmıştır. Yapılan deneylerde organik-inorganik oranı

1/1, %60 organik - %40 seyreltici oranı ve çalkalama süresi 10 dakika olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 6.7 Cyanex 272 için pH'ın etkisi



Şekil 6.8 Cyanex 572 için pH'ın etkisi

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'e göre pH'ın azalmasıyla ekstraksiyon verimleri önemli ölçüde düşüş göstermiştir. Bu durumu açıklayabilmek için ekstraksiyon reaksiyonlarını incelemek gerekir. Solvent ekstraksiyondaki yükleme adımında gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 4.1 de gösterilmiştir. Bu reaksiyona göre H+ konsantrasyonunun azalması durumunda reaksiyon ürünler tarafına doğru ilerleyecek ve R2M(o) oluşum miktarı artacaktır. Ortamdaki H^+ iyonunun azalması

pH'ın artması anlamına gelir. Yani pH arttıkça organik komplekslerin yüklenme verimleri artması gerekmektedir.

Cyanex 272 yapısı fosfinik asit şeklinde olan asidik bir ekstraktantdır. Yükleme aşamasında katyonik iyon değişimi yapmaktadır. Yapısındaki H^+ iyonunu vererek sulu fazdaki metal katyon iyonunu bünyesine katar. Cyanex 272'nin ekstraskiyon reaksiyonu Eşitlik 6.1'de verimiştir. Çözeltideki düşük pH bu iyon değişimi reaksiyonun ürünler yönüne ilerlemesine, yani organik kompleksin serbest metal katyonlarıyla yüklenmesine engel oluşturmaktadır [38].

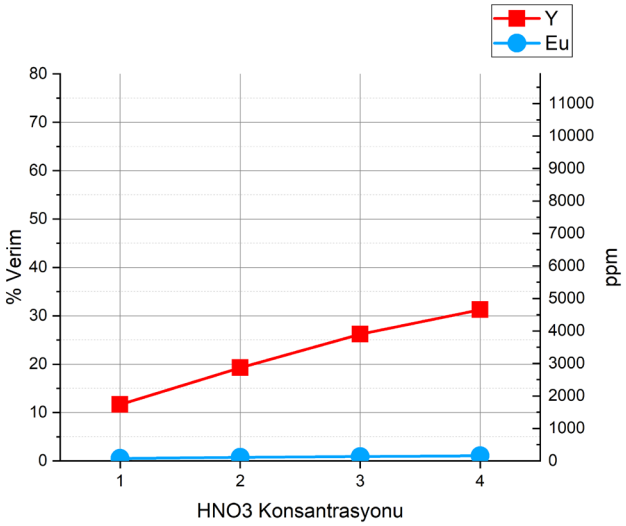
$$M^{n+}_{aq} + m(HR)_2 \leftrightharpoons MR_n(HR)_{2m-n} + nH^+_{aq} \quad (6.1)$$

Cyanex 572 ise yapısı tam olarak bilinmemekle birlikte fosfonik ve fosfinik asitlerin karışımı şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Asidik şelatlayıcı olan Cyanex 572'nin ekstraksiyon reaksiyonu Eşitlik 6.2'de verilmiştir. Denkleme göre Cyanex 572'de Cyanex 272 gibi azalan pH'dan olumsuz etkilenmektedir. Cyanex 272 ve Cyanex 572'nin ikisinin de fosfor bazlı asidik ekstraktan olması pH etkisine karşı benzer davranış göstermelerinin sebebi olarak açıklanabilir [39].

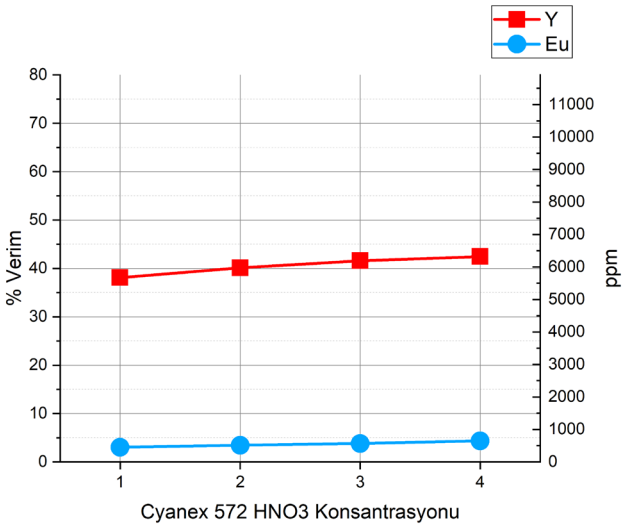
$$REE^{3+}_{(aq)} + 3(HA)_{2(org)} \leftrightharpoons REE(HA_2)_{3(org)} + 3H^+_{(aq)} \quad (6.2)$$

6.3.5 Sıyırma

Yükleme deneyleriyle belirlenmiş en ideal verim koşullarında (%60 organik - %40 seyreltici oranı, 10 dakika çalkalama süresi, pH=1) yüklenmiş organiklerden sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıyırma işlemi sonucu elde edilen verimler Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9 Cyanex 272'ten yapılan sıyırma



Şekil 6.10 Cyanex 572'den yapılan sıyırma

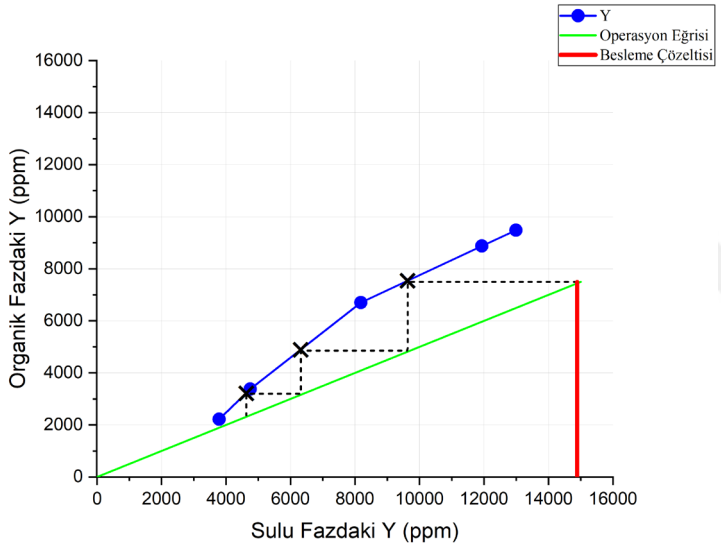
Yüklü Cyanex 572'den yapılan sıyırma deneylerinde, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu arttıkça verim üzerinde çok düşük bir artış görülmektedir. Cyanex 272'de ise daha yüksek bir sıyırma verimi artışı vardır. Cyanex 272 düşük konsantrasyonlu çözeltiye sıyrılamamaktadır. Cyanex 572 ise düşük konsantrasyonlarında da sıyırlabilir özelliğe sahip bir organik solventtir [37]. Bu özelliği sayesinde düşük HNO_3 konsantrasyonunda sıyrılma verimi azalmamıştır.

Sıyırma deneylerinde her iki organik türü için de kabul edilebilir düzeyde itriyum sıyrılabilirken, evropiyum ise neredeyse hiç sıyrılamamaktadır. Cyanex 272 organiğinde evropiyum çok az yüklendiği için elde edilen düşük sıyırma verimleri

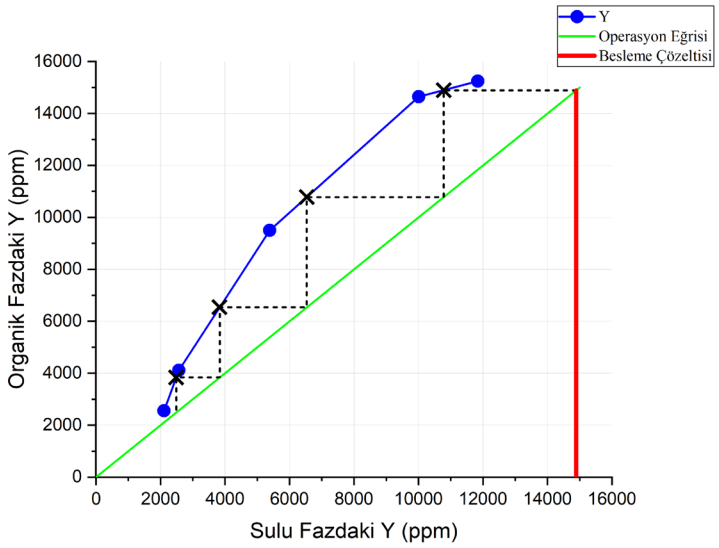
gayet anlaşılabilir bir durumdur. Cyanex 572 için ise artan sıyırma çözeltisi konsantrasyonu ile evropiyumun sıyırma veriminde bir miktar artış yaşansa bile yine de sıyırma verimi çok düşük seviyelerde kalmaktadır.

6.3.6 Mccabe-Thiele Diyagramı

Belirlenen solvent ekstraksiyon koşullarıyla çalışıldığında, hedeflenen geri kazanım miktarına kaç aşamada sonrasında ulaşılabileceğini Mccabe-Thiele diyagramı ortaya koymaktadır. Bu diyagram sabit yükleme parametrelerinde, organik-sulu faz oranını değiştirerek (1/5, 1/3, 1/1, 3/1 ve 5/1) oluşturulmuştur. Yükleme deneyleri sonucunda düşük miktarlarda evropiyum elde edildiğinden bu diyagramlar itriyum üzerinden oluşturulmuştur. Elde edilen diyagramlar Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.11 Cyanex 272 için Mccabe-Thiele diyagramı (operasyon eğrisi organik-sulu faz oranı 2/1 için oluşturulmuş)

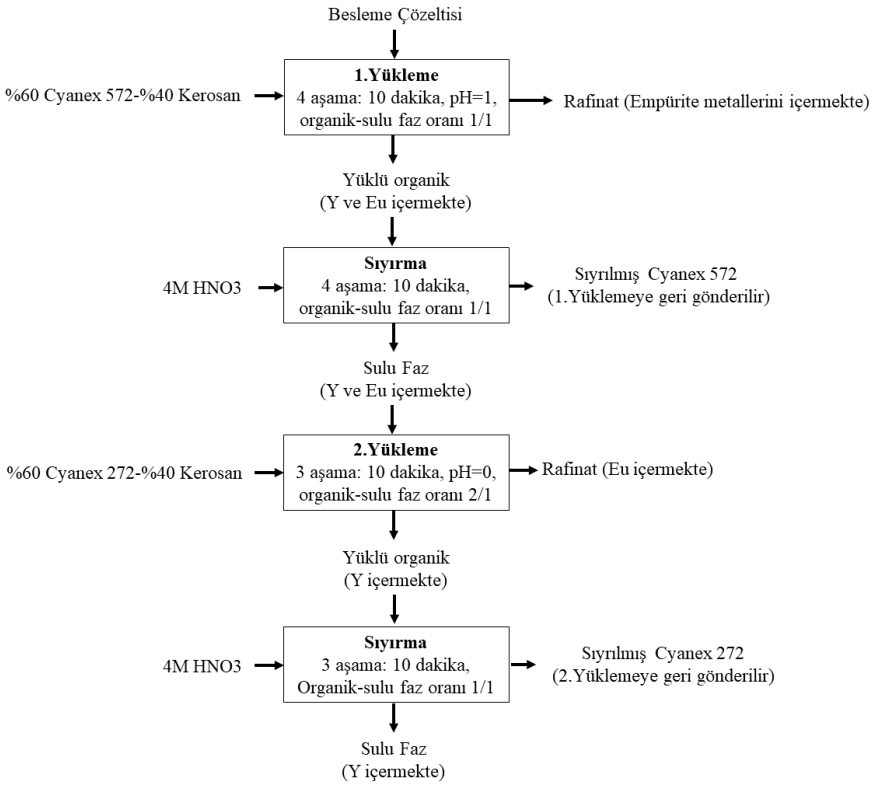


Şekil 6.12 Cyanex 572 için Mccabe - Thiele diyagramı (operasyon eğrisi organik-sulu faz oranı 1/1 için oluşturulmuş)

Şekil 6.11'e göre Cyanex 272 organik-sulu faz oranı 2/1'de 3 adım sonucunda besleme çözeltisindeki tüm itriyum iyonlarınca ile yüklenebilirken, Şekil 6.12'ye göre Cyanex 572 organik-sulu faz oranı 1/1'de 4 aşama sonunda besleme çözeltisindeki bütün itriyum iyonlarıyla yüklenebilmektedir.

6.3.7 Önerilen Solvent Ekstraksiyon Prosesi

Yapılan deneyler sonucunda Cyanex 272 ve Cyanex 572 için belirlenen ideal yükleme ve sıyırma koşullarının kullanılmasıyla itriyum ve evropiyumu diğer metallerden ve birbirinden ayrıştırılmasına sağlayabilmek için önerilen akış şeması Şekil 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.13 Önerilen solvent ekstraksiyon akış şeması

Bu proseste öncelikle itriyum ve evropiyumu diğer metallerden ayırabilmek için Cyanex 572 ile solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin sonucunda elde edilen sulu çözelti empürite metallerinden yoksun olarak itriyum ve evropiyum içerir durumdadır. Sonrasında bu iki NTE'yi ayrıştırabilmek için Cyanex 272'nin seçici olarak itriyum yükleme özelliğinden faydalanılmıştır. Cyanex 272 ile yapılan solvent ekstraksiyon işleminin sonucunda sıyrılmış sulu faz içerisinde itriyum ve yükleme rafinatında evropiyum içeren iki sulu çözelti elde edilmiştir.

7
SONUÇLAR

Bu çalışmanın öncelikli hedefi NTE'lerin diğer metallerden ve birbirlerinden ayrıştırılması amacıyla kullanılan bir solvent ekstraksiyon prosesi geliştirmektir. Bu hedef doğrultusunda solvent ekstraksiyon için besleme çözeltisi hazırlanmış ve solvent ekstraksiyon işleminin etkileyen parametrelerin etkisi incelenerek en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu işlemi yaparken literatürde daha önce az çalışılmış olan organik solventler tercih edilerek alternatif bir yöntem önerebilmek amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Besleme çözeltisi elde etmek için yapılan liç işlemlerinde NTE'lerin yüksek oranda ve empüritelerin olabildiğince az oranda çözeltiye geçmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, atık floresan fosfor tozundaki NTE'lerin çözeltiye alınması için yapılan liç işlemleri Tunsu vd. [21] tarafından ortaya konulmuş 2 aşamalı liç prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu liç prosesi ile ilk aşamada empüritelerin giderilmesi sağlanmıştır ve NTE'ler çözünmeyerek katıda kalmıştır. Bu kalan katıda empüriteler azalmış ve NTE'ler daha konsantre hale gelmişlerdir. Böylece bu kalan katıya yapılan liç işlemi ile elde edilen çözeltinin içerisindeki NTE oranı, tek aşamada yapılacak liç işlemine göre daha yüksek olmuştur [21].
- Deneysel süreçte gerçekleştirilen liç prosesinde Tunsu vd. [21] yaptıkları prosesten farklı olarak daha düşük katı sıvı oranı tercih edilmiştir. Bunun sebebi [30] yapılan çalışmaya göre daha düşük katı sıvı oranlarında çözünme miktarının da yükseldiği gözlemlenmiştir. İlk aşama liçinde daha fazla empürite giderebilmek için 1/100 katı-sıvı oranı ile çalışılmıştır. Bu şekilde yapılan liç işlemlerinin ilk aşamasının sonucunda Tunsu vd. elde ettiği empürite giderme oranının üstüne çıkılmış ve bununla birlikte NTE kaybı da benzer seviyede kalmıştır. İkinci aşamada da daha yüksek NTE verimi elde edilmiştir. Böylelikle bu liç işlemlerinin sonucunda çok düşük miktarlarda empürite içeren bir solvent ekstraksiyon besleme çözeltisi elde edilmiştir.

- Solvent ekstraksiyon deneylerinde her iki organik solvent için de organik/seyreltici oranının artmasıyla yükleme verimi artış göstermiştir.
- Cyanex 572'nin organik/seyreltici oranının azalmasıyla yükleme veriminde küçük sayılabilir bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sebeple %60 organik - %40 seyreltici oranında çalışılması mümkündür.
- Cyanex 272'nin yükleme verimi organik/seyreltici oranının azalmasıyla büyük bir düşüş yaşanmıştır. Ancak Cyanex 272'nin Eu yükleme miktarının daha düşük olmasından faydalanılarak düşük organik/seyreltici oranınında seçici olarak Y elde edilebilir.
- Cyanex 572'nin yükleme verimi Cyanex 272'den daha yüksek gelmiştir. İki organiğin yükleme davranışındaki farklılıklar buna sebep olmuştur.
- Yükleme işleminde çalkalama süresi arttıkça verim yükselmiştir. Düşük sürelerde iyon değişimi yeterli miktarda olmamaktadır.
- pH yükleme verimlerindeki en etkili parametre olmuştur. pH artışı yükleme verimlerini her iki organik için de büyük oranlarda arttırmıştır.
- Cyanex 272 ve Cyanex 572'nin ikisinin de pH artışı ile yükleme verimlerinin yükselmesi, iki organiğinde asidik ekstraktant olmasından kaynaklıdır.
- Yüklü organiklerin sıyrılması işleminde kullanılan sıyırma çözeltisinin molaritesinin artışı sıyırma verimini arttırmıştır.
- Cyanex 572 kimyasal yapısı dolayısıyla düşük molariteli sıyırma çözeltilerinde de yüksek oranda sıyrılabilmektedir.
- Oluşturulan Mccabe-Thiele diyagramlarına göre hazırlanan besleme çözeltisindeki tüm Y'leri elde edebilmek için Cyanex 272 ile yapılacak yükleme işleminin 2/1 organik-sulu faz oranında ve 3 aşamada, Cyanex 572 ile yapılacak yükleme işleminin 1/1 organik-sulu faz oranında 4 aşamada tekrarlanması gerekmektedir.
- Önerilen solvent ekstraksiyon akış şemasına göre besleme çözeltisinin öncelikle Cyanex 572 ile solvent ekstraksiyonu gerçekleştirilerek NTE'ler empüritelerden ayrıştırılır, ardından Cyanex 272 ile yapılan solvent ekstraksiyon sonucunda itriyum ve evropiyum birbirinden ayrıştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, and A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)*. RSC Publishing, 2005.

[2] P. Henderson, *Developments in Geochemistry 2 - Rare Earth Element Geochemıstry*, vol. 2. London: Elsevier, 1984.

[3] C. H. Lee, C. H. Liao, S. R. Popuri, and C. E. Hung, "Integrated process development for the recovery of Europium and Yttrium from waste fluorescent powder," *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 19, no. 3, pp. 1235–1243, Jul. 2017.

[4] S. Sengül, "Toryum–Nadir Toprak Elementleri Konsantresinden Toryumun Yan Ürün Olarak Kazanılması Ve Solvent Emdirilmiş Reçineler İle Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması," Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2021.

[5] S. Dandıl, "Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılmasında Kullanılacak İyonik Sıvı Sentezi ve Geliştirilen İyonojellerin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi," Doktora Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, 2019.

[6] M. S. Berke, "Eskişehir-Beylikahır Kompleks Cevheri Lantanit Grubu Elementlerin Toryum ve Uranyumdan Metalurjik Proseslerle Ekstraksiyonu," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014.

[7] O. Celep, E. Y. Yazıcı ve H. Deveci, "Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi," *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Aralık 2020.

[8] N. Aslan and Y. Say, "Applıcatıon Areas Of Rare Earth Elements," *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Jun. 2022.

[9] C. Ünal, "Elektronik Atıklardan Bakır, Değerli Metaller ve Nadir Toprak Elementlerinin Biyo-/Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanımı," Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2020.

[10] A. Büke, "Kömür Termik Santrali Uçucu Küllerinden Değerli Metal ve Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Bir Kaynak Olarak Kazanılması," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2021.

[11] N. Yıldız, "Nadir Toprak Elementleri," 2016.

[12] M. Şahiner, Y. Z. Akgök, M. Arslan ve M. H. Ergin, "Dünyada ve Türkiye'de Nadir Toprak Elementleri," Ankara, 2017.

[13] İ. Dolak, "Nadir Toprak Elementleri İçeren Barit ve Fluorit Cevherinin Değerlendirilmesi," Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2010.

[14] M. K. Tanaydın, "Hidrometalurjik Yöntemlerle Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması," *International Journal of Pure and Applied Sciences*, Jul. 2021.

[15] S. Akkurt, Y. Topkaya, and G. Özbayoğlu, “Extraction of Rare Earths from a Turkish Ore,” *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, vol. 27, pp. 69–76, 1993.

[16] V. Kumar, M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. R. Kumar, and J. Y. Lee, “Recovery of rare earth metals (REMs) from primary and secondary resources: A review,” in *TMS Annual Meeting*, Minerals, Metals and Materials Society, 2014, pp. 81–88.

[17] M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, and J. Y. Lee, “Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals,” *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 77–101, May 2016.

[18] S. Akkurt and Y. Topkaya, “Acid Curing and Baking of Bastnaesite Ore and Concentrate,” *Materials Science Forum*, vol. 315–317, pp. 530–536, 1999.

[19] “https://elektrikinfo.com/floresan-lambalar/.”

[20] A. Güncan, “Atık Floresan Lambalardan Nadir Toprak Elementlerinin Ekstraksiyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2015.

[21] C. Tunsu, M. Petranikova, C. Ekberg, and T. Retegan, “A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions,” *Sep Purif Technol*, vol. 161, pp. 172–186, Mar. 2016.

[22] “https://labsociety.com/hydrocarbon-extraction/.”

[23] S. Basit, “Pirinç Atıklarının Liçi ve İyonik Sıvıların Solvent Ekstraksiyonda Kullanımının İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2015.

[24] P. Sumer, “Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.

[25] A. Esenboğa, “Atık Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Bakır, Nikel ve Çinko Kazanımı,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014.

[26] F. Serin, “Hakkari-Üzümlü Çinko Oksit Cevherinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2011.

[27] M. K. Tanaydın, “Hidrometalurjik Yöntemlerin Uygulanmasıyla Malahit Cevherinden Metalik Bakır Üretilmesinin İncelenmesi,” Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Eskişehir, 2018.

[28] V. Eyüpoğlu, “Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Solvent Ekstraksiyon Tekniği Kullanılarak Ayrılması,” Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2010.

[29] E. Sevim, “Hidrometalurjik Yöntemlerle Manganez Üretiminde Liç Çözeltilerinin Arıtımı İçin Kullanılan Proseslerin Optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.

[30] U. Hatipoglu, A. Bilen, and M. N. Saridede, “Investigation of Dissolution Conditions of Yttrium (Y) and Europium (Eu) in Fluorescent Wastes,” in *21st International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, 2022.

[31] C. Tunsu, C. Ekberg, and T. Retegan, “Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury,” *Hydrometallurgy*, vol. 144–145, pp. 91–98, Apr. 2014.

[32] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, and M. Goto, “Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system,” *J Hazard Mater*, vol. 254–255, no. 1, pp. 79–88, Jun. 2013.

[33] A. Bilen, U. Hatipoglu, and M. N. Saridede, “Investıgatıon Of Dıssolutıon Parameters Of Rare Earth Elements In Fluorescent Wastes By Mıcrowave Leachıng,” in *21st International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, 2022.

[34] L. Yurramendi, L. Gijsemans, F. Forte, J. L. Aldana, C. del Río, and K. Binnemans, “Enhancing rare-earth recovery from lamp phosphor waste,” *Hydrometallurgy*, vol. 187, pp. 38–44, Aug. 2019.

[35] N. M. Ippolito *et al.*, “Effect of mechanical activation on terbium dissolution from waste fluorescent powders,” *Miner Eng*, vol. 167, Jun. 2021.

[36] J. E. Quinn, K. H. Soldenhoff, G. W. Stevens, and N. A. Lengkeek, “Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures,” *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 298–305, Oct. 2015.

[37] Y. Wang, F. Li, Z. Zhao, Y. Dong, and X. Sun, “The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit,” *Sep Purif Technol*, vol. 151, pp. 303–308, Aug. 2015.

[38] E. Kashi, R. Habibpour, H. Gorzin, and A. Maleki, “Solvent extraction and separation of light rare earth elements (La, Pr and Nd) in the presence of lactic acid as a complexing agent by Cyanex 272 in kerosene and the effect of citric acid, acetic acid and Titriplex III as auxiliary agents,” *Journal of Rare Earths*, vol. 36, no. 3, pp. 317–323, Mar. 2018.

[39] C. Tunsu, J. B. Lapp, C. Ekberg, and T. Retegan, “Selective separation of yttrium and europium using Cyanex 572 for applications in fluorescent lamp waste processing,” *Hydrometallurgy*, vol. 166, pp. 98–106, Dec. 2016.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. U. Hatipoglu, A. Bilen, and M. N. Saridede, “Investigation of Dissolution Conditions of Yttrium (Y) and Europium (Eu) in Fluorescent Wastes,” in *21st International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, 2022.