

T.C.
DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ESKİŞEHİR-KIZILCAÖREN KOMPLEKS CEVHERİNDEN
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ KAZANIMINDA
KAVURMA ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI

Muhammet Hüsrev BELEK
Yunus Emre ÖZDEMİR

BİTİRME TEZİ

Doç. Dr. Erkan GÜLER

İzmir, HAZİRAN, 2019

**BASTNAZİT CEVHERİNDEN NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİ KAZANIMINDA KAVURMA ŞARTLARININ
BELİRLENMESİ**

Muhammet Hüsrev BELEK

Yunus Emre ÖZDEMİR

BİTİRME TEZİ

Doç. Dr. Erkan GÜLER

İzmir, HAZİRAN, 2019

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimiz boyunca yanımızda olan bilgi, deneyim ve tecrübelerini bizimle paylaşıp faydalı bir mühendis olmamız için yol gösteren, bu çalışmanın tamamlanmasında çok büyük emeği geçen değerli Doç. Dr. Erkan GÜLER hocamıza teşekkürlerimizi sunarız.

ÖZET

Bu çalışmada Eskişehir-Kızılcaören bölgesi nadir toprak elementleri (NTE) içeren florit-barit cevherlerinden hidrometalurjik yöntemlerle NTE ve Th kazanılması amaçlanmıştır. Bunun için boyuta göre zenginleştirilmiş NTE konsantresi kullanılarak kavurma sırasında ilave edilen farklı reaktiflerin yalnız başına ve bazı reaktiflerin birlikte kullanılması durumunda karışım oranlarının NTE ve Th liç verimleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nadir toprak elementleri, Lantan, Seryum, Praseodim, Neodimyum, İttriyum, kavurma, liç

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
1.GİRİŞ.....	10
2.GENEL BİLGİLER	12
2.1.Nadir Toprak Elementleri.....	12
2.2.Nadir Toprak Elementleri İçeren Mineraller	15
2.2.1. Bastnazit	15
2.3. NTE Sınıflandırılması.....	16
2.3.1. Primer (Birincil) Yataklar.....	16
2.3.1.1. Volkanik Kayaçlarla İlişkili Yataklar	16
2.3.1.2. Granitik Kayaçlarla İlişkili Yataklar	17
2.3.1.3. Pegmatitlerle İlişkili Yataklar.....	17
2.3.1.4. Alkalın-Ultramafik ve Karbonatitlerleİlişkili Yataklar	17
2.3.2. Sekonder(İkincil) Yataklar	18
2.4.NTE Kullanım Alanları	18
2.5.Dünyada Nadir Toprak Element Rezervleri	23
2.6.Dünyada NTE Üretimi.....	25
2.7. NTE Ticari Durumu.....	27
2.7.1. NTE İthal ve İhraç Eden Ülkeler	28

2.7.2. NTE Fiyatları	31
2.8. Türkiye’de NTE Üretimi	32
3. NTE MİNERALLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	36
3.1.Fiziksel Yöntemle Zenginleştirme.....	37
3.1.1. Bastnazit Cevherinin Zenginleştirilmesi	39
3.2.Karışık NTE Minerallerinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi.....	41
3.3. NTE Konsantrelerine Uygulanan Hidrometalurjik İşlemler	42
3.3.1. Bastnazitin Kimyasal Yöntemlerle Kazanılması.....	46
3.3.1.1. Bastnazitin Klorlanması	50
4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
4.1. Malzeme	52
4.2. Yöntem	54
4.3.Deneylerin Sonuçlarının Değerlendirilmesi	55
5.SONUÇ	57
KAYNAKÇA.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Periyodik tablo	12
Şekil 2.2. Bazı NTE ve kimyasalları.	19
Şekil 2.3. NTE metallerinin ergime ve kaynama noktaları.	19
Şekil 2.4. NTE Kullanım Oranları.....	20
Şekil 2.5. Cep Telefonunda Kullanılan NTE	20
Şekil 2.6. Otomobilde Nadir Toprak Elementlerin Kullanımı	21
Şekil 2.7.NTE'in Kullanıldığı Son Ürünler.....	22
Şekil 2.8.NTE'in Kullanım Alanları	23
Şekil 2.9. Dünyada NTE Rezervleri.	24
Şekil 2.10. Dünyanın En Geniş NTE Madeni Bayan Obo Madeni, Çin	24
Şekil 2.11. Dünyada NTE Kaynak Haritası	25
Şekil 2.12. NTE Konsantresinin Endüstriyel Kullanıma Geçiş Aşamaları	26
Şekil 2.13. Önemli NTE Metal Oksit Fiyatları Değişim Grafiği	32
Şekil 2.14.Türkiye'de NTE Yataklanmasına Uygun Bölgeler	33
Şekil 3.1.Bastnazit, Monazit, Ksenotim	36
Şekil 3.2.Plaser Minerallerinin Fiziksel Yöntemlerle Zenginleştirilmesi	38
Şekil 3.3.Bastnazit konsantre üretimi şeması.....	40
Şekil 3.4. Kompleks Yapılı Cevherden Konsantre Üretimi	41
Şekil 3.5.Monazit ve Bastnazit İçeren NTO Konsantresi Eldesi.	42
Şekil 3.6. NTE Konsantre Üretimi	42
Şekil 3.7.ÇözmeSüreçlerinin Temel Akışları.....	43
Şekil 3.8.Bastnazit Konsantresinden NTO Kazanımı	44
Şekil 3.9.Monazit Konsantresinden NTO kazanımı.....	45
Şekil 3.10. Bastnazitin Kimyasal Prosesi	47

Şekil 3.11. Bastnazitten Nadir Toprak Klorit Üretimi	49
Şekil 3.12. Bastnazitten NTO Konsantresi, NTE Klorit ve Hidroksit Üretimi	50
Şekil 3.13. Bastnazitin Doğrudan ya da Zenginleştirme Sonrası Kalsinasyonu	50
Şekil 3.14. Bastnazit Cevherinin Briketlenerek Klorlanması.....	51
Şekil 4.1 Ham Cevher Elek-MetalGrafığı.....	53
Şekil 4.2. Deney PrensiptAkım Şeması.....	54
Şekil 4.3. Farklı ReaktiflerinNTE ve Th Liç Verimlerine Etkisi	55
Şekil 4.4. Farklı NaOH-NaClOranlarınınNTE ve Th Liç Verimlerine Etkisi.....	55

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Nadir toprak elementlerinin bazı özellikleri	14
Çizelge 2.2. Önemli NTE mineralleri	15
Çizelge 2.3. Dünyada Devam Eden Önemli Projeler ve Kaynaklar	25
Çizelge 2.4. Dünya NTO üretimi	27
Çizelge 2.5. 2015 Yılında NTE İhracatı Yapan Ülkeler	29
Çizelge 2.6. 2015 Yılında NTE İthalatı Yapan Ülkeler	30
Çizelge 2.7. Önemli NTE Metal Oksit Fiyatları	31
Çizelge 2.8. Eskişehir-Kızılcacören Minerallerinin Kimyasal Yapısı	34
Çizelge 4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları	52
Çizelge 4.2. Elek-Metal Analiz Sonuçları.....	53

1.GİRİŞ

Japonya'da nadir toprak elementleri(NTE) teknolojinin tohumu, ABD'de teknolojik metal olarak isimlendirilmektedir. NTE'nin yaşadığımız bugünün dünyasını yüksek teknolojiye taşıması mümkün olabilecektir. Her şey elektroniğin minyatürizasyonundan geçmektedir. NTE kullanılan ürünlerin kararlı, yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli, savunma sektöründe değişik amaçlı ileri teknoloji ürün üretiminde kullanılmaları nedeniyle NTE'ler asrın stratejik ve vazgeçilmez elementleridir. Cep telefonu, dizüstü bilgisayar, modern tıp cihazları, araçlarda katalitik çeviriciler, uçak motorları, seramik, petrol rafinerileri, televizyon üretimi gibi teknolojik ürünlerde NTE kullanılmaktadır.

Yerkabuğunda “nadir toprak elementleri” birçok elementten daha fazla bulunmaktadır. 17. yüzyılda oksit bileşikleri şeklinde bulduklarında gruplandırılmamış, oksitlerin metale indirgenmesi çok zor olduğu ve doğada benzeri olaya sık rastlanmadığından bu elementler “nadir toprak elementleri (rare earth elements, REE)” olarak adlandırılmıştır.

18. yüzyılın sonlarında yapılan çalışmalarda nadir toprak elementleri kimyasal davranışlarına göre sınıflandırılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise atom numaralarına göre sınıflandırılmıştır.

NTE, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından 21 atom numaralı Skandiyum (Sc), 39 atom numaralı İtiryum (Y) olan elementlerle atom numarası 57 ila 71 arasında olan ve kimyasal olarak benzer özellikler gösteren 15 elementi içermektedir. Bu elementlerin bir diğer ismi Lantanit grubu elementlerdir.

Türkiye'de günümüze kadar belirlenen tek ekonomik NTE kaynağı Eskişehir ilinde bulunan Kızılcaören kompleks cevher yatağıdır. Kompleks bir mineralizasyona sahip olan cevher yatağı, değerli mineraller olarak florit,barit ve bastnazit içermektedir (Zararsız ve Tanrıkut, 2003).

Cevher birçok nadir toprak elementini içermektedir ve genellikle tamamı bastnazit bünyesindedir. Fakat başlıca Lantanyum (La), Seryum (Ce) ve Neodimyum (Nd) bastnaziti oluşturmaktadır.

Bu alışmada Eskişehir Kızılcaören yöresinden alınan bastnazit cevheri içeriğinde bulunan nadir toprak elementlerinin (Ce, La, Nd, Pr, Y) yüksek verimle çözeltiye alınması için kavurma işlemleri sırasında kullanılabilir en uygun reaktif türü ve bu reaktiflerin karışım halinde kullanılması durumunda en uygun karışım oranının belirlenmesi hedeflenmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri (Rare-Earth Elements) kimyasal açıdan skandiyum, itriyum ve lantanitlerin içinde bulunduğu bir grubu kapsamaktadır. Lantanitler, atom numaraları 57'den 71'e kadar olan ve kimyasal olarak benzer elementlerin oluşturduğu bir gruptur. Atom numarası 39 olan İtريyum ve atom numarası 21 olan Skandiyum da lantanitlerle benzer kimyasal özellikleri nedeniyle bu gruba dâhil edilmiştir. Bu iki element nadir toprak elementleri ile benzer iyon çapları ve küçük atom çapları sebebiyle nadir toprak elementleri ile bir arada oluşturmaktadırlar.

Nadir toprak elementleri hafif nadir toprak elementleri ve ağır nadir toprak elementleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Hafif nadir toprak elementleri, lantanit grubundaki atom numaraları 57-64 arasındaki elementlerden oluşmaktadır. Ağır nadir toprak elementleri ise atom numaraları 65-71 arasındaki elementlerdir. Fark ise hafif nadir toprak elementlerinin sahip olduğu çift olmayan 4f elektron yörüngesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır ve ağır toprak elementleri 4f yörüngesinde çift elektrona sahiptir. Burada skandiyumun metal olarak durumu daha farklıdır en hafif element olmasına rağmen geçişken özelliğe sahiptir ne ağır nede hafif NTE kategorisinde yer almamaktadır.

The image shows a standard periodic table with color-coded groups. A legend at the top identifies the groups: Non-metal (grey), Metal (green), Noble gas (blue), Alkali metal (orange), Metalloid (light green), Lanthanide (red), Alkaline earth metal (yellow), Halogen (cyan), and Actinide (purple). The rare earth elements are highlighted in yellow: Scandium (Sc, 21), Yttrium (Y, 39), and the Lanthanide series (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and Actinide series (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). The Lanthanide and Actinide series are shown in separate rows below the main table.

Şekil 2.1. Periyodik tablo (MTA, 2017)

Nadir toprak elementlerinin en önemli cevher mineralleri bastnazit ve monazittir. NTE içeren başlıca atıklar arasında ise apatit, brannerit, kırmızı çamur atıkları ve bazı killer olarak sıralanabilir. Dünyadaki nadir toprak elementlerinden en önemli üretim kaynağına sahip olan bastnazit mineralidir. En önemli üreticiler Çin ve ABD'dir.

Çin dünyadaki Nadir Toprak Element rezervlerinin yaklaşık üçte birine sahip olup, dünya NTE üretimi, kullanımı, ihracatı ve NTE teknolojisi konusunda söz sahibi tek ülke konumundadır.

Çin uzun yıllarca kapalı bir ekonomi politikası izlemiş, kendi içinde sanayi reformunu gerçekleştirmiştir. 1986 yılından sonra ise yüksek teknolojiye ağırlık veren kalkınma planını uygulamaya koymuştur. Çin kararlı bir ekonomik büyümeyle 1990'lı yıllardan sonra ise dışa açılma sürecine girmiş, 2001 yılında ise Dünya Ticaret Örgütüne üye olarak serbest ticaret ve dış pazarlara açılma konusunda önemli hamle yapmıştır.

Çin günümüzde hammadde kaynakları, demir çelik, elektronik, tekstil gibi sanayinin tüm kollarında kendini ispat etmiş, dünyaya üstünlüğünü ispat etmiştir. Teknoloji olarak da çoğu ülkeyi geride bırakmıştır.

Ülkemizde bulunmuş, henüz işletilmeyen NTE yatakları mevcuttur. Ancak bu konuda girişimler söz konusudur. Bunun yanı sıra ülkemiz jeolojisi bu elementlerin oluşumu için de uygundur.(Kurnaz,2019)

Çizelge 2.1.Nadir toprak elementlerinin bazı özellikleri(MTA, 2017)

Grubu	Sembolü	Atom numarası	Yoğunluğu, g/cm ³	Ergime Noktası,°C	
Seryum Grubu, Hafif NTE'ler					
Skandiyum	Scandium	Sc	21	3.0	1541
Lantanyum	Lanthanum	La	57	6.1	918
Seryum	Cerium	Ce	58	6.8	789
Praseodimiyum	Praseodymium	Pr	59	6.8	931
Neodimiyum	Neodymium	Nd	60	7.1	1021
Prometiyum	Promethium	Pm	61	7.3	1042
Samariyum	Samarium	Sm	62	7.5	1074
Europiyum	Europium	Eu	63	5.3	822
Gadolinyum	Gadolinium	Gd	64	7.9	1313
İtriyum grubu, Ağır NTE'ler					
Terbiyum	Terbium	Tb	65	8.2	1356
Disprosiyum	Dysprosium	Dy	66	8.5	1412
Holmiyum	Holmium	Ho	67	8.8	1474
Erbiyum	Erbium	Er	68	9.1	1529
Tulyum	Thulium	Tm	69	9.3	1545
İtterbiyum	Ytterbium	Yb	70	6.9	819
Lutetiyum	Lutetium	Lu	71	9.8	1663
İtriyum	Yttrium	Y	39	6.9	1522

2.2.Nadir Toprak Elementleri İçeren Mineraller

NTE doğada 200'den fazla minerali bulunmakla birlikte, dünyada en yaygın olarak işletilen NTE minerali bastnazit ve monazittir. Dünya nadir toprak element üretiminin %95'i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerden gerçekleştirilmektedir. Bunların yanında önemli NTE mineralleri Çizelge 2.2'de verilmektedir(MTA,2017).

Çizelge 2.2. Önemli NTE mineralleri(MTA, 2017)

Mineral Adı	Bileşimler	Tip	NTO,%
Allanit	$(Ca,NTE,Th)_2(Al,Fe,Mg)_3Si_3O_{12}(OH)$	Silikat	28
Apatit	$Ca_5(PO_4)_3F$	Fosfat	12
Bastnazit	$(Ce,La)FCO_3$	Fluorokarbonat	75
Brannerit	$(U,Ca,Fe,Th,Y)_3Ti_5O_{16}$	Oksit	12
Serit	$CaCe_6Si_3O_{13}$	Silikat	70
Öksenit	$(Y,Ca,Ce,U,T)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	Oksit	12
Fergusonit	$(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta)_2O_2$	Oksit	46
Gadolinit	$Be_2FeY_2Si_2O_{10}$	Silikat	48
Fluoserit	CeF_3	Fluorür	70
Piroklor	$(Na,Ca,Ce)_2Nb_2O_6F$	Oksit	6
Samarskit	$(Y,Ce,U,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	Oksit	22
Ksenotim	YPO_4	Fosfat	62
Monazit	$(Ce,La,Th,Y)PO_4$	Fosfat	65
Zirkon	$(Zr,Th,Y,Ce)SiO_4$	Silikat	----

2.2.1. Bastnazit

Bastnazit minerali, seryum grubu nadir toprak metallerinin floro karbonatıdır ve neredeyse hiç toryum içermez. Jeolojik çevre ile ilgili olarak bastnazit, damar yataklarında, kontakt metamorfik zonlarda ve pegmatitlerde bulunur. Bastnazit, örneğin California'da alkalin sokulumlarla ilişkili bir karbonat-silikat kayaç kompleksinde damarlar veya saçılımlar olarak ortaya çıkar. Bastnazit, Burundi'de, mikalı şistleri ve kuvarsitleri kesen kuvars damarlarında görülür. Örneğin New Mexico'da Permiyen kumtaşı içerisindeki florit içeren damarlarda ve breş dolgularında bulunur (Gupta, Krishnamurthy, 2005).

Bastnazit'nin nadir toprak içeriği, çoğunlukla hafif elementlerden oluşan yaklaşık %70 NTO'dur. Bastnazit, Çin'deki Bayan Obo(800 milyon ton; %6NTO)ve ABD Kaliforniya'daki MountainPass(3.3 milyon ton;%7.7 NTO)muazzam yataklarındaki birincil hafif NTO kaynağıdır. Buna ek olarak, bastnazit Avustralya'daki Brockman, Brezilya'daki Pocos de Caldas, Kanada'daki Thor Gölü ve Burundi'deki Karonge yataklarında ana NTO mineralidir. Bastnazit kimyasal olarak hava koşullarına karşı duyarlıdır ve bu NTO'nun çözünmesine ve mevcut fosfatlarla birleşmesine neden olur (Gupta, Krishnamurthy, 2005).

2.3. NTE Sınıflandırılması

NTE yatakları, oluşumlarından doğrudan sorumlu tektonik, magmatik ve hidrotermal işlevler dikkate alınmadan, içinde yatakladıkları kayaçlarla olan ilişkilerine göre başlıca primer ve sekonder yataklar şeklinde sınıflandırılabilir (Şen vd., 2012).

2.3.1. Primer (Birincil) Yataklar

2.3.1.1. Volkanik Kayaçlarla İlişkili Yataklar

Volkanizmayla ilişkili nadir metal yatakları, çoğunlukla hidrotermal alterasyona uğramış volkanik kayaçlar veya bu kayaçlar tarafından kesilmiş olan sedimanter birimler içinde ince taneli veya çatlak dolguları şeklinde belirlenir. Yapısal kontrollü yataklanma, cevherleşme eş zamanlı olarak ana kaya alterasyonuna da yol açan hidrotermal çözeltilerce oluşmuş cevherleşme için en öne çıkan özelliktir.

Bu tür yataklarda sıvı inklüzyonlar üzerinde yapılan çalışmalar cevherleşmeye neden olan çözeltilerin florür içeriğinin belirgin bir şekilde yüksek ölçüldüğünü ve bir indikatör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Yataklarda yaygınca izlenen cevher mineralleri florit, bastnazit, bertrandit daha az olarak da barittir. Bu minerallerde Rb, U,Th, Ta, Nb, Y, Be, Cs ve Re elementleri içeren mineraller bulunmaktadır. Metal kaynağı ya doğrudan, intrüzyon (girinti) yapan magmanın kendisidir veya mevcut çatlaklar içinde dolaşan hidrotermal sıvıların reaksiyona girdiği katılmış magmatik veya diğer yan kayaçtır (Şen vd., 2012).

2.3.1.2. Granitik Kayaçlarla İlişkili Yataklar

Granitlerle ilişkili yataklar, magmaların kristalleşme periyodunun bir parçasını oluşturan nadir metal mineralleri içerir. Çoğunlukla hidrotermal alterasyon ürünlerinin eşlik ettiği cevherleşmenin nadir metal içeriği fazla yüksek değildir. Bu nedenle pek çoğu, ancak atmosferik ayrışmanın önemli miktarda ayrışmış malzeme oluşturduğu alanlarda ekonomik özellik kazanır. Yatakların yaşı Proterozoyikten Senozoyike kadar değişim gösterir. Tipik olarak 4 km'den daha az derinliklere yerleşmiş olan bu yataklar ana kayanın alüminyum doygunluk indeksine göre iki farklı grupta toplanır. Peralüminyumlu türler orojenik kuşaklarda, yeşil şist fasiyesi metamorfik kayaçlar içinde post orojenik Plütonlar şeklinde görülür. İkinci grubu oluşturan peralkalin granitler çoğunlukla gerilme kuvvetleri etkisi ile subvolkanik sokulumlar halinde kıtasal kabuk içine yerleşmişlerdir ve zaman zaman peralkalin dışı kayaçlarla bir birlik oluştururlar(Şen vd., 2012).

2.3.1.3. Pegmatitlerle İlişkili Yataklar

Pegmatitler, özellikle granitik pegmatitler tantalum, lityum ve diğer nadir metaller için önemli birer kaynak oluşturur. Cevherli türler çoğunlukla Arkeen-Proterozoyik yaşlıdır ve esas olarak metamorfik sahalarda üst yeşil şist-alt amfibolitfasiyesi kayaçları içinde yer alırlar. Genel olarak cevher post tektonik peralüminyumlu granitlerle ilişkili pegmatitler içinde izlenir. Nadir metal pegmatitleri basit veya asimetrik zonlu yapılar gösterir. Cevher minerallerine ilave olarak albit, kuvars, spodümen, mikrolin, ambligonit, K-feldspat gibi mineraller de içerirler. Bazı yataklarda pegmatit bileşiminin %50'den fazlasını spodümenin oluşturduğu saptanmıştır. En yaygın izlenen cevher minerallerini kolumbittantalit, mikrolit, kasiterit, yodginil, beril ve bentrandit teşkil eder (Şen vd., 2012).

2.3.1.4. Alkalin-Ultramafik ve Karbonatitlerle İlişkili Yataklar

Bu tip kayaçlar, esas olarak niyobyum ve nadir toprak element cevherleşmeleri içermeleriyle dikkati çeker. Cevher minerallerini az oranda baddeleyitin eşlik ettiği primerpiroklor, bastnazit, florit ve barit oluşturur. Atmosferik ayrışmaya maruz kaldıkları yerlerde ikincil piroklor ve monazit içeren zonlar gelişebilir. Karbonatitler, nadir metaller dışında apatit filogopit, magnetit, provskit ve vermikülit gibi mineraller içinde yer yer önemli kaynak kayaçlardır. NTE yataklarında özel bir yere sahip olan karbonatitler kalsit, dolomit ve diğer karbonatlarca zengin alkali ultrabazik kayaçlarla jenetik ilişkili

çoğunlukla damar şekilli kayaçlardır. Esas olarak kıta içi havzalarda gelişen liflerle ilişkilidirler. Dünyada saptanmış 200'e yakın karbonat oluşumunun yarısı Afrika kıtasında bulunur. Doğu Afrika'da bulunanlar esas olarak nefelinli türlerle ilişkilidirler (Şen vd., 2012).

2.3.2. Sekonder(İkincil) Yataklar

İkincil yataklar esas olarak NTE içeren granit, pegmatit ve karbonatit gibi kayaçların ayrışma, taşınma ve ağır mineral derişimlerine uygun yerlerde yığılması sonucu oluşmaktadır. Ticari yönden en önemli türleri alüvyal ve kıyı plaser yataklarda oluşmaktadır. Bunlara ilave olarak birincil yataklar üzerinde ya da yakın çevresinde alüvyal türde yataklar oluşabilirse de bu tip plaserler daha çok ana kaya ile birlikte işletilip ve birincil yataklarla birlikte değerlendirilmektedir.

Alüvyal plaserler, akarsular tarafından taşınan malzemenin hidrolik koşullar etkisi altında yığılması sonucu oluşmaktadır. Ayrık malzeme içinde ekonomik derişimler oluşturan NTE mineralleri daha çok toryum içerebilen monazit, zirkon, öksenit, ksenotim, brannerit ve niobiyum, tantal minerallerinden oluşmaktadır. Bunlara plaser yataklarda yaygınca izlenen ağır minerallerden kasiterit, manyetit, ilmenit, kromit, granat, rutil ve turmalin değişik oranlarda bulunmaktadır.

Sahil plaser yataklar Brezilya, Avustralya, Mısır, Sierra Leonna ve ABD'nde geniş alanlara yayılmış büyük oluşumlar şeklindedir. Genel olarak NTE mineralleri, kumlar içinde ağır minerallerle birlikte yataklanmıştır. Akarsularca kıyıya taşınmış olan kumlar çoğu zaman dalgalar, gel-git hareketleri ve kıyı akıntılarınca yeniden işlenmiştir. Kıyıya paralel mercak, şerit, cep ve tabaka şekilli oluşumlar gösteren zengin zonlar çoğu zaman siyah renkli ve ince taneli olup tanelerine göre düzenli boyutlanmalar gösterirler (Şen vd., 2012).

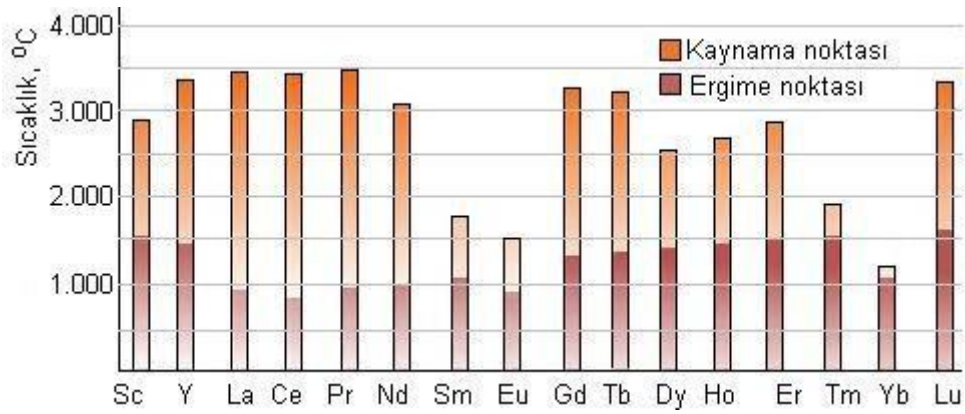
2.4.NTE Kullanım Alanları

NTE'nin kimyasal benzerlikleri sebebi ile birbirinden ayrılmaları çok zordur. Bu elementler metal, alaşım ya da bileşikler halinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Bazı NTE ve kimyasalları(Yıldız,2016).

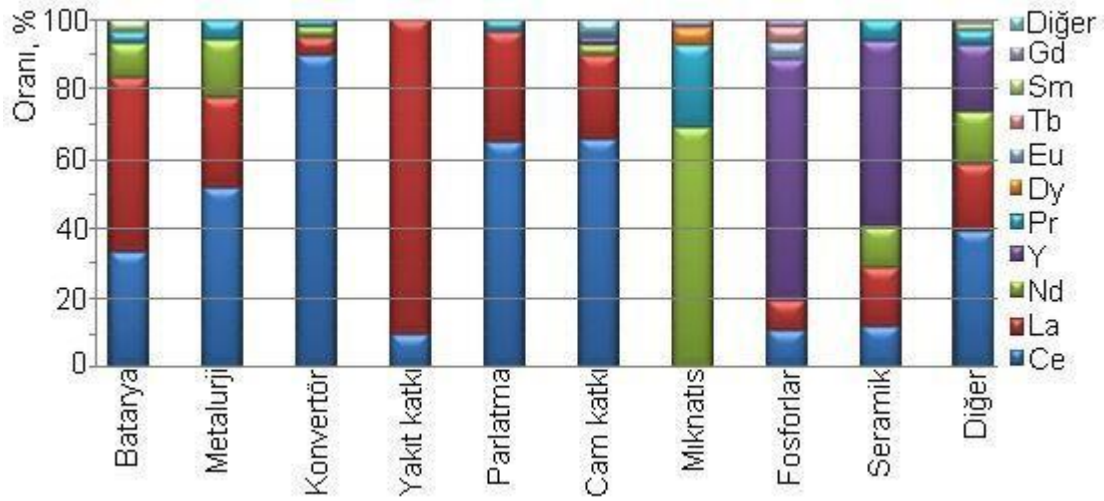
NTE, oksit, metal ve değişik kimyasal bileşikler olarak pazarlanıp kullanıldığı gibi yüksek sıcaklıkta duraylı olmaları sebebiyle kaliteli metal alaşım üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. NTE metallerinin ergime ve kaynama noktaları(Yıldız,2016).

Katkı maddesi olarak NTE içeren malzemeler kararlı, yüksek sıcaklık ve korozyona dayanıklı hafif malzemelerdir. Bu özellikleriyle NTE bilgisayar, hibrid araçlar, yüklenebilir piller, cep telefonları, düz televizyon ekranları, dizüstü bilgisayarlar, rüzgar türbinleri, tıbbi görüntüleme cihazları, radar sistemleri, katalitik çeviriciler, korozyona dayanıklı metal alaşımlar, uçak motorları, tıp, seramik, cam üretiminde, petrol arıtmada kullanılmaktadır(Yıldız,2016).

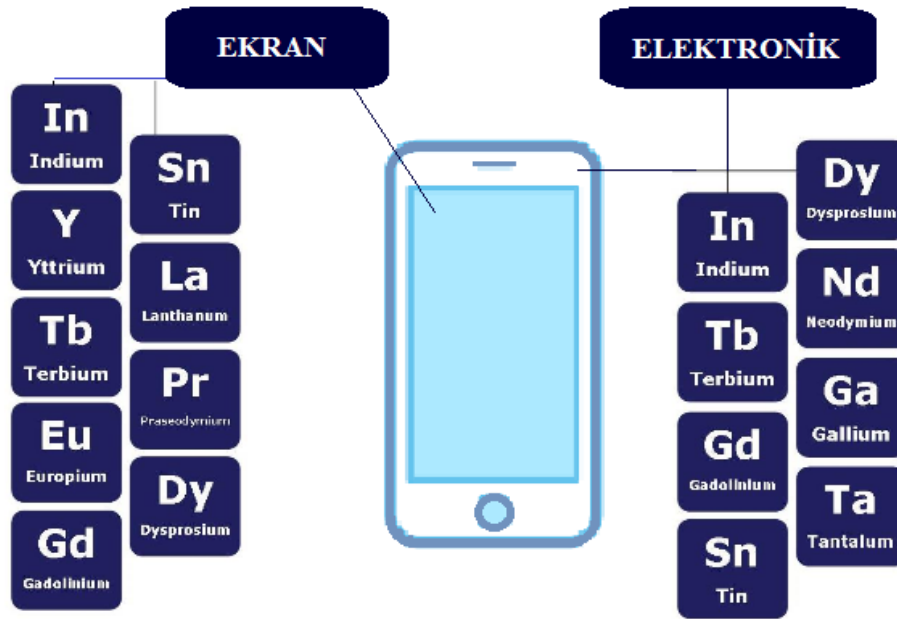
NTE değişik malzeme üretiminde değişik oranlarda kullanılmaktadır. Şekil 2.4'te bu elementlerin kullanıldığı malzemeler ve kullanım oranları gösterilmiştir.



Şekil 2.4. NTE Kullanım Oranları(Yıldız,2016)

NTE kullanımları teknolojiye, ürüne, ülkelere göre farklılık göstermektedir. Miknatısın, telefon kulaklığından elektrik motor üretimine kadar çok geniş bir kullanım ve uygulama alanı mevcuttur. NTE'in önemli bir kullanım alanı ise kaliteli alaşım üretimidir.

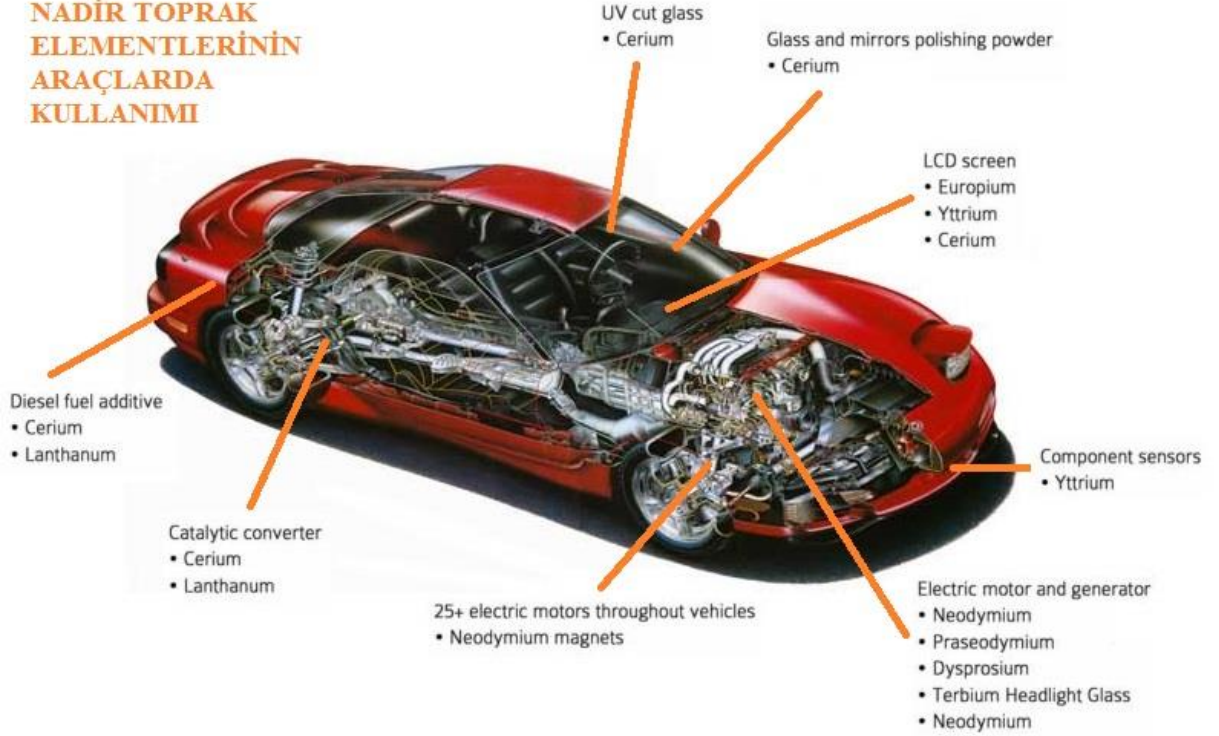
Cep telefonunda kullanılan nadir toprak elementleri Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Cep Telefonunda Kullanılan NTE

Otomobilde NTE'in kullanıldığı kısımlar Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ARAÇLARDA KULLANIMI



Şekil 2.6. Otomobilde Nadir Toprak Elementlerin Kullanımı

Fotoğraf makinesi, gözlük camları ve televizyon ekranlarının parlatılmasında seryum oksit kullanılmaktadır. Saf neodimiyum oksit mor renk katmaktadır. Praseodimiyum ve neodimiyum karışımı, televizyon ekranlarında parlamayı önleyicidir.

NTE kullanılarak alüminyum, magnezyum, vanadyum gibi çok değişik özel metal alaşımları üretilebilmektedir. NTE'li alaşımlar demir-krom ve çelik alaşımlarında korozyona karşı dirençlendirmektedir. Bazı NTE'yi farklı sıcaklıklarda ferromanyetik, antiferro manyetik ve para manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikleri sebebi ile NTE'den güçlü mıknatıslar üretilmektedir.

NTE kullanılan katalitik çeviriciler bir çeşit çelik kutuya benzerlik göstermektedir. Egzoz gazı atmosfere bırakılmadan önce bu çeviriciden geçmektedir. Çevirici içindeki kimyasal maddeler egzozdan çıkan kullanılmış yakıtın içerdiği CO, HC, NO_x ile tepkimeye girerek bu gazları çevreye zararı olmayan CO₂ H₂O N₂'ye dönüştürmektedir. Katalitik çeviricileri olan araçlarda kurşunsuz benzin kullanılmamasının sebebi ise benzindeki kurşunun çeviricideki kimyasal maddelerin üzerini kapatarak etkisiz hale getirmesidir.

Neodimiyum, seryum, skandiyum ve itriyum gibi nadir toprak metalleri genellikle yumuşak ve kolay işlenebilirler.

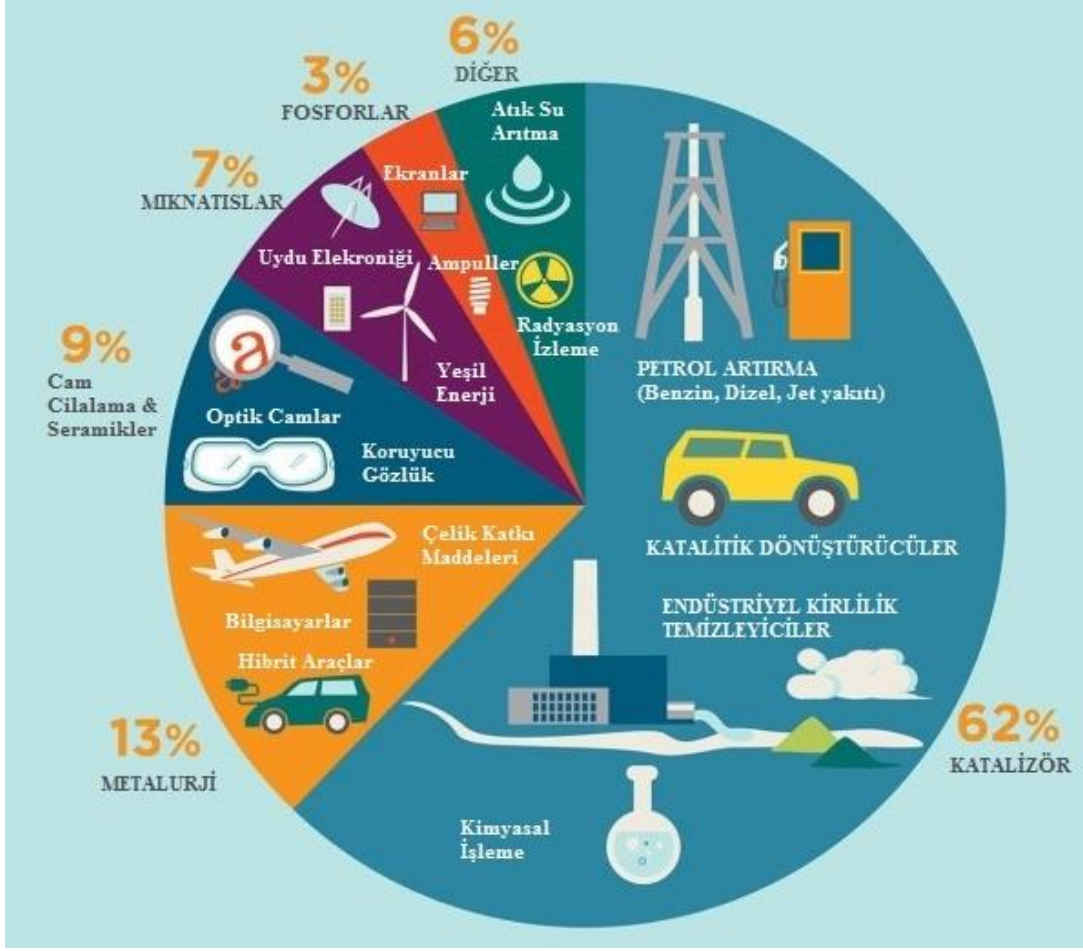
NTE kullanılarak üretilen ürünlerin kullanıldığı son ürünler Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. NTE’in Kullanıldığı Son Ürünler (Yıldız, 2016)

Kullanıldığı ürünlerde NTE, ürünün ana hammaddesi değildir belirli oranlarda katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Örneğin mıknatıs üretiminde değişik oranlarda Nd, Tb, Dy, Pr kullanılmaktadır. Bu elementlerin kullanım oranları, üretilecek mıknatısın kullanıldığı ürünle ilgilidir. Bu mıknatıslar kulaklık üretimi ile birlikte, sabit disk yada fren sistemi gibi daha işlevsel amaçlar ile kullanılmaktadır. Bu yüzden üretilecek mıknatısın gücü ve kaliteside farklılık göstermektedir.

Bunların dışındaki kullanım alanları ise floresan ampul ve yüksek güçlü mıknatıs üretimleri, lazer mesafe ölçme ve rehberlik sistemleri, kızılötesi filtreleyen camların yapımı, metal alaşımların gücünü artırma ve mücevher sektörüdür.



Şekil 2.8.NTE'in Kullanım Alanları

2.5.Dünyada Nadir Toprak Element Rezervleri

NTE doğada bileşik halde, özellikle oksitler halinde bulunmaktadır. NTE “nadir toprak metalleri, NTM” ya da “nadir toprak oksitleri, NTO” olarak da tanımlanmaktadır. NTE birçok benzer özelliklere sahip olup genellikle jeolojik olarak birlikte bulunmaktadır. NTE metalleri çoğu zaman “oksit” olarak pazarlanmaktadır(Yıldız,2016).

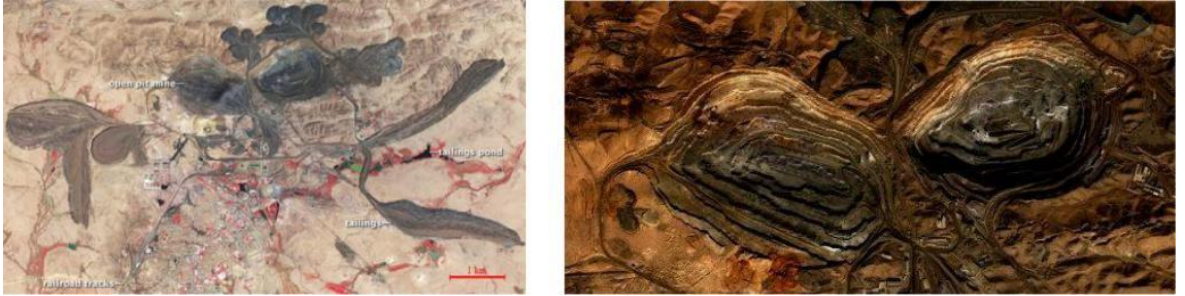
Kaynaklardaki NTE ile ilgili bilgiler incelendiğinde çok farklı rakamlarla karşılaşılmaktadır. Bunun nedeni ülkelerin stratejik olarak gerçek rakamlarını diğer ülkelerle paylaşmadıklarından, ancak istedikleri kadarını paylaştıklarından kaynaklanmaktadır. Bu gerçeğe dayalı olarak dünya gerçek rezervin bundan çok daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir(Yıldız,2016).



Şekil 2.9. Dünyada NTE Rezervleri(Yıldız,2016).

Dünyada NTE rezerv dağılımı Şekil 2.9'a göre Çin'de %40,4,Brezilya'da %16,3, ABD'de %9,7, Rusya'da %14,Avustralya'da %1,5, Hindistan'da%2,3, Malezya'da %0,001 ve diğer ülkelerde %22 olarak dağılmıştır.

Çin'de Bayan Obo demir madeninden yan ürün olarak yıllık 50.000 tona yakın NTE oksit üretimi gerçekleştirilmektedir. Sichuan ve Mianning'de ki bastnazit içeren karbonatit yataklarından 30.000 ton ve güneydeki kil maden yataklarında ise yılda 10.000 tona yakın NTE oksit üretimi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.10. Dünyanın En Geniş NTE Madeni Bayan Obo Madeni, Çin(Yıldız,2016)

Ülkemizde NTE, 1965-2004 yılları arasında 20'ye yakın çalışma yapılarak araştırılmıştır. Çalışma alanları Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören bölgesi çoğunlukta olmak üzere, Manisa-Turgutlu, Malatya-Darende ve Samsun-Bafra bölgeleridir. Yapılan çalışmalarda kayda değer rezervler olmadığı belirlense de, araştırmaların yeterli olmadığı kabul görmüştür.



Şekil 2.11. Dünyada NTE Kaynak Haritası(Yıldız,2016)

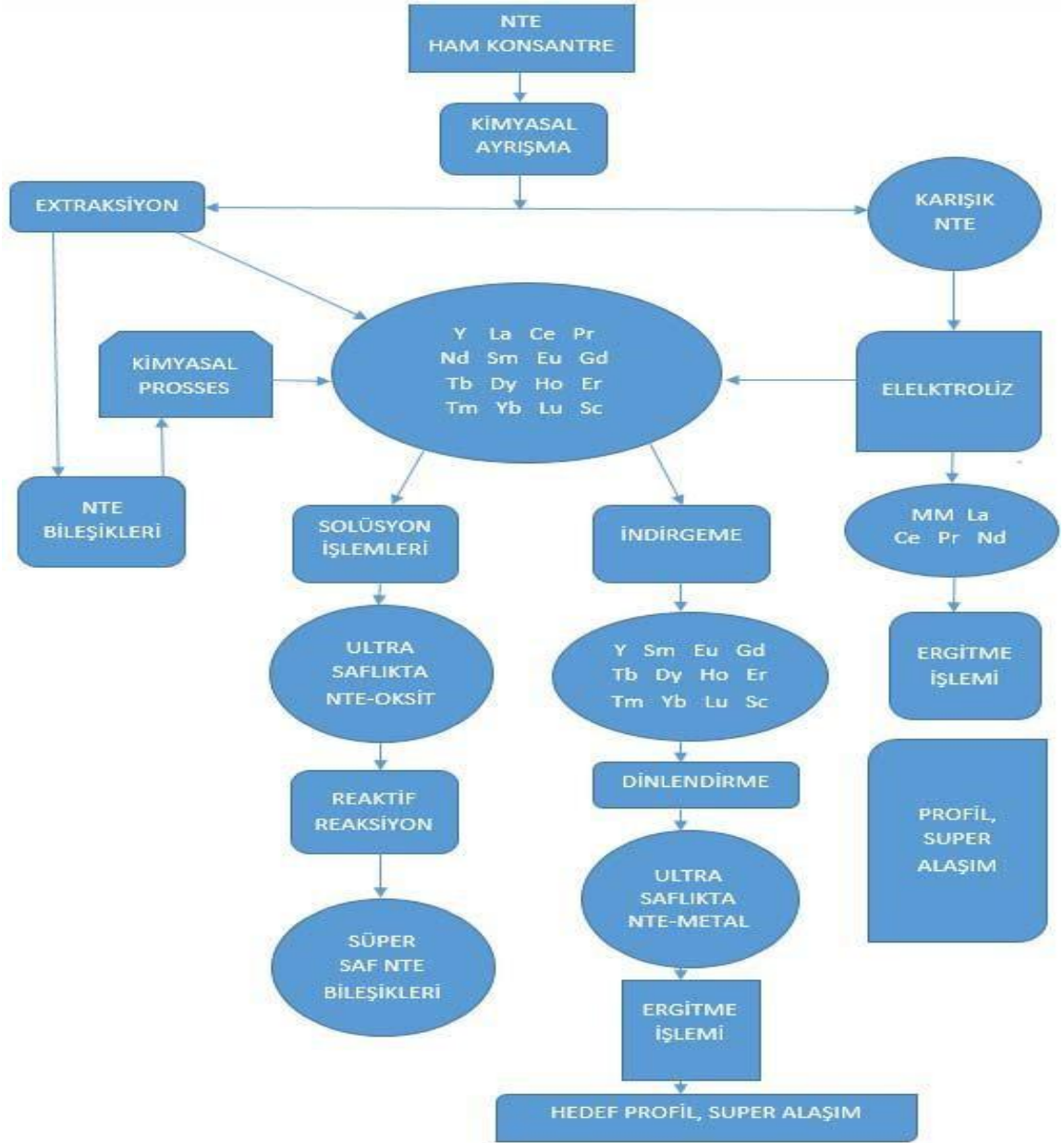
Çizelge 2.3. Dünyada Devam Eden Önemli Projeler ve Kaynaklar(Şen vd.,2012)

	Firmalar	Projeler	Rezerv (ton)	Üretim kapasitesi (ton)	Projenin durumu
1	BaogangRare Earth	Bayan Obo	56.392.000	55.000	Üretim
2	Various	Jianxi	9.303.000	55.000	Üretim
3	Various	Sichuan	510.000	10.000	Üretim
4	GreenlandMinerals	Kvanefjeld	4.890.000	43.700	Belirlenen
5	LynasCorp	Mount W.	1.183.400	22.000	İnşaat
6	Vietnam Gov't	Mau Xe	11.740.000	30.000	Belirlenen
7	CBMM	Momo D.S.	11.730	650	Üretim
8	MolycorpMinerals	M.pass	1.840.000	42.400	İnşaat

2.6.Dünyada NTE Üretimi

NTE üretimi genellikle çözeltili madencilik, yeraltı madencilik ve açık işletme yöntemleri uygulanarak yapılmaktadır. Çözeltili madencilik ülkelerin izin verdiği ölçüde

uygulanabilmektedir. Üretilen hammaddeler kırma, öğütme, kimyasal ve metalurjik işlemler sonucunda ürün haline getirilmektedir. Bu işlemlerin yapılabilmesi için bilgi, teknoloji, deneyim ve uzmanlık gerekmektedir. Bu nedenlerle NTE bulunması yanında, bunu işleyebilecek teknoloji ve deneyimin de olması gereklidir. NTE'in endüstriyel kullanım aşamasına gelinceye kadar izlenen süreç yöntemleri birçok mühendislik dalının ortak çalışmasıyla imkân bulabilmektedir.



Şekil 2.12. NTE Konsantresinin Endüstriyel Kullanıma Geçiş Aşamaları (Şen vd.,2012)

Bazı ülkelerin son yıllardaki üretimleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Dünya NTO üretimi (ton)(Mineral Commodity Summaries,2018)

ÜLKELER	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Avustralya	-	2.188	3.222	3.000	8.000	12.000	14.000
Brezilya	140	140	110	330	-	880	1.100
Çin	89.000	93.800	93.800	93.800	105.000	105.000	105.000
Hindistan	1.700	1.700	1.700	1.700	1.700	1.700	1.700
Kazakistan	-	-	-	-	140	-	-
Malaysiya	380	410	100	180	240	500	300
Rusya	2.300	2.400	2.500	2.500	2.600	2.800	3.000
ABD	-	-	3.000	5.500	5.400	5.900	-
Tayland	5.400	3.100	120	130	1.900	760	800
Vietnam	170	200	200	100	-	250	300
TOPLAM	99.500	104.000	105.000	107.000	125.000	130.000	126.000

Çizelge 2.4'te görüldüğü üzere son yıllarda ortalama 125 bin ton üretim yapılmaktadır. Bu üretimin %80'ninden fazlasını Çin gerçekleştirmektedir. Bunun yanında diğer önde gelen üreticiler ise Avustralya, Rusya, Hindistan ve Brezilya'dır.

2.7. NTE Ticari Durumu

Dünyada önde gelen Nadir Toprak Elementleri üretici ülkelerinin başında Çin gelmekte olup, bunu Brezilya izlemektedir. Dünyada tüketim yapan ülkelerin başında da Çin gelmekte olup bunu Japonya, ABD, Almanya, Fransa takip etmektedir.

Nadir toprak elementlerinin dünya ticaretindeki yerinin, ülkelerin yüksek teknolojik ürünler üretebilme kapasitesine göre şekilleneceği ve bunun sonucu olarak, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için öneminin artacağı düşünülmektedir.

Günümüzde yaklaşık 500 milyon dolar olan NTE pazarının 2020 yılına kadar 9 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Artışın en çok da kalıcı manyetik alan mıknatıs sınıfında olacağı, gelişmiş Neodimyum mıknatısların rüzgâr tribünlerinde ve hibrid elektrikli araçların kullanılmasıyla ortaya çıkacağı öngörülmektedir. Nikel-metal hibrid bataryalara olan talebin artacağı ,bunlara ek olarak yağ rafinasyonu sektöründeki iyileşmelerin küresel katalitik çevirici kapasitesinde artışa neden olacağı bunun da katalizör üretimini destekleyeceği düşünülmektedir. Bu durumda Lantanyum ve seryum talebi ve üretiminin artacağı öngörülmektedir. Çelik araba motorları ve elektronikteki üretim artışı nadir toprak elementlerindeki tüketimi artıracaktır(Şen vd.,2012).

2.7.1. NTE İthal ve İhraç Eden Ülkeler

Dünyada alıcı ve satıcı ülkelerin verileri Birleşmiş Milletler ticari istatistiklerinden düzenlenip yapılmış olup, bazı ülkeler veri vermekten kaçınmaktadır. Bazı durumlarda tutarsız verilerde vermektedirler. Bu verilerden çıkan sonuçlara göre; 2015 yılı itibariyle dünyada Nadir Toprak Elementi ihracatı 7.600 tondur bunun %35'i ABD, %23,4'ü Brezilya, % 9,5'i Çin, %8,5'i Avrupa Birliği, %8,3'ü Belçika ve diğer ülkelere aittir. Bahsedilen ülkeler Dünya Nadir Toprak Elementi ihracatının %85'ini gerçekleştirmektedir (Kurnaz, 2019).

Çizelge 2.5.2015 Yılında NTE İhracatı Yapan Ülkeler (Yıldız,2016)

ÜLKELER	DEĞER(\$)	MİKTAR(ton)
ABD	124.543.710	2.675
Brezilya	87.431.973	1.791
Çin	73.746.367	734
Şili	43.731.180	2
Rusya	14.241.195	174
Japonya	16.887.021	35
Belçika	5.814.408	638
AB- 28 Ülkeleri	28.243.290	652
Diğer Asya Ülkeleri	23.366.952	469
Almanya	16.131.493	31
Estonya	9.225.476	115
Hollanda	7.889.949	45
Kanada	5.782.432	29
İngiltere	5.279.363	12
Slovakya	2.602.229	9
Ukrayna	2.231.736	1
Fransa	2.121.827	6
Diğer Ülkeler (37)	4.586.821	242
TOPLAM	474.037.422	7.660

Dünyadaki NTE'in ithalat durumu incelendiğinde, 2015 yılında toplam ithalat 5.149 ton olup, %18 ile Singapur, %17,7 ile Malezya, %12 ile Çin, % 6,4 ile Avrupa Birliği, %4 ile ABD ve %4 ile Almanya öne çıkan ülkelerdir.

Çizelge 2.6.2015 Yılında NTE İthalatı Yapan Ülkeler(Yıldız,2016)

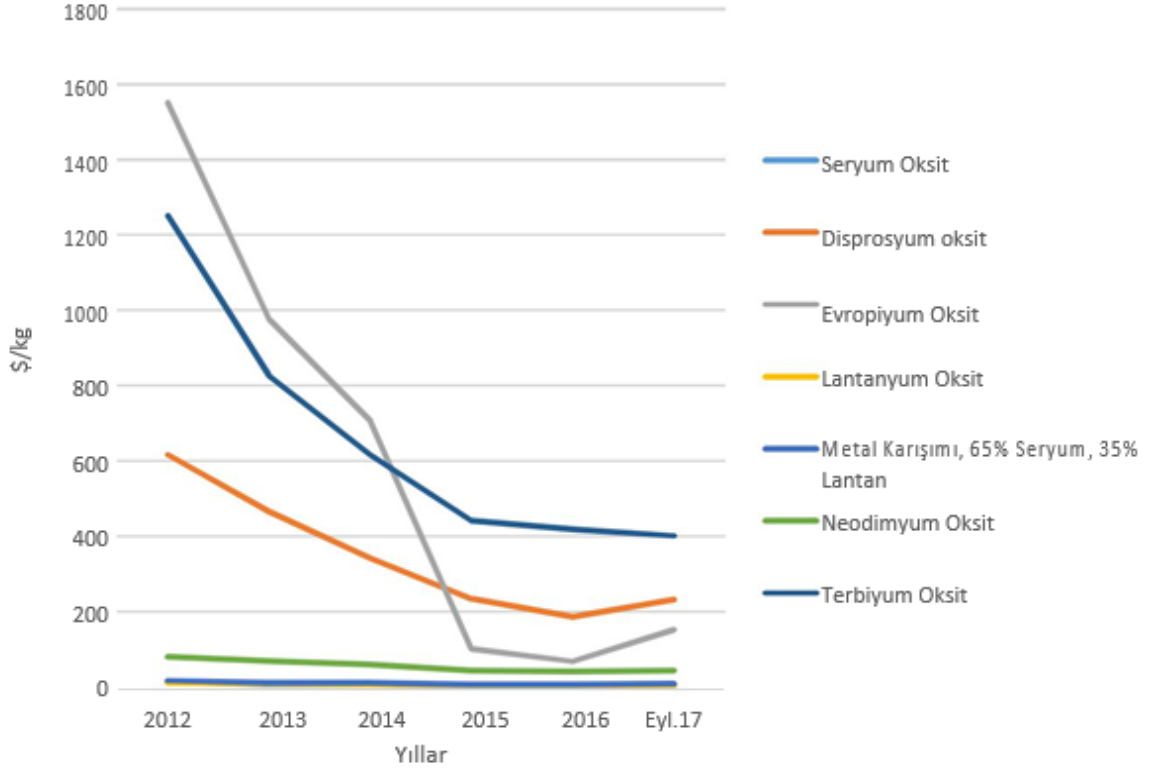
ÜLKELER	DEĞER(\$)	Miktar(ton)
AB-28 Ülkeleri	53.886.715	332
Almanya	47.159.887	191
Çin	39.893.218	616
Malezya	22.229.553	79
ABD	21.410.918	210
Japonya	18.888.190	62
Kore Cumhuriyeti	11.410.337	39
Singapur	9.655.820	935
Hindistan	8.988.472	175
Finlandiya	7.361.468	46
İtalya	6.010.545	72
İsviçre	5.516.294	2
İsrail	4.620.000	11
Fransa	4.236.427	52
Türkiye	1.180.845	38

2.7.2. NTE Fiyatları

Fiyatlar, 2009 yılından 2011 yılı sonuna kadar NTE'in arz güvenliği konusundaki endişelenmelerden kaynaklı olarak artış göstermiştir. 2012 ve 2013'te NTE'ne olan talebin azalmasıyla ve yeni üreticilerin piyasaya girmesiyle fiyat %50'den fazla gerilemiştir. Bu yıldan sonra fiyatlardaki düşüşün sürekli olarak devam etmesinden sonra, 2016 sonlarından 2017'nin Ekim ayına kadar hibrit ve elektrikli araçlarda NTE taşıyan bileşenlerin kullanımı, NTE endüstrisine yeniden ivme kazandırmıştır. Çin'in çevre denetimleri ve kaçak üretimleri denetleme çabası ile bazı işletmelerin üretimi askıya alması, fiyatları arttırmıştır. Ancak kaçak üretim satışları %35-40 düzeyindedir. Çin, büyük üreticilerin vermiş olduğu fiyatların aşağısında işlem görmesini sağlamıştır ancak ileriki dönemlerde, NTE'in ülke içindeki hâkimiyeti ile birlikte fiyatların da gerçek değerine ulaşacağı düşünülmektedir (Yıldız,2016).

Çizelge 2.7.Önemli NTE Metal Oksit Fiyatları(Yıldız,2016)

NTE Mineralleri(\$/kg)	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Seryum Oksit, 99,5% minimum	11	5,5	4,5	2	2	2
Disprosyum oksit, 99,5% minimum	615	465	340	232	185	230
Evropiyum Oksit, 99,5% minimum	1550	975	705	100	66	150
Lantanyum Oksit, 99,5% minimum	10	6	5	2	2	2
Metal Karışımı,65% seryum, 35% Lantan	15	9,5	9,5	5,5	5,5	7
Neodimyum Oksit, 99,5% minimum	78	67	57	41	39	42
Terbiyum Oksit, 99,99% minimum	1250	825	615	440	417	400



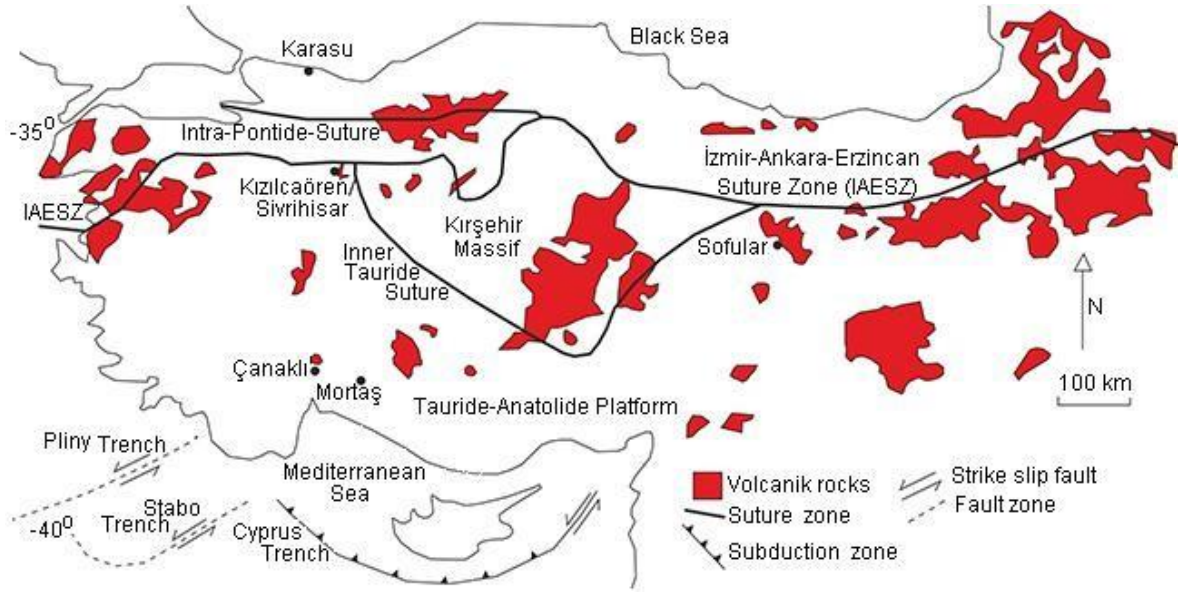
Şekil 2.13. Önemli NTE Metal Oksit Fiyatları Değişim Grafiği(Yıldız,2016)

2.8. Türkiye’de NTE Üretimi

Ülkemizde NTE, alkalın-ultramafik ve karbonatit komplekslerine ek olarak yaygın bir şekilde peralkalin ve peraliminyumlu volkanikler, granitler ve granitik pegmatitler içinde de cevherleşmişlerdir. Ticari yönden en önemli yataklar çoğunlukla pegmatit ve karbonatlarla ilişkilidir. Birincil nadir metal yataklarının ayrışması sonucu oluşan ikincil yataklar, esas olarak denizel yada alüvyal plaserler şeklinde birikmişlerdir(Gültekin ve Örgün, 2000).

Ülkemizdeki en önemli NTE yatağı, Eskişehir-Kızılcaören bölgesindeki bastnazit, florit, barit yatağı, ortalama %3 tenöre, 4.000.000 ton rezerve sahiptir.

Malatya-Kuluncak bölgesi, önemli bir kaynak olarak görülmektedir. Bu bölgede 1000 ton, %24 tenörlü bir cevherleşme tahmini yapılmıştır. Ülkemizde bulunmuş fakat henüz işletilmeyen NTE yatakları mevcuttur.



Şekil 2.14.Türkiye’de NTE Yataklanmasına Uygun Bölgeler(Yıldız,2016)

MTA Genel Müdürlüğü 1959 yılında, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinin 40 km kuzeybatısındaki Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasındaki 15 km²’lik bir alanda yaptığı çalışmalar sonrası ortalama %0,212 ThO₂ , %37,44 CaF₂ , %31,04 BaSO₄ ve %3,14 nadir toprak oksit içeren Beylikahır NTE mineraller rezervini belirlemiştir(MTA, 2017).

Eskişehir-Kızılcaören’de ki NTE ve Th kaynağı olan bu yatak karmaşık mineralleşmeye sahip olup, değerli mineraller olarak florit, barit ve bastnazit içermektedir. Nadir toprak elementlerin çoğu bastnazit içeriğinde yer almaktadır(MTA, 2017).

Eskişehir-Kızılcaören-Beylikahır NTE minerallerinin kimyasal yapısı Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Eskişehir-Kızılcacören Minerallerinin Kimyasal Yapısı(Yıldız,2016)

NT Elementleri	İçerik	Bileşik	İçerik,%	Element	İçerik,%
Ce	%3,29	CaCO₃	2,80	S	3,60
La	%2,83	SiO₂	1,30	Pb	0,071
Nd	%0,55	CaF₂	52,47	Sc	0,004
Sm	220 ppm	Al₂O₃	4,00	Ti	0,07
Gd	120 ppm	Fe₂O₃	3,00	V	0,02
Eu	60 ppm	ThO₂	0,02	Mg	0,20
Tb	<25 ppm	SrO	0,60		
Dy	60 ppm	MnO	0,54		
Ho	20 ppm	P₂O₅	1,00		
Er	40 ppm	CO₂	1,16		
Tm	<10 ppm				
Yb	25 ppm				
Lu	<10 ppm				
Y	300 ppm				

Eti Maden işletmeleri ülkemizin 2023 hedeflerini gerçekleştirme çerçevesinde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığına bağlı olarak Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsünü kurmuştur.

Ülkemizde en bilinen ve üzerinde araştırma yapılan Beylikova Kızılcaören kompleks cevher (Barit, Florit, NTO ve Toryum) maden yatağı Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü kurulmasında büyük pay sahibi olmuştur. Ülkemizde bulunan bu kaynağı değerlendirmek için Eti Maden İşletmeleri arama-sondaj, cevher zenginleştirme, NTO eldesi, toryum eldesi üzerine birçok çalışma yapmıştır.

Eti Maden İşletmeleri NTE'lerin önemi ve stratejik değerinden dolayı Beylikova Florit, Barit ve Nadir Toprak Elementleri İşletme Müdürlüğü'nü organizasyonuna dahil etmiş ve görev tanımları çerçevesinde aktif olarak bu alanda faaliyete başlatmıştır.

Ülkemiz kaynaklarının ekonomiye kazandırılması ve artı değer katılmasını amaçlayan Eti Maden İşletmeleri 11-12 Haziran 2019 tarihleri arasında 1.Nadir Toprak Elementleri ve Toryum çalıştayı düzenlemiştir. Çalıştayı düzenleme amacı Eti Maden İşletmelerinin NTE ve toryum konusunda sahip olduğu bilgi birikimini paylaşmak, yeni projelerini tanıtmak, Kamu, Üniversite-Araştırma Kurumları ve Özel Sektör temsilcilerinin yapılan çalışmalar ve projeler hakkında görüş ve önerilerini almıştır.(www.etimaden.gov.tr,2019)

3. NTE MİNERALLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

NTE, bastnazit gibi karbonatlı, monazit ve ksenotim gibi fosfatlı kayalardan ekonomik olarak zenginleştirip kazanılmaktadır. NTE oluşumları alkali kayaç bileşikleri, karbonatitler ve plasere bağlıdır. Ayrıca NTE, sekonder pegmatitler ile değişim geçirmiş kayaların yapılarında da yer almaktadır.



Şekil 3.1. Bastnazit, Monazit, Ksenotim (Yıldız, 2016)

Bastnazit $[(La,Ce)FCO_3]$, %66-77 arasında NTO içeren florokarbonat, monazit $[(La,Ce,Nd,Th)PO_4]$, NTE içeren fosfat, ksenotim (YPO_4) itriyum fosfat mineralleridir. Bunların yanı sıra NTE, uranyum ve apatit cevheri atıklarından da kazanılmaktadır. İttriyum, skandiyum ve diğer NTE, yan ürün olarak da kazanılmaktadır. Boksitten alümina üretim sürecinde artık olarak çıkan kırmızı çamur skandiyum kaynağıdır(Yıldız, 2016).

NTE'nin ayrı saf olarak üretilmesi için NTO'ler, iyon değiştiriciler veya sıyırma ile birbirinden ayrılmaktadır. Saf NTO'ler metalik kalsiyumla nadir toprak metallerine indirgenebilmektedir. Samaryum ve europiyum oksitlerden metalik lantan ve seryum indirgenerek metal halinde elde edilebilmektedir(Yıldız, 2016).

NTE'in zenginleştirilmesi, oluşumları gibi oldukça karmaşıktır. Öncelikle cevherdeki NTE içeren mineraller önce toplu sonrada seçimli konsantre olarak birbirinden ayrılmaktadır. NTE konsantresi üretim sürecinde çok değişik yöntemler uygulanmaktadır. Dünyadaki nadir toprak minerallerin oluşumları birbirinden farklıdır. Oluşum itibarı ile benzer yataklarda, hatta aynı cevher yatağının değişik bölgeleri için farklı zenginleştirme yöntemleri uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle NTE yataklarının zenginleştirilmesi tasarlanırken yatağın değişik yerlerinden alınan örnekler üzerinde ayrı ayrı çalışmalar yapılmaktadır(Yıldız, 2016).

Zenginleştirme yöntemleri üretilen NTE'in kullanım amacına bağlıdır. Nadir toprak klorürleri, genelde mıknaş üretimi için elektrolit indirgemeyele metale dönüştürülmektedir. Nadir toprak florür ve oksitleri de elektrolit ve ısıl işleme indirgenerek metal

üretilmektedir. Nadir toprak halojenürleri, sulu nadir toprak çözeltilerinin oksit veya karbonatlı bileşiklere dönüştürülmesinden sonra uygun halojen asidi ile tepkimeye sokulmasıyla elde edilmektedir.

Diğer NTE'yi uranyum ve apatit zenginleştirme süreçlerinde atıklardan da üretilmektedir itriyum ve skandiyum yan ürün olarak kazanılmaktadır.

NTE'in üretiminde öncelikle mineraller zenginleştirilerek konsantre elde edilmektedir. Elde edilen konsantre, asidik veya bazik ortamda çözülerek itriyum dışındaki elementlerden oluşan, karışık metal (mischmetal) olarak isimlendirilen, yüksek saflıkta metal ve alaşımlar elde edilmektedir. Süreçteki her aşama bir öncekine göre daha karmaşık ve teknoloji gerektirmektedir.

NTE'leri, üretilen konsantre iyon değiştiricilerle yada uygun sıralı ısıtma işlemiyle birbirinden ayrılmaktadır. Saf nadir toprak oksitleri de indirgenerek nadir toprak metalleri üretilmektedir. Samaryum ve europiyum oksitler metalik lantanyum ve seryumla indirgenerek metal haline getirilmektedir.

3.1.Fiziksel Yöntemle Zenginleştirme

Cevher hazırlamada, aralarında yoğunluk farkı olan mineralleri ve içerdikleri safsızlıkları birbirinden ayırmak için fiziksel yöntemler yaygın ve ekonomik olarak uygulanmaktadır.

Monazit ve ksenomit mineralleri genellikle yoğunluğa dayalı yöntemleriyle plaseryada sahil kumlarından ilmenit, zirkon ve rutilin üretimi sırasında yan ürün olarak kazanılmaktadır.

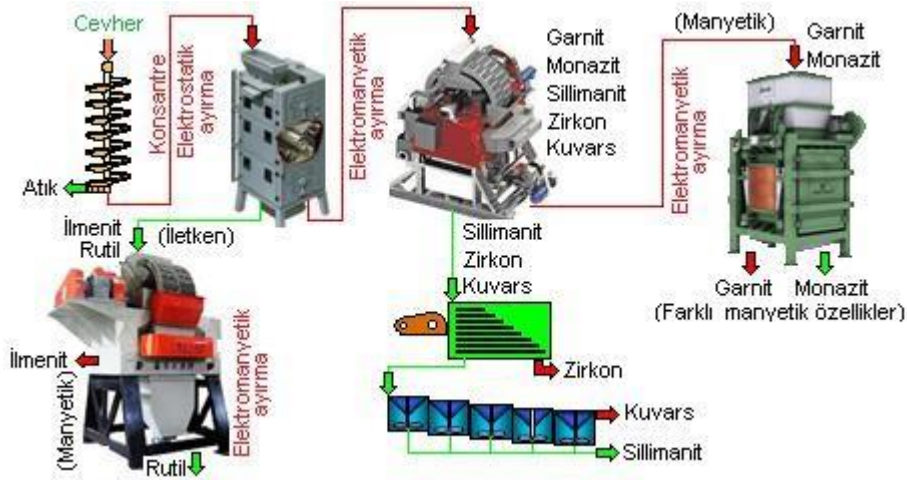
Plaser yataklardaki NTE kazanımı için kuru ve yaş yöntemler beraber kullanılmaktadır. Bu yataklarda bulunan ilmenit, rutil, leucoksen, zirkon ve monazit, gravite, manyetik, elektrostatik yöntemlerle birbirinden ve safsızlıklarından ayrılmaktadır. Cevherin 100µm altına öğütülmesi durumunda cevherin gravite yöntemiyle zenginleştirilmesi zor olduğundan bu boyuttaki cevherin flotasyonla zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 3.1.Plaser Minerallerinin Özellikleri(Yıldız, 2016)

Mineral	Yoğunluk gr/cm ³	Elektriksel Özellik	Manyetik Özelliği	Kimyasal Yapısı
İlmenit	4.5-5.0	+	+++	FeOTiO ₂
Rutil	4.2	+	-	TiO ₂
Leucoxen	3.9-4.5	+++	++	TiO ₂ +Fe,Fe ₂ O ₃
Monazit	4.9-5.3	-	+	(Ce, La)PO ₄ +ThO
Kasiterit	6.8-7.1	+++	-	SnO ₂
Kromit	4.1-4.9	-/+	-/+	FeCr ₂ O ₄ +Mg, Al
Kuvars	2.65	-	-	SiO ₂
Magnetit	5.1-5.18	++++	++++	FeO, FeO ₃
Hematit	5.2	++++	+++	Fe ₂ O ₃
Altın/Gümüş	10.1-20.2	++++	-	Au, Ag
Biotit	2.7-3.1	++	++	H ₂ K(Mg,Fe) ₃ Al(SiO ₄)

Not: (-) Yok, (+) Zayıf, (++) Orta, (+++) Yüksek, (++++) Çok Yüksek

Monazit, zirkon, kuvars, ilmenit, rutil ile kil, kum, şist gibi bazı safsızlıklar içeren plaserlerdeki kıymetli mineralleri, Şekil 3.2’de verilen akım şemasında belirtilen yöntemlerle ayırma olanağı vardır.



Şekil 3.2.Plaser Minerallerinin Fiziksel Yöntemlerle Zenginleştirilmesi (Yıldız, 2016)

Dünya NTE üretiminin yaklaşık %75'i plaserlerden gerçekleştirilmektedir. Plaser yataklarda kıymetli mineral oranı genellikle düşük olup ağırlıkça %3-5 civarındadır. Bu nedenle zenginleştirme işleminde oldukça fazla miktarda malzeme ile uğraşılması gerekmektedir. Yapılacak işin ekonomik olabilmesi için zenginleştirme işleminin ilk aşamasında şlam ve artık kısım ayrılarak malzeme miktarı düşürülmektedir(Yıldız, 2016).

Plaser yataklardan üretilen tüvenan cevherin içerdiği kil, kum, şlam, mika gibi artıkların temizlenmesinde spiral ve siklonlarda kullanılmaktadır. Ağır minerallerin manyetik ve elektrostatik özellik farklılıklarından yararlanılarak öncelikle plaserdeki kıymetli mineraller diğerlerinden ayrılmaktadır. İlmenit ve rutil iletkendir. Plaser yatakta bulunan minerallerin manyetik özellikleri de birbirinden farklıdır. Daha sonraki aşamalarda da yoğunluk ve yüzey özellikleri kullanılarak gravite ve flotasyon yöntemi ile minerallerin tamamı birbirinden ayrılarak kazanılmaktadır(Yıldız, 2016).

Zenginleştirme işlemleri için plaser yataklardaki minerallerin fiziksel, kimyasal, manyetik ve elektriksel özelliklerinin laboratuvarında iyi belirlenmesi gerekmektedir. Aynı plaser ya da cevherin içerdiği minerallerin belirlenen özellik farklılıklarına bağlı olarak zenginleştirme makineleri seçilmekte ve bu özelliklerin kullanıldığı akım şemaları geliştirilmektedir (Yıldız, 2016).

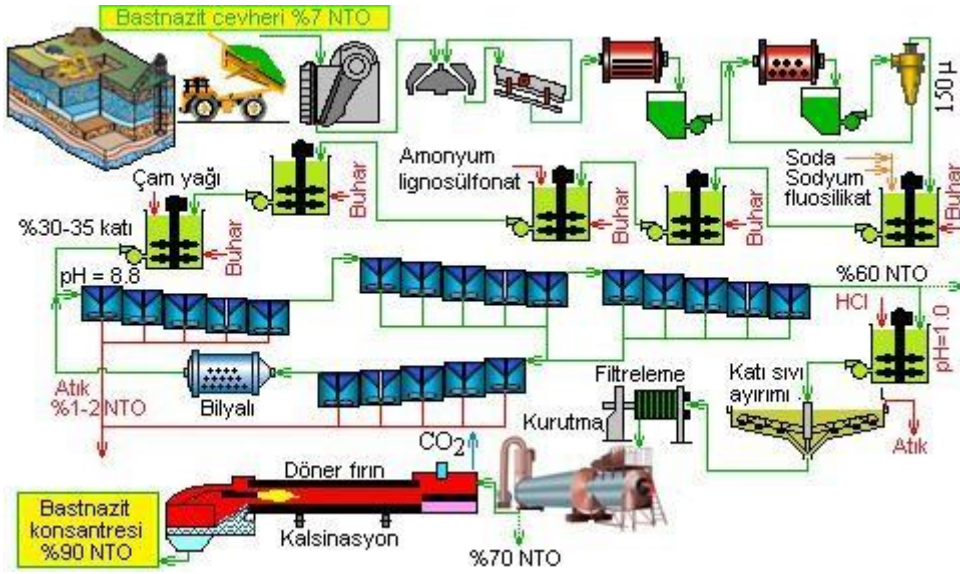
Plaser yataklar taşınma ile oluştuklarından, taneler birbirinden ayrılmış ya da düşük bir kuvvetin etkisiyle kırılıp dağılacak şekilde çimentolaşmıştır. Uygulanacak zenginleştirme yöntemlerinde malzemenin dağılmış olması gerektiğinden plaser yataklar üretildikten sonra önce elekten geçirilmekte, istenilen boyutun üzerindeki elek üstü malzeme kırılmakta ya da öğütülmektedir. Bu yataklardaki kıymetli ağır minerallerin yoğunlukları, içerdikleri safsızlıklardan farklıdır. Minerallerin yoğunluk farkından yararlanılarak graviteyle zenginleştirme ile oldukça iyi sonuç alınabilmektedir. Ayırma işleminde jig, spiral, ayırma konileri ve sallantılı masalar kullanılmaktadır.

3.1.1. Bastnazit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Bastnazitin kimyasal formülü $[(La,Ce)CO_3F]$ olup %66-77 arasında nadir toprak oksitleri içeren florokarbonat mineralidir. Sertliği 4-4,5, yoğunluğu da $4,7-5,0 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Hafif NTE grubu dışında, ağır NTE grubundan da element içermektedir. Bastnazitler daha çok damarlar halinde, bileşik karbonat silikat kayalarda yayılmış halde yataklanmışlardır(Yıldız, 2016).

Bastnazit seryum, lantanyum ve itriyum elementlerini içermektedir. Mineral, içerdiği ağırlıklı elemente göre gruplandırılmaktadır. Doğada yaygın olarak Bastnazit-Ce bulunmaktadır. Bastnazit ve fosfat minerali olan monazit, Ce elementinin ana kaynağıdır.

Bastnazitler, genellikle kalsit, barit, florit veya demir cevherleriyle birlikte bulunmaktadır. Açık ocak ya da yeraltı işletme yöntemiyle üretilen cevherden bastnazitin ayrılması için genellikle flotasyon yöntemi uygulanmaktadır. Bastnazitin kimyasal bileşimi ve birlikte bulunan kalsit, barit, florit gibi mineraller zenginleştirmede yöntem seçimini ve sürecini belirlemektedir(Yıldız, 2016).

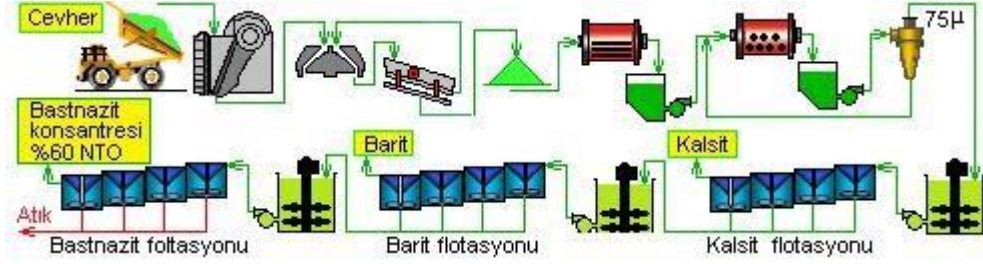


Şekil 3.3. Bastnazit konsantre üretimi şeması(Yıldız, 2016).

Şekil 3.3'te gösterilen akım şeması, safsızlık olarak barit, kalsit, stronsiyum ve kuvars içeren bir cevher için geliştirilmiştir. Üretilen cevher klasik boyut küçültme devrelerinde 150µm boyutuna öğütülmekte, karıştırma tanklarında pülp 70-90°C sıcaklığa ısıtılmaktadır. İlk tanka pülpe soda, sodyum fluorosilikat Na_2SiF_6 ve buhar verilmektedir. Daha sonraki tanklarda pülpe amonyum lignosülfonat ve sonra da çam yağı ilave edilmektedir(Yıldız, 2016).

Flotasyona hazırlanmış %30-35 katı içeren pülp sırasıyla, kaba, temizleme ve süpürme devrelerinden geçirilmektedir. Flotasyon atığı %1-2 kadar NTO içerirken flotasyondan yaklaşık %60'lık NTO elde edilmektedir. Üretilen konsantrenin daha iyi temizlenmesi için konsantre %10 derişimli HCl içinde karıştırılarak içerdiği safsızlıkların çözülmesi sağlanmaktadır. Pülp tikiner ve filtrelerden geçirilerek kurutulduğunda %70'lik NTO

konsantresi elde edilmektedir. Konsantre kalsine edildiğinde NTO içeriği %90'a çıkmaktadır. Süreçten bastnazit mineralinin içerdiği barit ve florit de ekonomik olarak kazanılmaktadır(Yıldız, 2016).



Şekil 3.4. Kompleks Yapılı Cevherden Konsantre Üretimi (Yıldız, 2016)

3.2.Karışık NTE Minerallerinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi

Tane boyutu küçüldükçe minerallerin gravite yöntemleriyle zenginleştirilmesi oldukça zorlaşmakta, mineral kayıplarına neden olmaktadır. Bu nedenle doğal olarak bulunan ya da 100µm ile 15µm arasında serbestleşen minerallerin zenginleştirilmesinde flotasyondan yararlanılmaktadır.

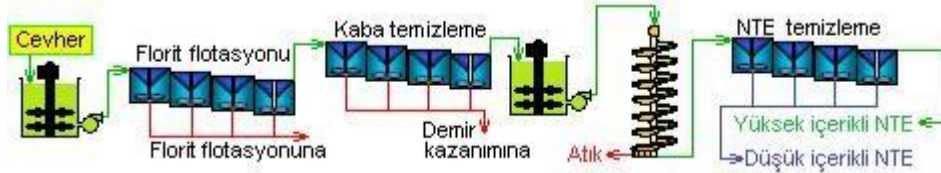
Bayan Obo demir yatağındaki cevherden NTE yanında manyetit, florit, hematit ve niobiyum mineralleri değişik zenginleştirme devrelerinde ekonomik olarak kazanılmaktadır. Bunun için cevher 75µm boyutu altına öğütülmektedir. Flotasyonda ortam pH'ı Na_2CO_3 ile ayarlanmaktadır. Bazik ortamda demir ve silikat mineralleri bastırılmakta, toplayıcı olarak parafin kullanılmaktadır. Flotasyonda batan kısımdan demir ve niobiyum kazanılmaktadır.

Safsızlıklarından kısmen temizlenmiş ve şlamı alınmış NTE içeren minerallerin flotasyonunda pH düzenleyici olarak Na_2CO_3 , diğer safsızlıkların bastırılması için Na_2SiO_3 ve Na_2SiF_6 , toplayıcı olarak hidroksamik asit kullanılmaktadır. pH 5-6 arasında kalsit, florit ve barit bastırılmaktadır. Seçimli flotasyon sonrası monazit ve bastnazit içeren (%45 NTE)yaklaşık %80 verimle konsantre edilmektedir(Yıldız, 2016).



Şekil 3.5. Monazit ve Bastnazit İçeren NTO Konsantresi Eldesi(Yıldız, 2016).

Şekil 3.5'te gösterilen akım şemasında ilk kademede manyetit, ikinci kademede de hematit manyetik zenginleştirme ile ortamdan alınmaktadır. Cevherdeki minerallerin manyetik özelliği ve miktarına göre demir cevherini tek kademede de temizleme olanağı mevcuttur.



Şekil 3.6. NTE Konsantre Üretimi(Yıldız, 2016).

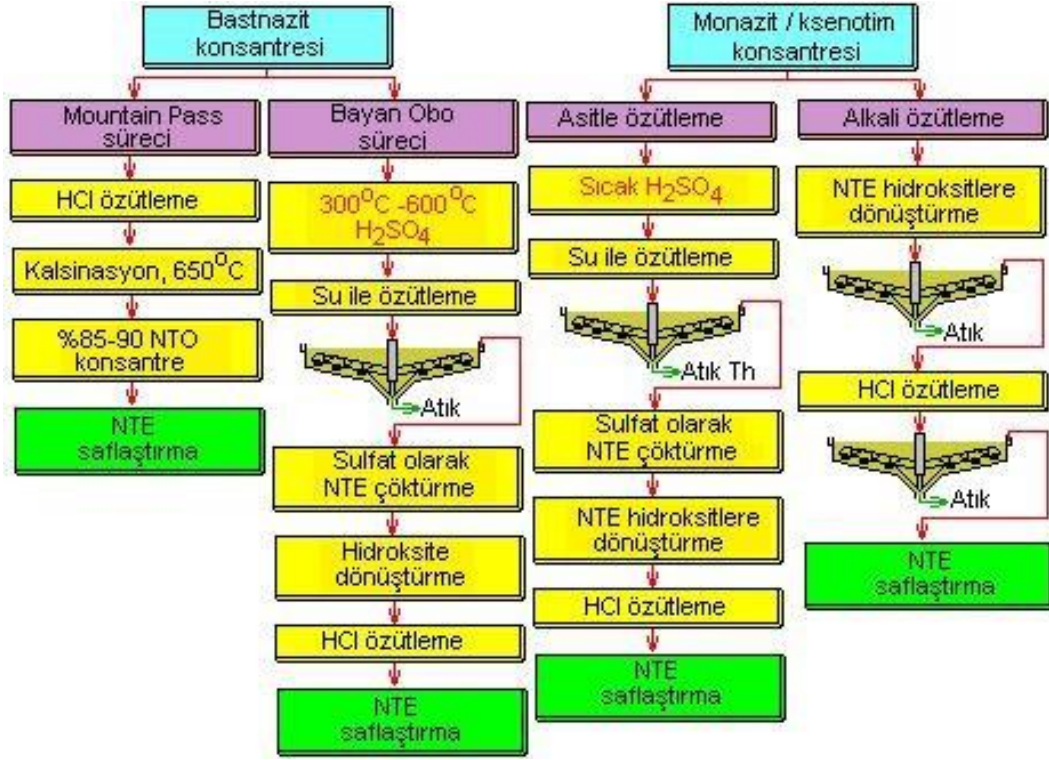
Zenginleştirmede sırasıyla cevherin içerdiği florit, demir ve şlam temizlenmektedir. Son flotasyon devresinden alınan ürünlerden biri yüksek oranda NTE içerirken, diğerinin içeriği daha düşüktür. Akım şemalarının seçimi tamamen üretilecek konsantrenin NTE içeriğine ve kazanım oranına bağlıdır.

3.3. NTE Konsantrelerine Uygulanan Hidrometalurjik İşlemler

Nadir toprak elementleri konsantre içinde karbonat, florit, fosfat, oksit veya silikat formlarında bulunmaktadır. Bu bileşikler su içinde çok az miktarda çözülebilmektedir. Bu konsantreler bazı kimyasal işlemler sonrası suda ve mineral asitlerinde çözülebilir hale gelmektedir. Çözme sonrasında ayırma, saflaştırma, yoğunlaştırma ve ısıl işlem sonrası değişik bileşiklerde NTE üretilmektedir. Bu ürünler de bir sonraki aşamada değişik yöntemlerle birbirinden ayrılmaktadır.

Ayrışmada asit, alkali ve klorla çözme yöntemleri uygulanmaktadır. Asitle çözme yöntemlerinde hidroklorik, sülfürik ve hidroflorik asitler kullanılmaktadır. Alkali yöntemde sodyum hidroksit ve soda ile kavurma yöntemleri uygulanmaktadır.

Yöntemin seçimi, konsantre tenöreüne, tesis olanaklarına, çevre ile ilgili mevzuatlara, sürece ilave edilen geri dönüşüm gibi birçok değişik parametrelere bağlıdır. Minerallerin zenginleştirme sürecini, süreç sonunda istenilen ürün ve bu ürünün kullanımı belirlemektedir.Çözme, katı-sıvı ayırımı, filtreleme, kurutma ve kavurma ile NTO oranı %60'lardan %90'lara kadar çıkarılabilmektedir.



Şekil 3.7 Çözme Süreçlerinin Temel Akışları(Yıldız, 2016)

Bastnazit konsantresi asitle çözülürken, monazit konsantresini asit yada alkali ortamda çözme olanağı vardır.

Bayan Obo tesislerinde NTE 300-600°C sıcaklıkta H₂SO₄ ile kavrulmaktadır. Kavurma işleminden sonra malzeme su ile çözülerek NTE çözeltiye alınırken çözülmeyen katı safsızlıklar da tikinerlerde katı-sıvı ayırımı ile ayrılmaktadır. Çözeltiye alınan NTE, sülfat olarak çöktürüldükten sonra hidrokseptlere dönüştürülmektedir. NTE hidrokseptler de tekrar HCl ile çözülerek saflaştırılmaktadır(Yıldız, 2016).



Şekil 3.8. Bastnazit Konsantresinden NTO Kazanımı(Yıldız, 2016)

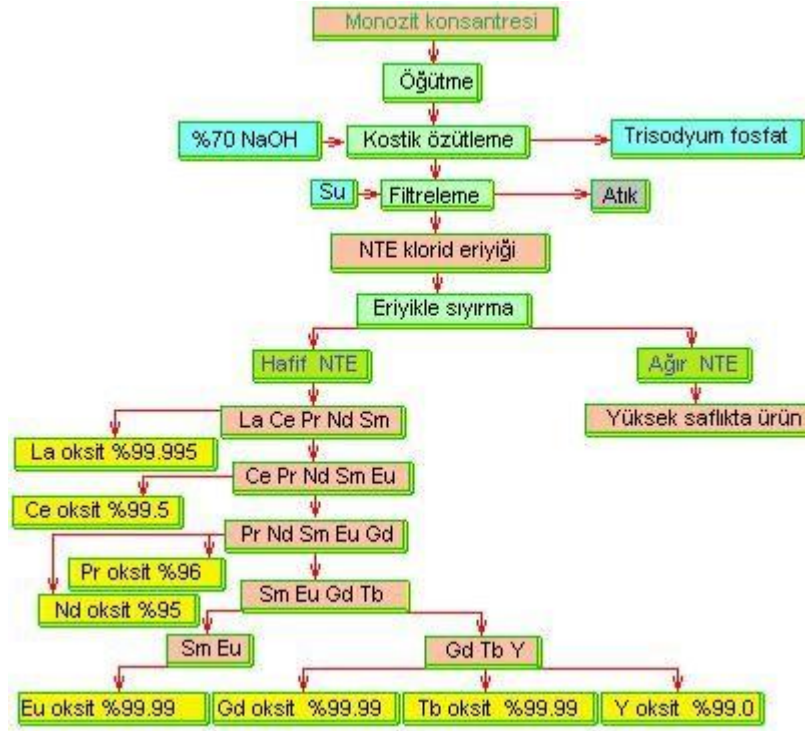
Çözme sonrası çözeltilerden kazanımla;

- Neodimyum-praseodimiyum karbonat,
- Lantanyum hidrat,
- Seryum konsantresi,
- Samaryum oksit,
- Gadolinyum oksit,
- Terbiyum oksit ve
- Europiyum oksit kazanılmaktadır.

NTE'lerin alkali ortamda çözündürülmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. 140-150°C'de NaOH içinde NTE ve Th hidroksit bileşikleri oluşturmaktadır. Fosfat bileşikleri suda çözündürülüp ortamdan Na_3PO_4 şeklinde alınıp ekonomik olarak değerlendirilebilmektedir. Yüksek derişimle HCl içinde NTE çözeltiye geçerken toryum ortamda katı fazda kalmaktadır. Çözelti filtrelenerek toryum ve NTE'ler birbirinden ayrılmaktadır.

Monazit ve ksenomitin işlenmesinde en yaygın yöntem Şekil 3.9'daki gibi zenginleştirme sonucu elde edilen konsantrenin %70 derişimli NaOH ile çözündürülerek NTE'li hidroksitlerin elde edildiği yöntemdir.

NTE hidroksitleri de HCl ile çözülerek NTE kloritlere dönüştürülmektedir. Bu çözelti içinden de çok aşamalı solvent ekstraksiyon ile %96-%99,995 arasındaki saflıkta NTO'ler elde edilmektedir.



Şekil 3.9. Monazit Konsantresinden NTO kazanımı (Yıldız, 2016).

NTO'lerin diğer bir kazanım yöntemi atıkların işlenmesidir. Örneğin PeaRidge, demir cevheri zenginleştirme tesis atıkları %0,5 oranında NTO içermektedir. Apatit içinden NTO'ler asitle çözme ve fiziksel yöntemlerle ayrılabilir. Oleik asit ve çam yağı

kullanılarak apatit pülpü içinden fosfat yüzdürülmektedir. Atığın aşamalı flotasyonu, içerdiği lantanitler kazanılmaktadır.

NTE konsantrelerinin içerdiği elementlerin özellikleri birbirine benzemeleri nedeniyle NTE'leri birbirinden ayırmak oldukça zordur. Uygulanan yonteme göre safsızlık oranı %99,9-99,9999 arasında değişmektedir. Seçici oksidasyon veya indirgeme yöntemleri bazı NTE için iyi sonuç vermektedir. NTE genellikle (3+) değerlikli iken seryum, praseodimiyum ve terbiyum (3+) değerli olabildikleri gibi (4+) değerli de olabilmektedir. Samaryum, europiyum ve terbiyum (2+) değerlidir. Bu farklılık, elementleri birbirinden ayırmada kullanılmaktadır.

Seryum ve europiyum seçici oksidasyonla, diğer NTE kristalleşme, solvent ekstraksiyon, çöktürme, iyon değiştirme gibi yöntemlerle ayrılmaktadır.

Oksit ve klorit mineralleri içinden NTE metalleri serbestleştirmek mineraldeki çok kararlı yapıları nedeniyle oldukça zordur. Bu minerallerden NTE metalleri kazanmak için en yaygın olarak üç yöntem uygulanmaktadır;

- Klorit ya da florit indirgenmekte
- NTO'ler indirgenmekte,
- NTE klorit ya da oksit-florit karışımı elektrolizi

Ergitmeyle indirgeme yöntemi NTE metalleri üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Konsantre fırınlarda oksijen, sülfür, karbonat gibi oksitleyici bir ortamda indirgenerek metal elde edilmektedir.

3.3.1. Bastnazitin Kimyasal Yöntemlerle Kazanılması

Bastnazitin kimyasal olarak işlenmesi, ham cevher veya bastnazit konsantresi ile başlayabilir. Mevcut yöntemler Şekil 3.10'da özetlenmiştir. Fiziksel zenginleştirmenin son ürünü olarak elde edilen %60 NTO içeren bastnazit, kalsiyum ve stronsiyum karbonatları gidermek için HCl ile liç edilerek yaklaşık %70 NTO'e yükseltilebilir. %70 NTO konsantresi, karbondioksiti uzaklaştırmak için kalsine edilerek %85-90 NTO'e yükseltilebilir.

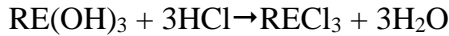
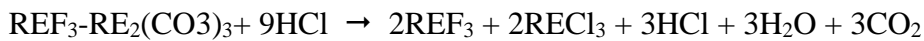
uzaklaştırılmaz. Bununla birlikte florürler, kostik soda ile işlem görerek ayrıştırılır. Nadir toprak hidroksitleri daha sonra HCl ile çözülür.

Çin'de bastnazit konsantreleri, bir döner fırında 500 °C'de derişik sülfürik asit ile ısıtılarak işlenir. Bu şekilde, florokarbonat matrisi parçalanır, karbondioksit ve hidroflorik asit gazları salınır ve nadir topraklar sülfatlarına dönüştürülür. Nadir topraklar, suyla çözülür ve sodyum klorür ilave edilerek çift sodyum sülfat halinde çöktürülür. Daha sonra, nadir toprak sülfatlar, güçlü bir kostik çözeltide yakılarak hidroksitlere dönüştürülür ve hidroksit, daha sonra hidroklorik asit içerisinde çözündürülür. Nadir toprakların ayrılması ve saflaştırılması, solvent ekstraksiyon yöntemiyle yapılır (Gupta, Krishnamurthy, 2005).

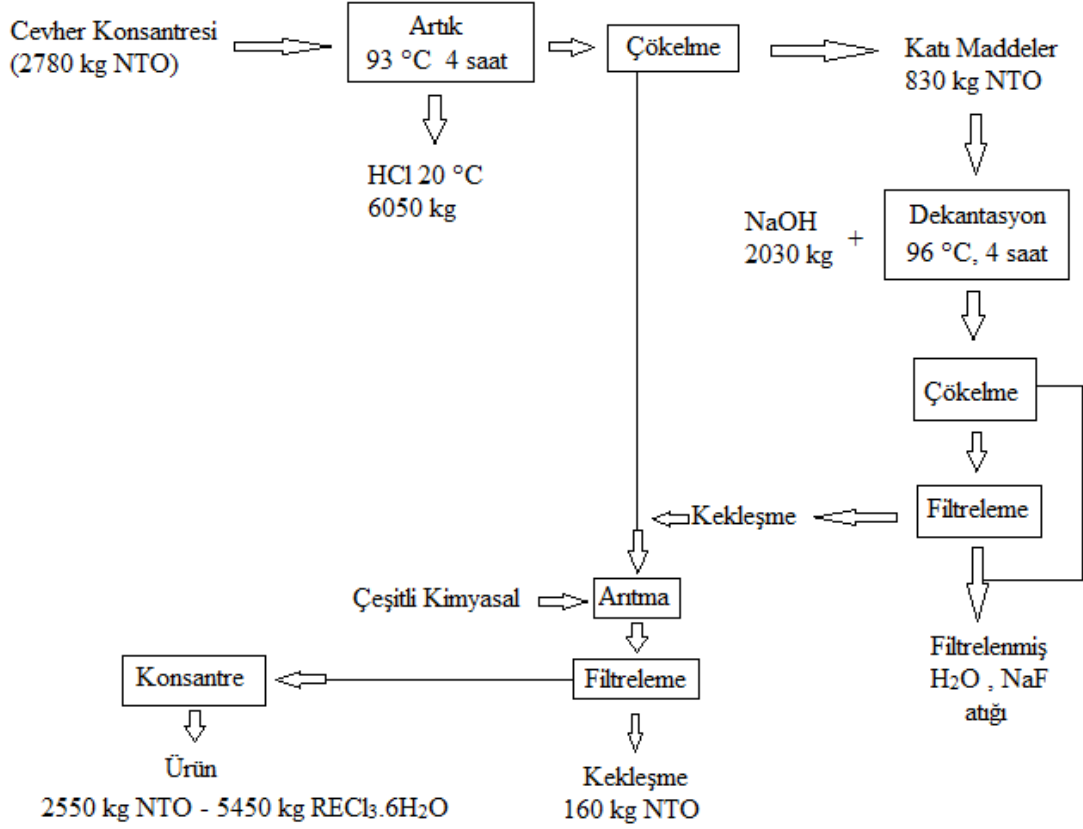
İngiltere'deki Thorium Ltd. tesisinde takip edilen işlemde, bastnazit konsantresi, florür bileşenini hidroksite dönüştürmek için kostik soda ile muamele edilmiştir. Bunu takiben hidroklorik asit içerisinde çözünme ile birlikte, heksahidrat RECl₃.6H₂O'nin kristalize edildiği bir nadir toprak klorür çözeltisi elde edilmiştir veya çözelti, tek tek nadir toprakları kazanmak için işlemde geçirilmiştir.

Cevher içindeki florürün çözünür alkali florüre dönüştürülmesi için cevherin doğrudan alkaline kavrulması, ardından suyun süzülmesi, ardından flotasyon yoluyla dönüştürülmemiş baritin ayrılması, Kasey (1959) tarafından araştırılan bir işlemdir.

Kruesi ve Duker (1965), bastnazitten nadir toprak klorür üretimi için Şekil 3.11'de gösterilen prosesi geliştirmiştir. Proses esas olarak aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştirildiği üç adımdan oluşur.

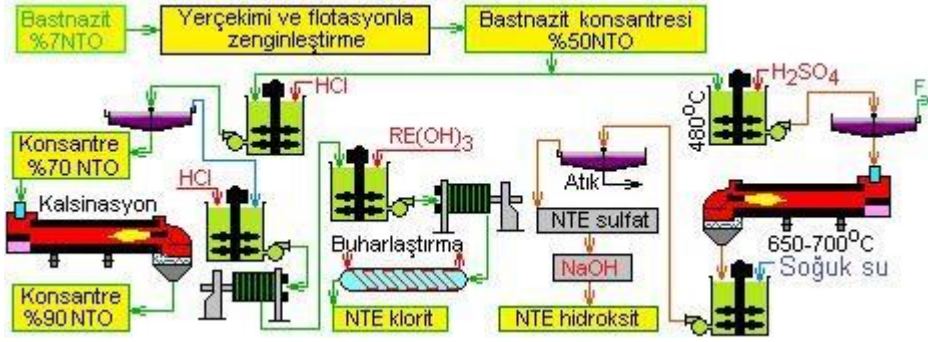


Bastnazit konsantresi (%70 NTO, %65 -45µm), minimum miktarda HCl (%31'lik 1.8 kg HCl / kg cevher veya 2.5 kg HCl / kg RE₂O₃) ile 93 °C'de 4 saat boyunca tepkimeye sokulur. Liç sıvısının ayrılması, dekantasyon ile yapılır. Bir sonraki adımda, katı kısımdaki nadir toprak florür, 1 ton NTO beslemesi başına 500 kg NaOH kullanılarak yer değiştirme reaksiyonu sonucu nadir toprak hidroksite dönüştürülmüştür. Reaksiyon süresi 4 saattir. Yer değiştirme reaksiyonu sonucu elde edilen kek, düşük sodyum içeriğine ulaşana kadar su ile iyice yıkanmıştır.



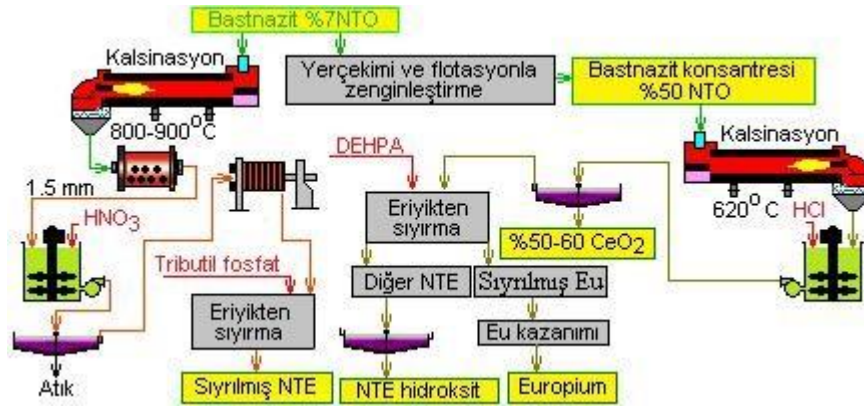
Şekil 3.11. Bastnazitten Nadir Toprak Klorit Üretimi

Bir sonraki adım nötralizasyon ve saflaştırmadan oluşmaktadır. Ana çözeltilde bulunan önemli miktarda serbest HCl, yaklaşık 3 pH elde edilinceye kadar, yer değiştirme reaksiyon aşamasında elde edilen nadir toprak hidroksitinin eklenmesiyle nötralize edilmiştir. Safsızlıkları gidermek için pH kontrolü gereklidir. Demir hidroksiti tamamen çöktürmek için ısıtılmış çözeltiliye az miktarda hidroksit ilave edilmiştir. Kurşun sülfatın çöktürülmesi için az miktarda bir sülfürik asit ilave edilmiş ve daha sonra fazla sülfatın çöktürülmesi ve cevherde orijinal olarak bulunan herhangi bir toryum ürününün uzaklaştırılmasında bir taşıyıcı olarak hareket etmek için baryum klorür ilave edilmiştir. Bu pH'ta, toryum hidroksit de çözünmez ve iz miktarda bulunan toryum hidroksit uzaklaştırılır. Filtrasyon sırasında, tüm safsızlıklar kek içinde kalırken, nadir toprak klorürlerin berrak bir çözeltisi elde edilmiştir. Düşük bir nadir toprak içeriğine ulaşana kadar kek tekrar tekrar yıkanmış ve uzaklaştırılmıştır. Nadir toprak klorür çözeltisi buharlaştırılarak ya konsantre edilmiş veya katı formda dökülmüştür (Gupta, Krishnamurthy, 2005).



Şekil 3.12. Bastnazitten NTO Konsantresi, NTE Klorit ve Hidroksit Üretimi (Yıldız, 2016)

Şekil 3.12'deki akım şemasında bastnazit doğrudan yada zenginleştirildikten sonra kalsine edilerek HNO_3 ya da HCl ile çözmeyi içerecek şekilde NTE kazanılmaktadır.



Şekil 3.13. Bastnazitin Doğrudan ya da Zenginleştirme Sonrası Kalsinasyonu (Yıldız, 2016).

Şekil 3.13'de kalsine bastnazit %30'luk HCl içinde 32°C sıcaklıkta çözülür. Ortamda çözünmeyen seryum oksit (CeO_2) katı-sıvı ayırımında katı fazda kalmaktadır. Yaklaşık %70 NTO içeren katının %90'dan fazlası CeO_2 ve ThO_2 bileşikleridir.

3.3.1.1. Bastnazitin Klorlanması

Bastnazit mineraline değişik çözümler uygulanabilmektedir. Bunun için cevher genellikle $180\mu\text{m}$ boyutuna öğütülmektedir. Öğütülen cevher kömürle karıştırılarak klorlama işlemi sırasında toz olarak uçmaması için uygun bir bağlayıcı ile pelet ya da briket haline getirilmektedir. Klorlama süreci bastnazit cevheri yanı sıra monazit, ksenotim, allanit gibi diğer NTE minerallerine de uygulanabilmektedir.

Şekil 3.14'deki akım şemasında, uygun boyuta indirilmiş bastnazit cevheri doğrudan kömür ile karıştırılıp biriktendikten sonra $1.000-1.200^\circ\text{C}$ sıcaklıkta üzerinden klor gazı

geçirilerek NTE kloritlere dönüştürülmektedir. Süreçte ortamdaki klorür gazları uçuculuklarına göre ayrılırken NTE klorürler de eriyerek fırın tabanında birikmektedir. Fırından çıkan gazlardaki klorürler de ayrı ayrı kazanılmaktadır(Yıldız, 2016).



Şekil 3.14. Bastnazit Cevherinin Briketlenerek Klorlanması(Yıldız, 2016)

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Malzeme

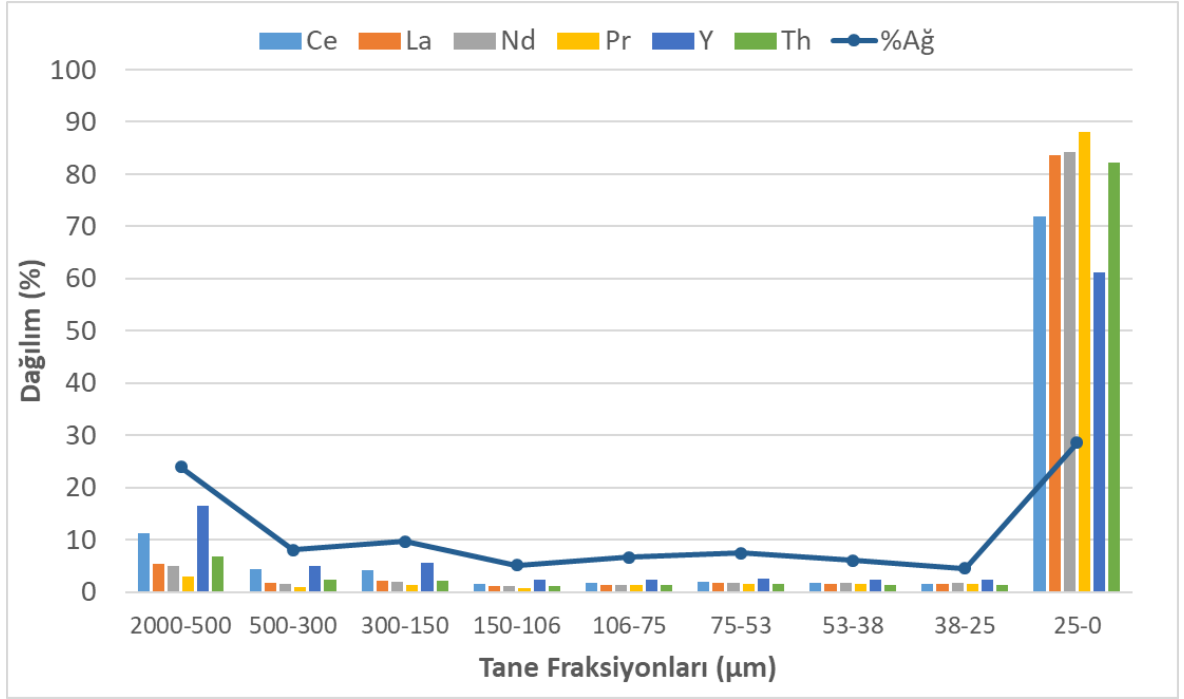
Bu çalışma kapsamında Eskişehir Kızılcaören yöresinden alınan bastnazit cevheri içeriğinde bulunan nadir toprak elementlerinin (Ce, La, Nd, Pr, Y) yüksek verimle çözeltiye alınması için en uygun kavurma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Daha önceki çalışmalarda, NTE tenörleri Çizelge 4.1'de verilen bastnazit ham cevherine, öncelikle boyuta bağlı NTE dağılımlarının belirlenmesi için elek-metal analizi yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları(Kurnaz, 2019)

Mineraller	Ham Cevher Tenörü	-25µm Cevher Tenörü
Ce(%)	2.649	6.665
La(%)	2.570	7.518
Nd(%)	0.320	0.941
Pr(%)	0.108	0.332
Th (ppm)		
Y(ppm)	211	450

Analiz sonucunda NTE'nin büyük kısmının -25 µm boyutunda olduğu belirlenmiş ve cevherin +25 µm boyutlu kısmı uzaklaştırılarak daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere -25 µm boyuta sahip ön konsantre elde edilmiştir (Şekil.5.1)(Kurnaz, 2019).



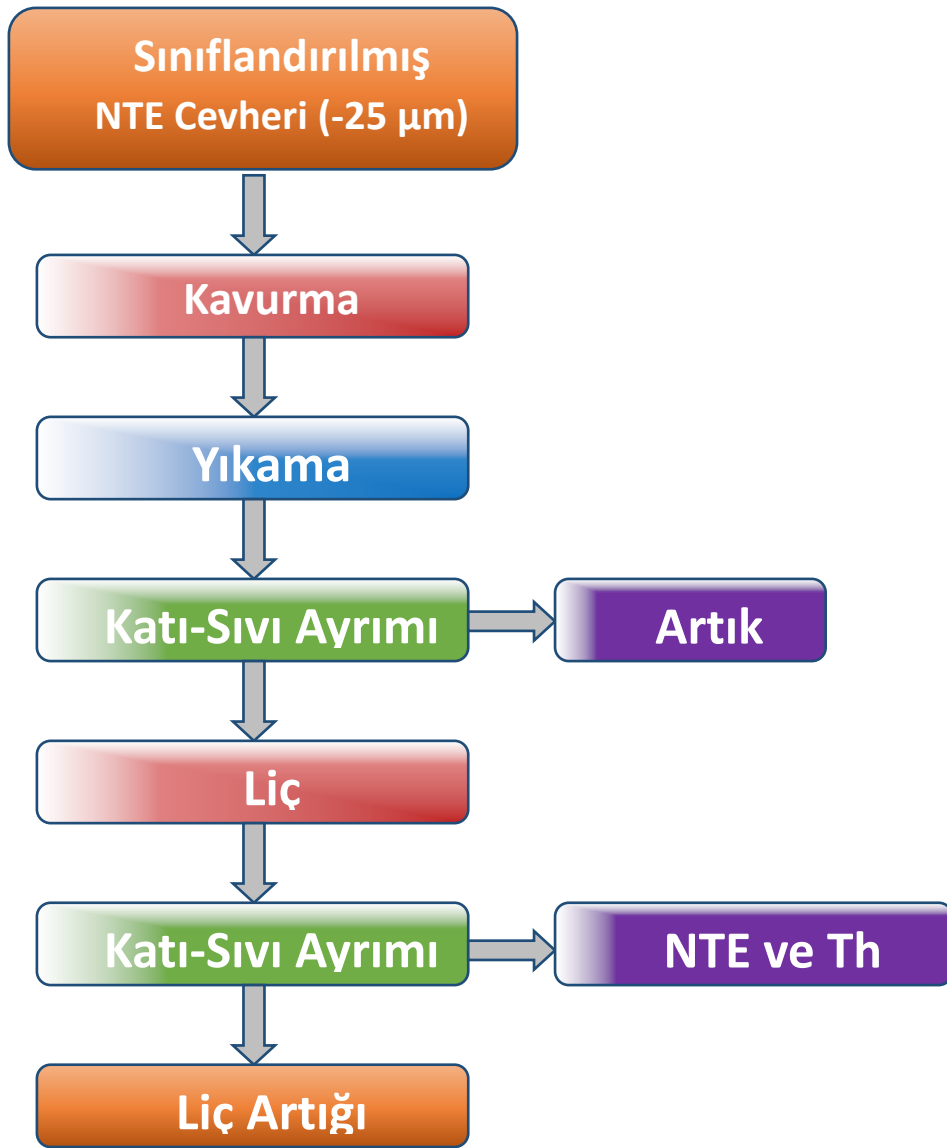
Şekil 4.1 Ham Cevher Elek-Metal Grafiği

Çizelge 4.2. Elek-Metal Analiz Sonuçları(Kurnaz, 2019)

Tane Aralığı, µm	Ce, %	La, %	Nd, %	Pr, %	Y, %
2000-500	11,19	5,29	4,89	2,91	16,49
500-300	4,41	1,68	1,48	0,98	4,98
300-150	4,18	2,05	1,89	1,42	5,49
150-106	1,62	1,10	1,08	0,81	2,32
106-75	1,69	1,37	1,34	1,24	2,35
75-53	1,85	1,70	1,75	1,58	2,63
53-38	1,64	1,62	1,70	1,54	2,34
38-25	1,53	1,59	1,70	1,54	2,33
25-0	71,90	83,60	84,17	87,99	61,08

4.2. Yöntem

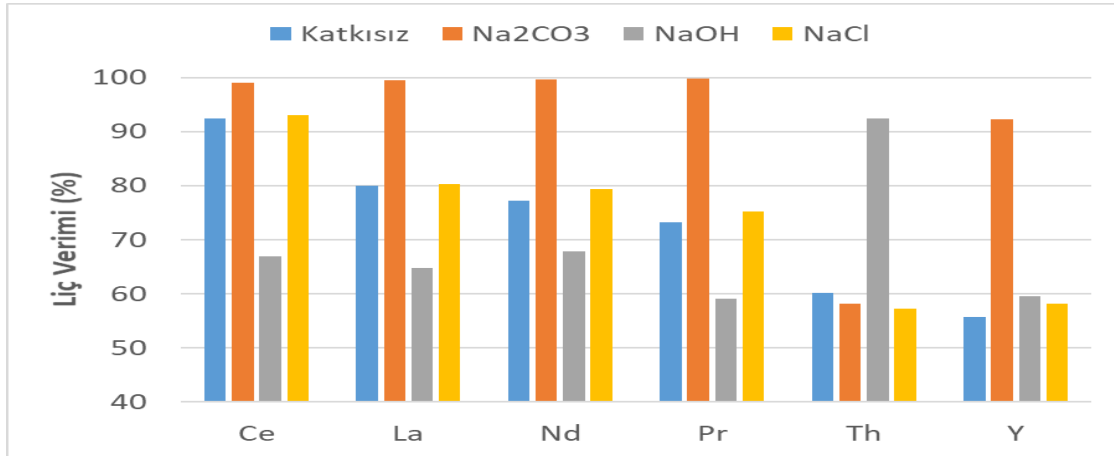
NTE ve Thtenörleri Çizelge 4.1’de verilen bastnazit ham cevherinin elek-metal analiz sonuçları Şekil 4.1’de görülmektedir. NTE ve Th’un büyük kısmı -25 µm boyutunda olduğundan, çalışmalarda -25 µm boyuta sahip ön konsantre kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında kavurma sırasında ilave edilen farklı reaktiflerin (NaOH, NaCl ve Na₂CO₃) liç verimlerine etkileri araştırılmıştır. Bunun için 580 °C’de 2 saat süreyle kavrulan cevhere sırasıyla 85 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle yıkama ve 85 °C sıcaklıkta, ağırlıkça 1/10 katı/sıvı oranında, 400 dev/dk’da 2 saat süreyle hidroklorik asit (HCl) liçi işlemleri yapılmıştır. Liç verimleri, liç artığının kimyasal analizi sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 4.2.Deney Prensipteki Akım Şeması

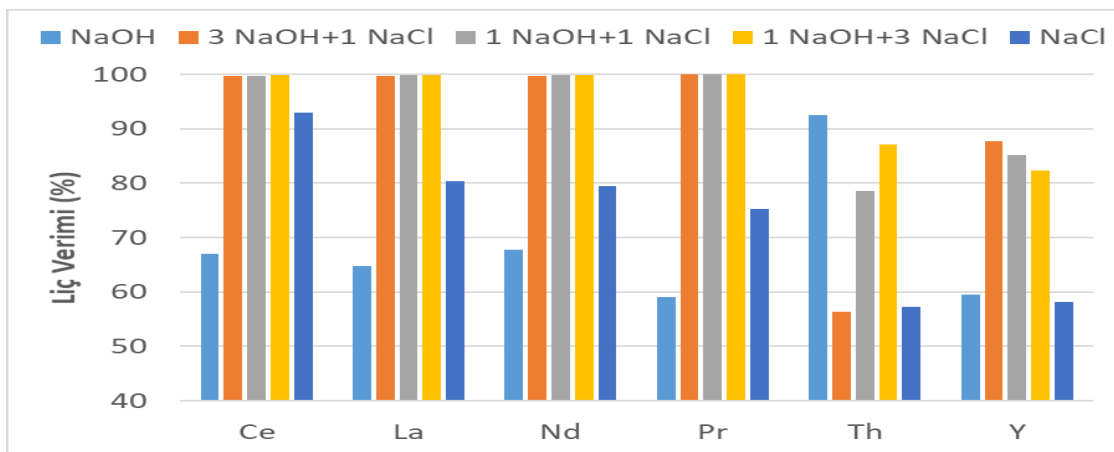
4.3. Deneylerin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kavurma sırasında kullanılan reaktiflerin NTE ve Th liç verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan testlerde sodyum/cevher oranı 0,16, kavurma süresi 2 saat, kavurma sıcaklığı 580 °C olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Farklı Reaktiflerin NTE ve Th Liç Verimlerine Etkisi

Farklı NaOH-NaCl oranlarının NTE ve Th liç verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan testlerde de yine kavurma sıcaklığı 580 °C, kavurma süresi 2 saat, sodyum/cevher oranı 0,16 olarak sabit tutulmuş, NaOH/NaCl oranları ise 3/1 ile 1/3 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Farklı NaOH-NaCl Oranlarının NTE ve Th Liç Verimlerine Etkisi

Şekil 4.3'te gösterilen sonuçlara göre kavurma sırasında NaCl kullanılan testlerden elde edilen sonuçlar ile herhangi bir reaktif kullanılmayan testlerden elde edilen sonuçların yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Buna göre NaCl'ün tek başına verimler üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Kavurma sırasında NaOH kullanılan testlerde NTE verimlerinin önemli ölçüde azaldığı, buna karşılık Th veriminin ise yaklaşık %92'ye ulaştığı görülmektedir. Kavurma sırasında soda külü kullanılan testlerde ise Ce, La, Nd ve Pr verimleri %100'e, Y verimi ise %92'ye ulaşırken Th veriminin herhangi bir reaktif kullanılmayan testteki sonuca benzer olduğu anlaşılmaktadır. Söz konusu kavurma şartlarında NTE verimi açısından en iyi sonucu veren reaktif soda külü iken, Th açısından en iyi verim NaOH ile alınmıştır.

Şekil 4.4'te gösterilen sonuçlar incelendiğinde, NaOH ve NaCl ayrı ayrı kullanıldıklarında NTE verimleri üzerindeki etkileri sınırlı kaldıkları halde bu iki reaktifin farklı oranlarda karıştırılarak ilave edilmesinin söz konusu verimler üzerinde önemli etkileri olduğu görülmektedir. İki reaktifin birlikte kullanılması ile oranlardan bağımsız olarak Ce, La, Nd ve Pr verimleri yaklaşık %100'e kadar ulaşmıştır. NaOH/NaCl oranı büyüdükçe Y verimlerinde küçük bir artış gözlenirken, Th verimleri ise azalmıştır.

5.SONUÇ

Kavurma sırasında kullanılan reaktiflerin NTE ve Th liç verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- ❖ NaCl'ün tek başına kullanılmasının NTE ve Th verimleri üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir.
- ❖ Tek başına NaOH kullanılmasının NTE verimlerini önemli ölçüde düşürdüğü, Th verimini ise yaklaşık %92'ye kadar geliştirdiği belirlenmiştir.
- ❖ Yalnız soda külü (Na_2CO_3) kullanılan testlerde Ce, La, Nd ve Pr verimleri yaklaşık %100'e, Y verimi ise %92'ye ulaşırken Th veriminin herhangi bir reaktif kullanılmayan durumdaki sonuçla benzer olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ NaOH ve NaCl'ün ayrı ayrı kullanılmaları durumunda NTE verimlerini geliştirmede, ancak farklı oranlara karıştırılarak birlikte kullanılması durumunda NTE verimleri üzerinde önemli etkileri olduğu anlaşılmaktadır.
- ❖ NaOH ve NaCl'ün birlikte kullanılmaları durumunda karışım oranlarından bağımsız olarak Ce, La, Nd ve Pr liç verimlerinin yaklaşık %100'e ulaştığı belirlenmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak, bastnazitin atmosfer koşullarında hidroklorik asit çözeltisiyle yüksek verimlere ulaşılabilirdiği görülmüştür. Soda külü (Na_2CO_3) kullanımının Th verimini etkilemediğinden Ce, La, Nd ve Pr ile birlikte Y ve Th veriminin de yükseltilmesi çalışmaları yapılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

GUPTA, C.K. ve KRISHNAMURTHY, N., 2005 Extractive Metallurgy of RareEarths ss 61,148-151,

GÜLTEKİN, A. H. ve ÖRGÜN, Y, 2000, Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir) Yöresi Tersiyer Alkali Volkanitlerle İlişkili Nadir Toprak Elementli Fluorit-Barit Yatakları, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt: 1, Sayı: 1, Sayfa: 85-94.

KURNAZ, E, 2019, Bastnazit Cevherinden Nadir Toprak Elementleri Kazanımında Kavurma Şartlarının Belirlenmesi, Bitirme Projesi, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

KURŞUN, İ., ÖZDEMİR, O., TOMBAL, T., TERZİ, M. ve HACİFAZLIOĞLU. H., Bastnazit kompleks cevherinden(Eskişehir, Türkiye) bazı nadir toprak elementlerinin (Ce, Nd, La) asit liçi ile çözünürlüklerinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi.2017, 32(1), ss 207-214

MTA, 2017, Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri, Maden Serisi: 5, Eylül 2017,Ankara.

MTA, 2019, Nadir Toprak Elementleri, Web: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/nadir-toprak-elementi>, Alıntı Tarihi: 21.05.2019.

ŞEN, P., KUŞCU, E. ve AK, S., 2016, Nadir toprak elementleri, özellikleri, cevherleşmeleri ve Türkiye nadir toprak element potansiyeli. Maden Tetkik ve Arama (MTA)

U.S.G.S.,2018, Mineral Commodity Summaries, Ocak 2018.

ZARARSIZ, S. ve TANRIKUT, A., 2003, Türkiye’nin nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevheri üzerine yapılan çalışmalar ve ileriye yönelik önlemler. TAEK Raporu.