T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ISPARTA YÖRESİ NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KAZANIMI İÇİN YENİ PROSESLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Mert TERZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlgin KURŞUN

Ekim, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 16/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Maden Mühendisliği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

İmza
Prof. Dr. İlgin KURŞUN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Prof. Dr. Neşet ACARKAN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi

İmza
Doç. Dr. Ece KILINÇ AKSAY
Dokuz Eylül Üniversitesi
Torbalı Meslek Yüksekokulu

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 50681 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında, tez çalışmalarım ve akademik hayatımın her safhasında gösterdiği her türlü destek ve yardımlardan dolayı başta çok değerli danışman hocam, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. İlgin KURŞUN'a en içten dileklerimle minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca değerli görüş ve önerilerini esirgemeyen doktora tez izleme komitesi üyesi hocalarım İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Neşet ACARKAN'a ve Sayın Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Gerek doktora öğrenimim, gerekse tez kapsamındaki yüzey kimyası ve flotasyon çalışmalarım konusunda her zaman çok değerli vakitlerini ayırarak emek ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e ayrı bir teşekkürü borç bilirim. Başta Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN olmak üzere, Sayın Doç. Dr. Hasan HACIFAZLIOĞLU, Araş. Gör. Dr. Deniz ADIGÜZEL, Araş. Gör. Dr. İsmail DEMİR, Araş. Gör. Dr. Can GÜNGÖREN ve çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve görevlilerine en içten dileklerimle teşekkür ederim. Tez kapsamındaki mineralojik ve petrografik incelemeler konusunda sunmuş olduğu çok değerli imkan ve yardımlarından dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Emin ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama esas olan numunelerin temini, ayrıca tesis ve laboratuvar çalışmalarım konusunda sağladıkları imkanlar ve gösterdikleri kolaylıklardan dolayı AMR Mineral Metal Madencilik A.Ş. kurumuna, Sayın Dr. Atilla AYKOL'a ve Sayın Mustafa GÖLGÖR'a teşekkür ederim. Tez kapsamındaki flotasyon çalışmalarındaki kimyasalların temini konusunda sağladıkları imkanlardan dolayı Clariant Türkiye A.Ş.'den Sayın Anı GENÇOĞLU'na ve Cytec Solvay Türkiye'den Sayın Levent Mehmet ERGİN'e teşekkür ederim. Laboartuvar çalışmalarındaki her türlü katkılarından dolayı Maden Mühendisi Kimet BATMAZ, Maden Mühendisi Fatih KEKLİK, Maden Mühendisi Akın DEĞİŞMİŞ, Maden Mühendisi İzzettin AKKURT, Sercan ERBAŞ ve Zafer TANRIVER'e teşekkür ederim Çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca göstermiş oldukları maddi ve manevi desteklerden dolayı çok sevgili annem Ayşe Nur GÖKALP ve çok sevgili babam Yük. Mimar Recep Ali TERZİ'ye sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ekim 2017 Mert TERZİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xviii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xxi**
ÖZET ..... **xxiv**
SUMMARY ..... **xxviii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER 4
2.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Tanımı ve Sınıflandırılması 4
2.1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Önemli Mineralleri 7
2.1.2.1. Bastnazit [(Ce, La)CO_3]F 9
2.1.2.2. Monazit [(Ce,La,Nd veya Y, Th)PO_4] 10
2.1.2.3. Ksenotim (YPO_4) 10
2.1.2.4. Allanit $(Ca,Ln)_2(Al, Fe)_3(SiO4)_3(OH)$ 11
2.1.2.5. Çevkinit $(Ce,La,Ca,Th)_4(Fe,Mg)_2(Ti,Fe)_3Si_4O_{22}$ 12
2.1.3. Dünya NTE Rezervleri ve Üretimi 13
2.1.3.1 Çin Halk Cumhuriyeti Üretim ve Rezervleri 15
2.1.3.2. Hindistan Üretim ve Rezervleri 16
2.1.3.3. ABD Üretim ve Rezervleri 16
2.1.3.4. Rusya Üretim ve Rezervleri 16
2.1.3.5. Avustralya Üretim ve Rezervleri 17
2.1.3.6. Türkiye Üretim ve Rezervleri 17
2.1.4. NTE Rezervlerinin Jeolojisi 20
2.1.4.1. Demir İçeren NTE Rezervleri 20
2.1.4.2. Karbonatit Rezervleri 20
2.1.4.3. Lateritik Rezervler 22
2.1.3.4. Plaser Rezervler 23
2.1.4.5. Peralkalin Volkanik Ağır NTE Rezervleri 23

2.1.4.6. Damar Rezervleri.....25
2.1.4.7. Diğer Rezervler.....25
2.1.5. NTE Kullanım Alanları ve Pazarı.....26
2.1.5.1. NTE Kullanım Alanları.....26
2.1.5.2. Hafif Nadir Toprak Elementleri (Seryum Grubu).....28
2.1.5.3. Ağır Nadir Toprak Elementleri.....30
2.1.5.4. NTE'lerin Teknik Özellikleri ve Spesifikasyonları.....33
2.1.5.5. NTE Fiyatları.....34
2.1.5.6. NTE İthalat ve İhracatı.....34
2.2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÜRETİM VE ZENGİNLEŞTİRME PROSESLERİ.....35
2.2.1. Nadir Toprak Minerallerinin Gravite Ayırımı.....39
2.2.2. Nadir Toprak Minerallerinin Flotasyonu.....42
2.2.2.1. Nadir Toprak Minerallerinin Yüzey Kimyası.....42
2.2.2.2. Bastnazit Mineralinin Flotasyonu.....43
2.2.2.4. Monazit Mineralinin Flotasyonu.....47
2.2.2.5. Diğer Nadir Toprak Cevherlerinin Flotasyonu ve Zenginleştirilmesi.....49
2.2.2.6. Allanit Flotasyonu.....53
2.2.3. Nadir Toprak Cevherlerinin Kimyasal Çözündürme (Liç) Yöntemleri ile Zenginleştirilmesi.....55
2.2.3.1. Hidroklorik Asit (HCl) Liçi.....56
2.2.3.2. Nitrik Asit (HNO_3) Liçi.....57
2.2.2.3. H_2SO_4 ile Kavurma ve Su Liçi.....58
2.2.3.4. Bastnazitin Liç Prosesi.....59
2.2.3.5. Monazitin Liç Prosesi.....60
2.2.3.6. Skandiyum İçeren Cevherlerin Liçi.....62
2.2.3.7. Nadir Toprak Elementlerinin Biyoliç Yöntemiyle Zenginleştirilmesi.....62
3. MALZEME VE YÖNTEM.....64
3.1. MALZEME.....65
3.1.1. Çalışma Sahası Hakkında Bilgiler.....65
3.2. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....67
3.2.1. Fiziksel Analizler.....68
3.2.1.1. Numunenin Nem İçeriğinin, Tane Boyut Dağılımının ve Yoğunluğunun Belirlenmesi.....68
3.2.1.2. Yüzdürme-Batırma ve Manyetik Ayırma Deneyleri.....69

3.2.2. Kimyasal Analizler 70
3.2.3. Mineralojik Analizler 70
3.2.3.1. XRD Analizleri 71
3.2.3.2. Optik Mikroskop İncelemeleri 71
3.2.3.3. Deskriptif Petrografik İncelemeler 72
3.2.3.4. SEM Analizleri 72
3.2.3.5. EPMA Analizleri 73
3.2.3.6. QEMSCAN / MLA Analizleri 74
3.2.4. Elektrokinetik Analizler 75
3.2.4.1. pH Profili 75
3.3. SARSINTILI MASA İLE YAPILAN ÖN ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ 76
3.3.1. Taggart Konsantrasyon Kriterinin (K) Belirlenmesi 76
3.3.2. Sarsıntılı Masa Deneyleri 77
3.3.2.1. Sarsıntılı Masa Ön İşlemler 77
3.3.2.2. Sarsıntılı Masa Deneysel Tasarımı 78
3.4. YÜZEY KİMYASI ÇALIŞMALARI VE FLOTASYON DENEYLERİ 82
3.4.1. Yüzey Kimyası Çalışmalarında Kullanılan Numuneler 82
3.4.2. Temas Açısı Ölçümleri 84
3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümleri 85
3.4.4. Kabarcık-Tane Yapışma Deneyleri 86
3.4.5. Mikro-flotasyon Deneyleri 88
3.4.6. Konvansiyonel Flotasyon Deneyleri 89
3.4.6.1. Flotasyon Deneyleri için Numune Hazırlama Prosedürü 90
3.5. KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME (LİÇ) DENEYLERİ 91
3.5.1. Direkt Liç Deneyleri 92
3.5.1.1. Tane Boyutunun ve Çözücü Cinsinin Etkisi 93
3.5.1.2. Direkt Liç Deneyleri Deneysel Tasarım 93
3.5.2. Nihai Liç Deneyleri ve Liç Kinetiği 94
4. BULGULAR 99
4.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 99
4.1.1. Fiziksel Analizler 99
4.1.1.1. Nem Analizi, Tane Boyut Dağılımı Analizi ve Yoğunluk Tayini Sonuçları 99
4.1.1.2. Yüzdürme-Batırma Deneyi Sonuçları 100
4.1.2. Kimyasal Analizler 101

4.1.2.1. ICP-MS Sonuçları 101
4.1.2.2. Fraksiyonel Analiz 102
4.1.3. Mineralojik Analizler ve İncelemeler 105
4.1.3.1. XRD Analizi Sonuçları 105
4.1.3.2. Optik Mikroskop İncelemeleri 109
4.1.3.3. Deskriptif Petrografik Analiz Sonuçları 114
4.1.3.4. SEM Sonuçları 115
4.1.3.5. EPMA Sonuçları 117
4.1.3.6. QEMSCAN/MLA Analizi Sonuçları 129
4.1.4. Elektrokinetik Analizlerin Sonuçları 134
4.1.4.1. pH Profili Sonuçları 134
4.2. GRAVİTE YÖNTEMİ İLE ÖN ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ 135
4.2.1. Taggart Konsantrasyon Kriteri (K) Hesaplama Sonuçları 135
4.2.2. Sarsıntılı Masa ile Zenginleştirme Sonuçları 136
4.2.2.1. -1000+212 µm Boyut Grubu Masa Eğimi, Su Debisi, Masa Hızının Etkisi 136
4.2.2.2. -212+38 µm Boyut Grubu Masa Eğimi, Su Debisi, Masa Hızının Etkisi 140
4.2.2.3. Yates/ANOVA Sonuçları 143
4.2.2.4. Nihai Zenginleştirme Sonuçları 147
4.3. YÜZEY KİMYASI VE FLOTASYON SONUÇLARI 148
4.3.1. Allanit Yüzey Kimyası 148
4.3.1.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri 148
4.3.1.2. Temas Açısı Ölçümleri 150
4.3.1.3. Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Tayini 150
4.3.2. Toplayıcı Reaktif Sistemlerinin İncelenmesi 151
4.3.2.1 Flotigam EDA 152
4.3.2.2. R845N 156
4.3.2.3. BHA 161
4.3.3. Zeta Potansiyel Sonuçlarının Değerlendirilmesi 165
4.3.4. Mikro-Flotasyon Verimi, Temas Açısı ve Zeta Potansiyel ile Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Arasındaki İlişkinin Değerlendirilmesi 167
4.3.5. Ağır Mineral Numunesinin Flotasyon Özellikleri 168
4.3.5.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri 169
4.3.5.2. Mikroflotasyon Deneyleri 169
4.3.6. Konvansiyonel Flotasyon Deneylerinin Sonuçları 171

4.3.6.1. Numune Hazırlama Sonuçları 171
4.3.6.2. Flotigam EDA Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları 172
4.3.6.3. R845N Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları 173
4.3.6.4. BHA Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları 174
4.3.6.5. EDA, R845N ve BHA Toplayıcı Sistemlerinin Konvansiyonel Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması 175
4.4. LİÇ DENEYLERİ SONUÇLARI 176
4.4.1. H_2SO_4, HCl ve HNO_3 ile Direkt Liç Sonuçları 176
4.4.1.1. H_2SO_4 ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi 177
4.4.1.2. HCl ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi 178
4.4.1.3. HNO_3 ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi 178
4.4.1.4. H_2SO_4, HCl ve HNO_3 ile Direkt Liç Sonuçlarının Karşılaştırılması 179
4.4.2. H_2SO_4 ile Doğrudan Liçte Parametrelerin Etkilerinin İncelenmesi 180
4.4.2.1. H_2SO_4 Konsantrasyonunun NTE Çözünme Verimleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi 181
4.4.2.2. Liç Süresinin NTE Çözünme Verimleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi 182
4.4.2.3. Pülp Sıcaklığının NTE Çözünme Verimi Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi 184
4.4.2.4. H_2SO_4 Deneyleri Yates/ANOVA Sonuçları 185
4.4.2.5. Yates/ANOVA Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi 187
4.4.3. Liç Kinetiği Deneylerinin Sonuçları 191
4.4.3.1. Tane Boyutunun Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi 191
4.4.2.2. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi 195
4.4.2.3. Pülpte Katı Oranının Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi 197
4.4.2.4. Pülp Sıcaklığının Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi 200
4.5. GELİŞTİRİLEN PROSES AKIM ŞEMASI 206
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 209
KAYNAKLAR 214
ÖZGEÇMİŞ 228

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1: Nadir toprak elemenlerinin periyodik tablodaki yeri (Suzimagala, 2011). 6

Şekil 2. 2: Dünya NTE rezervleri (Zhanheng, 2011). 14

Şekil 2. 3: Ülke bazında NTE üretiminin yıllara göre değişimi (Yıldız, 2016). 15

Şekil 2. 4: Isparta NTE cevherleşmesinin yerbulduru haritası (AMR-1, 2011).....19

Şekil 2. 5: NTE'nin kütlesel olarak tüketim miktarlarının dağılımı (AMR, 2011; Haque vd., 2014). 27

Şekil 2. 6: NTE'nin değersel olarak tüketim miktarlarının dağılımı (AMR, 2011).....28

Şekil 2. 7: Ti-Zr-NTE mineral kumundan monazit ve ksenotim cevherlerinin zenginleştirme prosesinin genel akım şeması (Yıldız, 2016). 36

Şekil 2. 8: Bastnazit konsantre üretimi (Yıldız, 2016). 36

Şekil 2. 9: Metalin toz haline getirilmesi, tozun kalıplandırılması, kalıbın manyetikleştirilmesi ve kalıbın sinterlenmesini içeren toz metalürji prosesi akım şeması (Romero ve McCord, 2012).....38

Şekil 2. 10: İrtiş, Doğu Kazakistan, Oblast, Kazakistan ve Sillamjae, Estonya loparit rafineri akış diyagramı (Castor ve Hedrick, 2006). 38

Şekil 2. 11: Falcon konsantratörünün kesit görünümü (Er, 2011). 40

Şekil 2. 12: Knelson konsantratörü (Er, 2011).....41

Şekil 2. 13: Yağ asidi kullanılan bastnazit flotasyonunda sıcaklığın etkisi (Bulatovic, 2010). 43

Şekil 2. 14: Bastnazit yüzeyi ve N-hidroksil fitalicimid arasındaki şelatlaşma reaksiyonunun şematik gösterimi (Jordens vd., 2013). 44

Şekil 2. 15: Fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki geçiş bölgesini gösteren adsorbsiyon miktarına karşı sıcaklık adsorbsiyon izobarı (Jordens vd., 2013).....45

Şekil 2. 16: Mount Weld nihai flotasyon akım şeması (Bulatovic, 2010). 52

Şekil 2. 17: Bastnazit cevheri için HCl liçinin genel akım şeması (Zhang ve Zhao, 2016). 57

Şekil 2. 18: Bastnazit ve monazit için genel asit kavurma ve liç prosesi akım şeması (Zhang ve Zhao, 2016). 59

Şekil 3. 1: Deneysel çalışmaların akım şeması. 64

Şekil 3. 2: Numune alımı ve nakliye işlemleri. 65

Şekil 3. 3: Çalışma sahasındeki jeolojik birimler (AMR, 2011) 66

Şekil 3. 4: Jeokimyasal karakterizasyon çalışmaları yol haritası. 68

Şekil 3. 5: Manyetik ayırma deneylerinde kullanılan YAŞ döner diskli kuru manyetik (a) ve YAŞ hazne tipi yaş manyetik (b) ayırıcılar. 70

Şekil 3. 6: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop. 72

Şekil 3. 7: Nikon LV100 polarize mikroskop 72

Şekil 3. 8: Quanta FEG SEM cihazı 73

Şekil 3. 9: Cameca SX100 EPMA cihazı. 74

Şekil 3. 10: FEI MLA 650F cihazı 75

Şekil 3. 11: pH profili ölçüm düzeneği. 76

Şekil 3. 12: Sarsıntılı masa deneyleri akım şeması. 78

Şekil 3. 13: Allanit minerali hazırlama işlemleri. 83

Şekil 3. 14: Manyetik ayırma sonucu elde edilen (a) saf allanit ve (b) kalsit ağırlıklı gang mineralleri 83

Şekil 3. 15: Manyetik ayırma sonucu elde edilen allanit numunesine ait XRD grafiği. 84

Şekil 3. 16: KSV Attension Theta Lite gonyometre. 84

Şekil 3. 17: Brookhaven Zetaplus zetametre 86

Şekil 3. 18: Kabarcık-tane yapışma zamanı ölçümü düzeneğinin şematik gösterimi (Ozdemir vd., 2009). 87

Şekil 3. 19: Kabarcık-tane etkileşimi deney düzeneği. 88

Şekil 3. 20: Mikro-flotasyon deney düzeneği. 89

Şekil 3. 21: Deneylerde kullanılan Denver flotasyon cihazı ve deney düzeneği. 90

Şekil 3.22: Liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği. 92

Şekil 3. 23: Kinetik liç modelleri (Safari vd., 2009). 94

Şekil 3. 24: Liç prosesinin diyagramı: 1- Reaksiyona girmemiş cevher tanesi; 2- Ürün/kül tabakası; 3- Çözücünün difüzyon bölgesi (c_0-Sıvı fazdaki liç reaktifinin konsantrasyonu; c_s-Tane yüzeyindeki liç reaktifinin konsantrasyonu; c_s'-reaksiyon alanındaki liç reaktifinin konsantrasyonu; r_0-ürün / kül tabakası yarıçapı; r-Çözünmemiş cevher tanesinin yarıçapı).....96

Şekil 4. 1: Numunenin zamana bağlı nem değişim grafiği. 99

Şekil 4. 2: Numunenin tane boyut dağılımı grafiği.....100

Şekil 4. 3: Elementlerin elek fraksiyonlarına göre değişim grafikleri. 104

Şekil 4. 4: Tüvenan numunenin XRD grafiği. 105

Şekil 4. 5: Ağır mineral ürününün XRD grafiği. 106

Şekil 4. 6: Manyetik ürünün XRD grafiği.....107

Şekil 4. 7: -106+75 µm tane boyut fraksiyonunun XRD grafiği. 108

Şekil 4. 8: -38 µm tane boyut fraksiyonunun XRD grafiği.....109

Şekil 4. 9: Tane boyut fraksiyonlarının optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet). 110

Şekil 4. 10: Ağır mineral ve manyetik ürünlerin optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet).....112

Şekil 4. 11: SEM genel görünüm (a), NTE Faz 1 (b), NTE Faz 2 (c), NTE Faz 3 (d). 115

Şekil 4. 12: SEM-EDX elementel haritalamada genel görünüm (a) ve Ce (b), La (c), Nd (d), Ti (e) ve Fe (f) dağılımları. 116

Şekil 4. 13: -212+38 µm ağır fraksiyonun EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I).....117

Şekil 4. 14: -212+38 µm ağır fraksiyon EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).....117

Şekil 4. 15: -212+38 µm ağır fraksiyon EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II). 118

Şekil 4. 16: -212+38 µm ağır fraksiyon EPMA-BSE görüntüsü (Kesit III). 119

Şekil 4. 17: -212+38 µm ağır fraksiyon EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II ve Kesit III). 119

Şekil 4. 18: -212+38 µm tane boyutlu ağır mineral fraksiyonuna ait XRD grafiği. 120

Şekil 4. 19: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I). 120

Şekil 4. 20: Paramanyetik 2 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I). 121

Şekil 4. 21: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II). 121

Şekil 4. 22: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit III). 122

Şekil 4. 23: Paramanyetik 2 fraksiyonu EDS spektrumları ve muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II ve Kesit III). 122

Şekil 4. 24: -1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 2 fraksiyonununa ait XRD grafiği 123

Şekil 4. 25: Paramanyetik 1 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I). 123

Şekil 4. 26: Paramanyetik 1 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I). 124

Şekil 4. 27: Paramanyetik 1 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II). 124

Şekil 4. 28: Paramanyetik 1 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II). 125

Şekil 4. 29: -1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 1 fraksiyonununa ait XRD grafiği. 125

Şekil 4. 30: Diamanyetik fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü. 126

Şekil 4. 31: Diamanyetik fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları. 126

Şekil 4. 32: -1000+212 µm tane boyutlu diamanyetik fraksiyonununa ait XRD grafiği 127

Şekil 4. 33: -106+75 µm fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I). 127

Şekil 4. 34: -106+75 µm fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I). 128

Şekil 4. 35: -106+75 µm fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II). 128

Şekil 4. 36: -106+75 µm fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II). 129

Şekil 4. 37: Allanit mineralinin faz boyut dağılımı. 130

Şekil 4. 38: Çevkinit grubu minerallerinin faz boyut dağılımı. 131

Şekil 4. 39: Numuneye ait pH profil eğrileri. 135

Şekil 4. 40: -1000+212 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma (K: konsantre, AÜ: ara ürün, A: artık). 137

Şekil 4. 41: -1000+212 µm boyut grubu masa eğiminin etkisi. 138

Şekil 4. 42: -1000+212 µm boyut grubu masa hızının etkisi. 138

Şekil 4. 43: -1000+212 µm boyut grubu su debisinin etkisi. 139

Şekil 4. 44: Sarsıntılı masa deneyleri -212+38 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma (K: konsantre, AÜ: ara ürün, A: artık). 140

Şekil 4. 45: -212+38 µm boyut grubu masa eğiminin etkisi. 141

Şekil 4. 46: -212+38 µm boyut grubu masa hızının etkisi. 142

Şekil 4. 47: -212+38 µm boyut grubu su debisinin etkisi. 142

Şekil 4. 48: -1000+212 µm boyut grubu masa eğimi TNTE tenörü arasındaki ilişki. 145

Şekil 4. 49: -1000+212 µm boyut grubu masa eğimi TNTE zenginleştirme verimi arasındaki ilişki. 146

Şekil 4. 50: -212+38 µm boyut grubu masa hızı TNTE tenörü arasındaki ilişki. 146

Şekil 4. 51: -212+38 µm boyut grubu deneysel TNTE verimi ve hesap edilen TNTE verimi arasındaki ilişki. 147

Şekil 4. 52: Allanitin pH'ya bağlı zeta potansiyel profili. 149

Şekil 4. 53: Allanitin saf su ile yapılan kabarcık-tane yapışma süresi sonuçları. 151

Şekil 4. 54: Allanitin Flotigam EDA varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları. 152

Şekil 4. 55: Allanitin Flotigam EDA konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği. 153

Şekil 4. 56: 1000 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı. 154

Şekil 4. 57: Allanitin Flotigam EDA varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları. 154

Şekil 4. 58: 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanitin kabarcığa yapışması. 155

Şekil 4. 59: Allanitin Flotigam EDA konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi. 156

Şekil 4. 60: Allanitin R845N varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları. 157

Şekil 4. 61: Allanitin R845N konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği. 158

Şekil 4. 62: 1000 ppm R845N konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı. 158

Şekil 4. 63: Allanitin R845N varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları. 159

Şekil 4. 64: 1000 ppm R845N konsantrasyonunda allanitin kabarcığa yapışması. 160

Şekil 4. 65: Allanitin R845N konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi değişim grafiği. 160

Şekil 4. 66: Allanitin BHA varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları. 161

Şekil 4. 67: Allanitin BHA konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği. 163

Şekil 4. 68: 1000 ppm BHA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı. 163

Şekil 4. 69: Allanitin BHA varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları. 164

Şekil 4. 70: 1000 ppm BHA konsantrasyonundaki allanit tane kabarcık yapışması. 164

Şekil 4. 71: Allanitin BHA konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi. 165

Şekil 4. 72: Allanit zeta potansiyel-pH profilinin toplayıcı varlığında değişimi. 166

Şekil 4. 73: Flotigam EDA (a), R845N (b) ve BHA (c) mikro-flotasyon, kabarcık-tane yapışma süresi, temas açısı ve zeta potansiyel sonuçlarının karşılaştırılması. 167

Şekil 4. 74: Ağır numune zeta potansiyeli ölçüm sonuçları. 169

Şekil 4. 75: Flotigam EDA, R845N ve BHA allanit ve ağır numune yüzdürme verimleri. 170

Şekil 4. 76: Öğütme ürünlerinin tane boyut dağılımları 171

Şekil 4. 77: Flotigam EDA, R845N ve BHA konvansiyonel flotasyon sonuçları. 176

Şekil 4. 78: H_2SO_4 ile direkt liçte tane boyutunun etkisi. 177

Şekil 4. 79: HCl ile direkt liçte tane boyutunun etkisi. 178

Şekil 4. 80: HNO_3 ile direkt liçte tane boyutunun etkisi. 179

Şekil 4. 81: H_2SO_4 konsantrasyonunun HNTE ve ANTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri. 181

Şekil 4. 82: H_2SO_4 konsantrasyonunun Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerindeki etkileri. 182

Şekil 4. 83: Liç süresinin HNTE ve ANTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. 183

Şekil 4. 84: Liç süresinin Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. 183

Şekil 4. 85: Pülp sıcaklığının HNTE ve ANTE çözünme verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi. 184

Şekil 4. 86: Pülp sıcaklığının Ce, La ve Nd çözünme verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi. 185

Şekil 4. 87: TNTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 188

Şekil 4. 88: HNTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 189

Şekil 4. 89: ANTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 189

Şekil 4. 90: Ce çözünme verimiçin deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 190

Şekil 4. 91: La çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 190

Şekil 4. 92: Nd çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki. 191

Şekil 4. 93: TNTE çözünme veriminin tane boyutu ve süreye bağlı değişimi. 193

Şekil 4. 94: Tane boyutu parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği. 194

Şekil 4. 95: $\ln k_1 - \ln D_p$ grafiği. 194

Şekil 4. 96: TNTE çözünme veriminin H_2SO_4 konsantrasyonu ve süreye bağlı değişimi. 196

Şekil 4. 97: H_2SO_4 konsantrasyonu parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği. 196

Şekil 4. 98: $\ln k_2 - \ln C_A$ grafiği. 197

Şekil 4. 99: TNTE çözünme veriminin PKO ve süreye bağlı değişimi. 199

Şekil 4. 100: PKO parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği. 199

Şekil 4. 101: $\ln k_3 - \ln SR$ grafiği. 200

Şekil 4. 102: TNTE çözünme veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi. 202

Şekil 4. 103: $1-(1-\eta)^{1/3}$ – Süre grafiği. 203

Şekil 4. 104: Arrhenius diyagramında –Ea/R ve ln A değerlerinin okunması. 204

Şekil 4. 105: ln k_4 – 1/T grafiği.....204

Şekil 4. 106: Isparta-Çanaklı cevherinden NTE üretimi için önerilen akım şeması.....207

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1: Nadir toprak elementlerinin sınıflandırılması (Etibank, 1996). 4

Tablo 2. 2: Nadir toprak elementlerinin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonları (Castor ve Hedrick, 2006). 7

Tablo 2. 3: NTE içeren başlıca mineraller (Etibank, 1996).....8

Tablo 2. 4: NTE'lerin bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerindeki dağılımları (Eti Maden, 2006).....9

Tablo 2. 5: Bastnazit mineralinin özellikleri (Mineral Data, 2005; Webmin, 2017).....10

Tablo 2. 6: Monazit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017). 10

Tablo 2. 7: Ksenotim mineralinin özellikleri (Webmin, 2017). 11

Tablo 2. 8: Allanit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017).....12

Tablo 2. 9: Çevkinit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017). 13

Tablo 2. 10: 2010-2015 Dünya NTE üretimi ve rezervleri (USGS, 2016). 15

Tablo 2. 11: Eskişehir kompleks cevher rezervleri (Eti Maden, 2006). 18

Tablo 2. 12: Isparta NTE rezervleri (AMR-2, 2011).....19

Tablo 2. 13: Endüstride NTE kullanımı ve uygulamaları (Castor ve Hedrick, 2006).....26

Tablo 3. 1: Manyetik ayırma deneyi şartları.....69

Tablo 3. 2: -1000+212 µm boyut grubu için değişken parametrelerin aralıkları. 80

Tablo 3. 3: -212+38 µm boyut grubu için değişken parametrelerin aralıkları. 80

Tablo 3. 4: -1000+212 µm boyut grubu için değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı.....80

Tablo 3. 5: -212+38 µm boyut grubu için değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı. 80

Tablo 3. 6: Mikro-flotasyon deney koşulları. 89

Tablo 3. 7: Konsansiyonel flotasyon deneyleri sabit koşulları.....90

Tablo 3. 8: Flotasyon öğütme şartları. 91

Tablo 3. 9: Direkt liç deneyleri deney şartları. 93

Tablo 3. 10: Direkt liç deneylerinde incelenen değişken parametrelerin aralıkları. 93

Tablo 3. 11: Direkt liç deneylerinde incelenen değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı. 94

Tablo 3. 12: Liç kinetiği üzerinde etkili olan hız sabitleri ve çözümleri. 98

Tablo 4. 1: Yüzdürme batırma deneyi sonuçları. 100

Tablo 4. 2: Tüvenan numunenin ICP-MS kimyasal analiz sonuçları. 101

Tablo 4. 3: HNTE fraksiyonel analiz sonuçları. 102

Tablo 4. 4: ANTE fraksiyonel analiz sonuçları. 102

Tablo 4. 5: İz elementler fraksiyonel analiz sonuçları 103

Tablo 4. 6: Deskriptif petrografik analiz sonuçları. 114

Tablo 4. 7: Ağır numunedeki mineral dağılımları. 129

Tablo 4. 8: NTE minerallerinin diğer minerallerle bağlılık oranları. 132

Tablo 4. 9: NTE minerallerinin serbestleşme dereceleri. 133

Tablo 4. 10: Numunenin zamana bağlı pH ölçüm sonuçları. 134

Tablo 4. 11: Yüzdürme batırma sonuçlarına göre Taggart konsantrasyon kriteri hesaplama sonuçları. 135

Tablo 4. 12: Mineralojik inceleme sonuçlarına göre Taggart konsantrasyon kriteri hesaplama sonuçları (Webmin, 2017; Mindat, 2017). 136

Tablo 4. 13: -1000+212 µm boyut grubu sarsıntılı masa deney sonuçları. 137

Tablo 4. 14: -212+38 µm boyut grubu sarsıntılı masa deney sonuçları. 140

Tablo 4. 15: Değişken parametrelerin -1000+212 µm boyut grubu TNTE tenörü üzerine etki değerlendirme sonuçları. 143

Tablo 4. 16: Değişken parametrelerin -1000+212 µm boyut grubu TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 143

Tablo 4. 17: Değişken parametrelerin -212+38 µm boyut grubu TNTE tenörü üzerine etki değerlendirme sonuçları. 144

Tablo 4. 18: Değişken parametrelerin -212+38 µm boyut grubu TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 144

Tablo 4. 19: Allanitin temas açısı ölçümü sonuçları. 150

Tablo 4. 20: Flotigam EDA konvansiyonel flotasyon deney şartları. 172

Tablo 4. 21: Flotigam EDA konvansiyonel flotasyon deney sonuçları. 173

Tablo 4. 22: R845N konvansiyonel flotasyon deney şartları. 173

Tablo 4. 23: R845N konvansiyonel flotasyon deney sonuçları. 173

Tablo 4. 24: BHA konvansiyonel flotasyon deney şartları. 174

Tablo 4. 25: BHA konvansiyonel flotasyon deney sonuçları. 175

Tablo 4. 26: Direkt liç deneyleri deney şartları. 177

Tablo 4. 27: H_2SO_4 liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimleri 180

Tablo 4. 28: Değişken parametrelerin TNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 186

Tablo 4. 29: Değişken parametrelerin HNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları 186

Tablo 4. 30: Değişken parametrelerin ANTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları 186

Tablo 4. 31: Değişken parametrelerin Ce çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 186

Tablo 4. 32: Değişken parametrelerin La çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 187

Tablo 4. 33: Değişken parametrelerin Nd çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları. 187

Tablo 4. 34: Tane boyutu etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları. 192

Tablo 4. 35: H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları. 195

Tablo 4. 36: PKO etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları. 198

Tablo 4. 37: Pülp sıcaklığının etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları. 201

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

Mt : Milyon ton, ağırlık birimi
ρ : Yoğunluk
gr : Gram, ağırlık birimi
cm^3 : Santimetre küp, hacim birimi
d_{10} : Kümülatif dağılımın %10'una karşılık gelen tane boyutu
d_{50} : Kümülatif dağılımın %50'sine karşılık gelen (ortalama) tane boyutu
d_{90} : Kümülatif dağılımın %90'ına karşılık gelen tane boyutu
µm : Mikronmetre, uzunluk birimi
cm : Santimetre, uzunluk birimi
mm : Milimetre, uzunluk birimi
^oC : Santigrad derece, sıcaklık birimi
^oK : Kelvin derece, sıcaklık birimi
GPa : Gigapascal, basınç birimi
pH : Power of Hydrogen, asitlik birimi
CN : Coordination Number, Koordinasyon Sayısı
L : Litre, hacim birimi
mL : Mililitre, hacim birimi
µB : Bohr Manyetonu
kJ : Kilojul, iş birimi
ms : Milisaniye, zaman birimi
pm : Pikometre, uzunluk birimi
Gpa : Gigapaskal, basınç birimi
Mg : Miligram, ağırlık birimi
MΩ : Megaohm, direnç birimi
ψs : Zeta Potansiyel
η : Suyun vizkozitesi
D : Suyun dielektrik sabiti
v : Hareket hızı
V : Volt, potansiyel birimi
mV : Milivolt, potansiyel birimi

σ_A : Ağır fraksiyonun özgül ağırlığı

σ_H : Hafif fraksiyonun özgül ağırlığı

g : Yerçekimi ivmesi

d_p : Tane çapı

ρ_p : Tane yoğunluğu

ρ_m : Ortam yoğunluğu

μ : Viskozite

sa : Saat, zaman birimi

μL : Mikrolitre, hacim birimi

M : Molar

Dk : Dakika, zaman birimi

Dev : Devir

Kısaltmalar	**Açıklama**
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ANTE	: Ağır Nadir Toprak Elementleri
BHA	: Benzohidroksamik Asit
CANDU	: Canada Deuterium Uranium, Kanada Döteryum Uranyum
CAT	: Computer Assited Tomography, Bilgisayar Destekli Tomografi
CRT	: Cathode Ray Tube, Kator Işın Tüpü
DDA	: Dodesilamin
EÇT	: Elektriksel Çift Tabaka
EPMA	: Electron Probe Micro Analyzer, Elektron Prob Mikro Analiz
FCC	: Fluid Catalytic Cracking, Sıvı Katalitik Çatlatma
GFG	: Gadolinum Ferric Garnet, Gadolinyum Demir Garnet
HNTE	: Hafif Nadir Toprak Elementleri
IARED	: Ion Adsorbtion Rare Earth Deposit, İyon Adsorpsiyon Nadir Toprak Rezervi
ICP-ES	: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
IEP	: İzo Elektrik Noktası
LCD	: Liquid Crystal Display, Likit Kristal Ekran
MGS	: Multi Gravity Separator, Multi Gravite Ayırıcı

MIBC : Metil İzobütil Karbinol

MLA : Mineral Liberation Analysis, Mineral Serbestleşme Analizi

MLCC : Multilayer Ceramic Capacitor, Çok Katmanlı Seramik Kapasitör

MRG : Manyetik Rezonans Görüntüleme

NiMH : Nickel Metal Hydride, Nikel Metal Hidrid

NTE : Nadir Toprak Elementleri

NTO : Nadir Toprak Oksitleri

OLED : Organic Light Emitting Diode, Organik Işık Yayan Diyot

QEMSCAN : Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy, Minerallerin Taramalı Elektron Mikroskobisi ile Kantitatif Değerlendirmesi

PDF : Powder Diffraction File, Toz Difraksiyon Dosyası

PKO : Pülpte Katı Oranı

PWR : Pressurized Water Reactor, Basınçlı Su Reaktörü

SEM-EDX : Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, Taramalı Elektron Mikroskobu ile Enerji yayılımlı X-Işını Analizi

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell, Katı Oksit Yakıt Hücresi

SPM : Shrinking Particle Model, Küçülen Partikül Modeli

SX : Solvent Extraction, Solvent Ekstraksiyon

SYN : Sıfır Yük Noktası

TBD : Tane Boyut Dağılımı

TNTE : Toplam Nadir Toprak Elementleri

USGS : United States Geological Survey, Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu

XRD : X-Ray Diffraction, X-Işını Kırınımı

YAG : Yttrium Aluminum Garnet, İtriyum Alüminyum Garnet

YAŞ : Yüksek Alan Şiddetli

ZPC : Zero Point of Charge, Sıfır Yük Noktası

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ISPARTA YÖRESİ NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KAZANIMI İÇİN YENİ PROSESLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Mert TERZİ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İlgin KURŞUN

Bu çalışmanın temel amacı, Türkiye'de üretime geçmesi planlanan ilk nadir toprak elementleri (NTE) rezervi olan Isparta – Çanaklı cevher yatağındaki NTE minerallerinin zenginleştirilmesi için temel cevher hazırlama prosesleri kullanılarak bir prosesin geliştirilmesidir.

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalar üç ana başlık altında yürütülmüştür. İlk kademe olarak sahadan temsili olarak alınan numuneler üzerinde kapsamlı bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında gerçekleştirilen fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizler ve incelemeler sonucunda cevher yatağının fiziksel özellikleri, kimyasal yapısı ve mineralojisi, birbirleri ile ilişkili olarak ortaya konulmuştur. Yine karakterizasyon çalışmaları kapsamında yürütülen yüzdürme-batırma ve manyetik ayırma testleri ile de zenginleştirmeye hedef içeriklerin temel cevher hazırlama işlem kademeleri ile zenginleştirilebilirlikleri incelenmiştir.

Fiziksel analizler kapsamında nem, tane boyut dağılımı (TBD), manyetik ayırma, yüzdürme-batırma ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Nem analizi sonucunda, numunenin toplam % 9,17 nem içerdiği belirlenmiştir. Tane boyut dağılımı sonucunda numunenin d_{10}, d_{50} ve d_{90} boyutları sırasıyla 2 μm, 100 μm ve 495 μm olarak belirlenmiştir. Manyetik ayırma deneylerinin sonuçlarına göre numunenin -1000+38 μm boyut aralığındaki manyetik özellik gösteren mineral oranı yaklaşık olarak % 14,05 olarak hesaplanmıştır. Yüzdürme-batırma deneylerinin sonucunda numunenin -1000+38 μm boyut aralığındaki ağır mineral oranı ($\rho > 2,9$ gr/cm^3) %8,82 olarak belirlenmiştir. Yoğunluk analizleri sonucunda ise numunenin ortalama yoğunluğu

2,52 gr/cm^3 hesaplanmıştır. TBD, yüzdürme-batırma ve yoğunluk verileri ışığında Taggart zenginleştirme kriteri ortalama 1,62 olarak hesaplanmış ve ön zenginleştirme yöntemi olarak gravite zenginleştirme yöntemlerinin incelenmesine karar verilmiştir.

Kimyasal analiz sonucunda numunenin 754,23 ppm hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve 65,28 ppm ağır nadir toprak elementleri (ANTE) içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerinin ise sırasıyla %6,61 ve %0,82 olduğu görülmüştür. HNTE'lerin 1053,03 ppm ile -106+75 µm tane boyut fraksiyonunda ANTE'lerin ise 85,57 ppm ile -38 µm tane boyut fraksiyonunda yoğunlaştığı belirlenmiştir.

Mineralojik analizler kapsamında en yüksek HNTE ve ANTE içeriğine sahip tane boyut, ağır mineral ve manyetik fraksiyonları üzerinde X-Işını Kırnımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yine tüm bu fraksiyonlar üzerinde ince kesit incelemeleri ve elektron mikroprobu analizleri yürütülmüştür. XRD analizleri sonucunda numunede bulunan baskın mineral fazlarının; kuvars, albit, mikroklin, sanidin, hornblend, sfen, zirkon ve manyetit olduğu belirlenmiştir.

Tane boyut fraksiyonlarının optik mikroskop incelemelerinde numuneyi oluşturan minerallerin belirli bir boyut fraksiyonunda yoğunlaşmadığı ve nispeten homojen bir dağılım gösterdikleri belirlenmiş, -500+106 µm tane boyut aralığına kadar kısmen bağlı tanelere rastlanmış, -106+75 µm tane boyut aralığından itibaren ise bağlı tane oranının azaldığı görülmüştür. Deskriptif petrografik analizlerde ise feldspatların dış yüzeylerinde demirce zengin opak fazlar gözlenmiştir.

-106+75 µm tane boyut fraksiyonu Taramalı Elektron Mikroskobu ile Enerji yayılımlı X-Işını Analizi (SEM-EDX) analizlerinde numunede Ti-NTE içerikli mineral veya mineraller olduğunu işaret eden bulgulara ulaşılmıştır. Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) sonucunda numunede NTE taşıyan minerallerin allanit ve çevkinit oldukları belirlenmiş, bunun dışında numunede piroksen, kromit, ilmenit, torit, lantanit, apatit, sirtolit, anortoklaz minerallerine de rastlanmıştır. Minerallerin Taramalı Elektron Mikroskobisi ile Kantitatif Değerlendirmesi (QEMSCAN) sonucunda %2,02 oranı ile allanit, toplam %0,67 oranıyla iki farklı Ca-NTE silikat/çevkinit minerali ve %0,04 oranı ile brannerit NTE taşıyan mineraller olarak belirlenmiştir. NTE minerallerinin halihazırda yeterli düzeyde serbestlik derecelerine sahip oldukları görülmüştür.

pH profili analizi sonuçlarına göre pH değerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür.

İkinci aşamada karakterizasyon deneylerinden elde edilen bulgular ışığında gravite ayırması ve flotasyon yöntemleri kullanılarak ön zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş, bu yöntemlerin, numuneden liç çalışmalarında kullanılmak üzere bir ön konsantre elde edilmesi için uygulanabilirliği ortaya konulmuştur. Gravite deneylerinde, sarsıntılı masa ile zenginleştirmede farklı parametrelerin zenginleştirmeye cevabı üzerine etkilerinin belirlenmesi ve parametre optimizasyonu için faktöriyel tasarım uygulanmış olup, deney tasarımı Yates tekniği ile oluşturulmuş ve sonuçlar varyans analizi kullanılarak incelenmiştir. -1000+212 µm boyut grubunda Toplam Nadir Toprak Elementleri (TNTE) tenörü açısından en iyi sonuç 2956,49 ppm ile 10^o masa eğimi, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında, TNTE zenginleştirme verimi açısından da en iyi sonuç ise %61,28 ile 8^o masa eğimi, 340 dev/dk masa hızı, 10 L/dk su debisi şartlarında elde edilmiştir.

-212+38 µm boyut grubunda TNTE verimi açısından en iyi sonuç %72,87 ile 6º eğim, 460 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında, elde edilmiştir. TNTE tenörü açısından en iyi sonuç 2579,22 TNTE tenörü ile 8º eğim, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında elde edilmiştir. Yates/ANOVA sonuçlarına göre -1000+212 µm boyut grubunda TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi üzerinde masa eğimi parametresinin tek başına etkisinin bulunduğu sonucu ortaya çıkmıştır. -212+38 µm boyut grubunda ise TNTE tenörü açısından masa TNTE zenginleştirme verimi üzerinde ise masa hızı/su debisi ve her üç parametrenin kombinasyonu dışındaki tüm parametre ve kombinasyonların etkili olduğu belirlenmiştir.

Ön zenginleştirme prosesinin son kademesi olan flotasyon deneyleri öncesinde, numunede NTE içeren baskın mineral olan allanit mineralinin saf örnekleri üzerinde yüzey karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda öncelikle allanit mineralinin zeta potansiyeli ölçümleri, temas açısı ve kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda allanitin sıfır yük noktası (SYN) yaklaşık olarak pH 6,15 olarak belirlenmiş ve hidrofil olduğu açıkça ortaya konulmuştur. Flotasyon deneyleri için katyonik bir kollektör olan Flotigam EDA, anyonik kollektörler olan R845N ve benzohidroksamik asit (BHA) varlığında zeta potansiyeli ölçümleri, temas açısı ölçümleri, kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri ve mikro-flotasyon deneyleri yapılmış ve konvansiyonel flotasyon deneyleri için yol haritası belirlenmiştir. Allanit mineralinin yüzdürülmesi sırasında diğer minerallerin davranışlarının belirlenmesi amacıyla optimum flotasyon koşullarında ağır numune mikroflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Mikroflotasyon deneyleri sonucunda Flotigam EDA ile yüzen numune miktarı %65 gibi bir seviyede gerçekleşmiştir. R845N ve BHA ile yüzen miktarları sırasıyla %18 ve %25 ile Flotigam EDA'ya göre daha düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar Flotigam EDA toplayıcı kullanımı ile seçimli bir flotasyonun gerçekleşmesinin zorluğunu ortaya koymuştur. Yüzey kimyası çalışmaları sonucunda belirlenen şartlar altında konvansiyonel flotasyon sonuçları incelendiğinde Flotigam EDA ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda 5433,03 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %87,72 verimle kazanılmıştır. Bu durum da allanitin Flotigam EDA ile seçimli bir şekilde yüzdürülebilmesi için bastırıcı mekanizmalarının detaylı olarak incelenmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. R845N ile gerçekleştirilen flotasyon sonucunda ise 10550,73 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %19,55 verimle kazanılmış ve konsantrenin TNTE içeriği yaklaşık %105 oranında arttırılmıştır. BHA ile gerçekleştirilen flotasyon sonucunda ise 13013,21 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %30,02 verimle kazanılmış ve konsantrenin TNTE içeriği yaklaşık 2,5 kat arttırılmıştır.

Deneysel çalışmaların son aşaması ve nihai zenginleştirme prosesi kademesi olarak kimyasal çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal çözündürme deneylerinde; numunede NTE taşıyan minerallerin çözündürülmesinde farklı asitlerin farklı koşullarda NTE çözünme verimleri üzerine etkileri incelenmiş ve numunenin çözünme kinetikleri ortaya konulmuştur. Tane boyutunun etkisinin incelendiği direkt liç deneyleri sonucunda elde edilen en yüksek TNTE çözünme verimleri H_2SO_4, HCl ve HNO_3 için sırasıyla %50,27, %44,62 ve %45,30 olmuştur. H_2SO_4 ile diğer asitlere göre yaklaşık %5 daha yüksek bir TNTE çözündürme verimi elde edildiği için ise direkt liç deneylerinin devamında H_2SO_4 kullanılmıştır. H_2SO_4 ile liç süresi, asit konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerinde etkilerinin incelendiği ve Yates/ANOVA deneysel tasarım ile yürütülmüş deneylerde en iyi sonuçlar 5M H_2SO_4 konsantasyonu, 5 sa liç süresi ve 100ºC pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve bu şartlarda elde edilen TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen sonuçlar

arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde deneysel Y değerleri ile hesaplanan Y değerleri arasındaki korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır.

Direkt liç deneyleri sonuçları ışığında, nihai zengileştirme prosesi olarak liç prosesinin uygulanabilirliği NTE'lerin çözünme kinetikleri ile birlikte incelenmiştir. "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" modeli temel kinetik model olarak tercih edilmiş ve deneylerde elde edilen çözünme verileri ile uyumlu modelin kimyasal reaksiyon kontrollü model olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu (D_p), asit konsantrasyonu (C_A), pülpte katı oranı (SR) ve pülp sıcaklığına ait parametreler sırası ile incelenerek hız sabitleri elde edilmiş ve çözümlemeleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre tane boyut parametresi olan D_p'nin üstel değeri a = -0,2343, asit konsantrasyonu parametresi olan C_A'nın üstel değeri b = 0,6318, pülpte katı oranı parametresi olan SR'nin üstel değeri ise c = 0,1063 olarak bulunmuştur. Liç kinetiği incelemeleri kapsamında incelenen tüm parametrelerin etkisinin hesaba katılması sonucunda Isparta Çanaklı cevherinden NTE'lerin H_2SO_4 ile liçi için geliştirilen nihai kuramsal model ise $1-(1-\eta)^{1/3}=1998{,}2\times[D_p^{-0{,}2343}\times C_A^{0{,}6318}\times SR^{0{,}1063}\times e^{-5329{,}6/T}]\times t$ olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak ise çözünmenin aktivasyon enerjisi 44,31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar da numunede bulunan NTE minerallerinin H_2SO_4 ile çözünme reaksiyonunun kimyasal olarak kontrol edildiğini ortaya koymuştur.

Zenginleştirme deneyleri sonucunda ise Isparta yöresi nadir toprak elementlerinin kazanımı için nihai zenginleştirme akım şeması oluşturulmuştur. Sonuç olarak, yatakta bulunan NTE taşıyan minerallerin zenginleştirme işlemleri için uygulanacak proseslere temel olan mekanizmalar ortaya konularak hem yatağın güncel metodlarla üretilmesini temin edecek bir proses belirlenmiş, hem de alternatif NTE minerallerinin zenginleştirmeye esas olan özellikleri ortaya konulmuştur

Ekim 2017, 259 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nadir toprak elementleri, allanit, deneysel tasarım, flotasyon, liç kinetiği.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT OF NEW PROCESSES FOR BENEFICIATION OF ISPARTA REGION RARE EARTH ELEMENTS

Mert TERZI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Mining Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ilgin KURSUN

The main purpose of this study is; the development of a new process using new techniques and the fundamental mineral preparation processes for the enrichment of rare earth element (REE) minerals in the Isparta - Çanaklı ore bed, which is the first REE reserve planned for production in Turkey.

Experimental studies within the thesis have been carried out by three main steps. In the first step, comprehensive characterization studies were carried out on the samples representatively taken from the ore bed. As a result of the physical, chemical and mineralogical analyses and examinations carried out, the physical properties, chemical structure and mineralogy of the ore bed were determined in conjunction with each other. In order to examine the enrichment responses, basic enrichment tests were also performed within the characterization studies.

Moisture, particle size distribution (PSD), sink-float, and density analyses were performed within the physical analyses. While the moisture content of the sample was determined as 9.17%, the d_{10}, d_{50} and the d_{90} sizes of the sample were found as 2 μm, 100 μm and 495 μm, respectively. According to the results of the magnetic separation experiments, the magnetic mineral content of the -1000 + 38 μm size fraction was calculated as approximately 14.05%. As a result of the sink-float experiments, the heavy mineral ratio (ρ> 2.9 gr/cm^3) of the sample in the size fraction of -1000+38 μm was determined as 8.82%. Also, mean density of the sample was calculated as 2.52 g/cm^3. Taggart enrichment criterion was calculated as 1.62 by the

interperation of PSD, sink-float and density data. Therefore it was decided to investigate gravity enrichment methods for pre-enrichment.

According to the chemical analyzes, it was determined that the sample had 754.23 ppm LREE and 65.28 ppm HREE content. Fe_2O_3 and TiO_2 contents are 6.61% and 0.82%, respectively. LREE's were found to be concentrated at rate of 1053.03 ppm within -106+75 μm particle size fraction, while HREE's were concentrated at the rate of 85.57 ppm within -38 μm particle size fraction.

Mineralogical investigations included XRD analyzes of the size fractions with the highest LREE and HREE content, heavy mineral and magnetic fractions. In addition, thin section analyzes and electron microprobe analyzes were carried out for all fractions. According to XRD analyzes, dominant mineral phases present in the sample were determined as quartz, albite, microcline, sanidine, hornblende, zircon and magnetite.

In the optical microscope examinations of particle size fractions, it was determined that the minerals constituing the sample did not concentrate in a certain size fraction and showed a relatively homogeneous distribution. Locked particles were found up to the range of -500 + 106 μm particle size, and their ratio has begun to decrease from -106 + 75 μm particle size. Descriptive petrographic analyzes showed that opaque phases rich in iron were observed on the outer surfaces of the feldspars.

According to the SEM-EDX analyzes realized on -106 + 75 μm particle size fraction, it was concluded that the Ti-REE-containing mineral or minerals are present in the sample. As a result of EPMA analysis; the REE carrier minerals were found as allanite and two different chevkinite species with high and low Ca ratios. Additionally, pyroxene, chromite, ilmenite, thorite, lanthanite, apatite, cyrtolite and anorthoclase were also observed. As a result of the QEMSCAN analysis, allanite with rate of 2.2%, two different Ca-NTE silicate / chevkinite minerals with total rate of 0.67% and brannite with rate of 0.04% were identified as four different REE bearing minerals. It was also seen that the REE minerals already have sufficient degrees of liberation.

According to the results of the pH profile analysis carried out within the electrokinetic analyzes, it has been found that the pH value did tend to reach a buffer pH value in the alkaline region after a certain time.

As the second stage, pre-concentration experiments were carried out using gravity separation and flotation methods by using data obtained from the characterization experiments and their applicability was investigated in order to obtain a pre-concentrate for leaching studies. In the gravity separation experiments, the factorial design was applied to determine the effects of different parameters on the enrichment response and the parameter optimization in the enrichment with shaking table. The experimental design was conducted using the Yates technique and the results were analyzed using ANOVA variance analysis. The best result in terms of TREE grade in the -1000+212 μm size group was 2956.49 ppm at 10^o table inclination, 400 rpm table speed, 8 L/min washing water rate conditions, while the highest result in terms of TREE recovery was 61.28% at 8^o table inclination, 340 rpm table speed, 10 L/min washing water rate conditions. The best result in terms TREE grade in the -212+38 μm size group was 2579.22 TREE grade at 8^o slope, 400 rpm table speed, 8 L/min washing water rate conditions. On the other hand, highest TREE recovery in the -212 + 38 μm size group was obtained under 6^o table inclination, 460 rpm table speed, 8 L/min washing water rate conditions with rate of 72.87%. According to Yates/ANOVA results, table inclination found as the only parameter

affected the TREE grade and recovery in the -1000+212 μm size group. In the -212+38 μm size group, it was determined that all the parameters and combinations except the table speed/washing water rate and the combination of all three parameters were effective on TREE recovery. On the other hand, table speed was found to be the only parameter that affects the TREE grade in the same size fraction. In the -212+38 μm size group, the correlation coefficient (R^2) between the theoretical and experimental values calculated by using the effective parameters on the REE recovery was calculated as 0.9904.

Before the flotation experiments, which was the last stage of the pre-concentration process, detailed surface characterization studies were carried out on pure allanite minerals which was the the dominant REE carrier mineral in the ore. In this context, zeta potential, contact angle, micro-flotation and bubble-particle attachment measurements were conducted on the allanite sample. As a result of the measurements, ZPC of allanite was determined to be approximately 6.15, it was found hydrophilic. Subsequently, zeta potential measurements, contact angle measurements, bubble-particle attachment time measurements and micro-flotation experiments were performed using a cationic collector Flotigam EDA, anionic collectors R845N and, benzohydroxamic acid (BHA), and thus the roadmap for the conventional flotation experiments was suggested. In order to determine the behaviors of other minerals during floatation of allanite mineral, zeta potential and micro-flotation experiments were carried out on heavy fraction samples under the optimum flotation conditions. The amount of heavy sample floated by Flotigam EDA was 65% while the amount of floating fraction with R845N and BHA were 18% and 25%, respectively. These results demonstrated the difficulty of achieving a selective flotation with the use of the Flotigam EDA collector. When the conventional flotation results were examined under the conditions determined in the surface chemistry studies, the concentrate with 5433.03 ppm TREE grade was obtained with 87.72% TREE recovery using Flotigam EDA. This suggested that the depressant mechanisms should be examined in detail for the selective flotation of allanite by Flotigam EDA. As a result of the flotation with R845N, the concentrate with a grade of 10550.73 ppm TREE was obtained with a recovery rate of 19.55% and the TREE grade of the concentrate was increased by a factor 2.0. As a result of flotation with BHA, the concentrate with 13013.21 ppm TREE grade was obtained with a recovery rate of 30.02% and TREE grade of the concentrate was increased by a factor of 2.5.

Chemical dissolution tests were carried out as the final stage of the experimental. In the chemical dissolution tests; the effects of different acids on the REE dissolution efficiencies under different conditions were investigated. Additionally, the dissolution kinetics of the sample were also investigated. The highest TREE dissolution efficiencies obtained for the direct leaching experiments where effects of particle size in leaching investigated were obtained as 50.27%, 44.62% and 45.30% for H_2SO_4, HCl and HNO_3, respectively. Since TREE dissolution efficiency was about 5% higher with H_2SO_4 than that of the other acids, the direct leaching experiments were followed by H_2SO_4.

In the leaching experiments with H_2SO_4 conducted according to Yates / ANOVA experimental design, the effects of the leaching time, acid concentration and pulp temperatures on REE dissolution efficiency was studied. The best results were obtained under 5M H_2SO_4 concentration, 5 h of leaching time and 100°C pulp temperature conditions with recovery rates of LREE, HREE, Ce, La and Nd were obtained as 65.34%, 61.80%, 65.22%, 66.09%, 66.86% and 68.8%, respectively. For the parameters determined to be effective on the LREE, HREE, Ce, La and Nd dissolution efficiencies, models were created using the Minitab software and correlation analyzes were performed between the experimental and theoretical results. By using the dissolution models created with effective parameters on the dissolution efficiency of TREE,

LREE, HREE, Ce, La and Nd, correlation coefficient (R^2) between experimental and theoretical values were found as 0.7933, 0.7721, 0.9323, 0.6700, 0.8312 and 0.8183 respectively. In the light of the results of the direct leaching experiments, the feasibility of the leaching process as a final enrichment process was examined along with the dissolution kinetics of REE's. "Shrinking Core-Shrinking Particle" model was chosen as the basic kinetic model. It was also determined that the data obtained in dissolutions experiments was compatible with the chemical reaction controlled model.

For the purpose of modeling the integrated speed expression of this model specifically for the Isparta Canakli ore, rate constants were calculated according to the results obtained from the investigation of the effects of grain size (D_p), acid concentration (C_A), solid ratio (SR) and reaction temperature parameters. Accordingly, the exponential value "a" of particle size parameter D_p, the exponential value "b" of acid dosage parameter C_A and the exponential value "c" of solid ratio in pulp parameter SR were calculated as -0.2343, 0.6318 and 0.1063, respectively. The final theoretical model for leaching of REE from Isparta Çanaklı ore by means of all the parameters examined in leaching kinetics studies is developed as $1-(1-\eta)^{1/3}=1998{,}2\times[D_p^{-0{,}2343}\times C_A^{0{,}6318}\times SR^{0{,}1063}\times e^{-5329{,}6/T}]\times t$.

As a result, the activation energy of the solubility was calculated as 44.31 kJ / mol. These results also demonstrate that the dissolution of the REE minerals presented in the sample by H_2SO_4 was controled by chemical reaction.

As a result of pre-enrichment and final enrichment experiments, the final enrichment flow diagram for the beneficiation of Isparta region rare earth elements was established. As a result, not only a process has been determined to ensure that the bed is produced with up-to-date methods, but also the essential properties of alternative REE minerals have been presented by the determination of the fundamental mechanisms for the processes to be applied for the enrichment of REE-bearing minerals in ore bed.

October 2017, 259 pages.

Keywords: Rare earth elements, allanite, design of experiment, flotation, leaching kinetics.

1. GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE); Periyodik Tablo'da kimyasal açıdan benzer özellikte olan ve lantanitler olarak da adlandırılan, atom numarası 57 olan lantanyumdan 71 olan lutesyuma kadar olan elementler ile tablodaki ayrı bir grubun birleşiminden oluşmaktadır. Lantanyum'un hemen üzerinde konumlanmış 21 atom numaralı skandiyum ve 39 atom numaralı itriyum da ticari olarak NTE olarak nitelendirilmektedir. 2011 yılında ABD Enerji Bakanlığı tarafından yayınlanan "Kritik Öneme Sahip Malzemeler Listesi"nde NTE'ni oluşturan bu 17 elementin beş tanesinin kısa ve orta vadede, geriye kalan 12 tanesi de orta ve uzun vadede kritik öneme sahip olduğu ifade edilmiştir.

Nadir toprak elementlerinin tamamı, çok geniş bir yelpazede kullanım amaçlarına hizmet etmelerini sağlayan benzersiz katalitik, kimyasal, elektriksel, metalurjik, nükleer, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler. Buna bağlı olarak NTE cam, seramik, parlatıcı, fosfor, alaşım, katalizör üretimi, mıknatıs ve daha birçok sektörde yüksek hassiyette ileri teknoloji ürünlerin üretiminde önemli rol oynamaktadırlar.

Dünya NTE madenciliği ve zenginleştirilmesinin tarihi, 19. yy sonlarında kuvars, rutil ve toryum (IV) oksit ile birlikte monazit kum sedimanlarının üretilmesi ile başlamıştır. 1950'lerde monazit kumları dünyanın ana NTE kaynağı konumunda olmuştur. 1960'lardan itibaren ise NTE florokarbonları içeren derin magmanın bir kristalizasyon ürünü olan basnazit karbonatit madenciliği dönemi başlamıştır. Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali bilinmekle birlikte günümüzde halen Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin yaklaşık %85'i bastnazit, monazit ve ksenotim, geriye kalanı da ikincil öneme sahip loparit ve iyon-absorbsiyon killeri gibi diğer NTE kaynaklarından gerçekleşmektedir.

Madencilik ile üretilen NTE cevherleri genellikle gravite ve flotasyon yöntemleri ile zenginleştirilmektedir. Daha sonra bunu kimyasal çözündürme (liç) aşamaları izlemekte, elde edilen çözeltiler çeşitli ayırma aşamalarından geçirilmektedir. Bu yüklü çözeltilerden metal kazanımı için basit ayırma yöntemleri kullanılarak karışık NTE klorit ve florit gibi ara ürünler elde edilebilmektedir. Kompleks metallerin zenginleştirilmesine benzer şekilde, ayrım ilk olarak alt gruplar halinde yapılmakta, daha sonra bağımsız elementler zenginleştirilerek elde edilmektedir. Bununla beraber NTE cevherleşmelerinin kompleks yapısı ve çoğunlukla bir

yataktaki NTE içeriklerinin tek bir minerale bağlı olmayışı yatağa özel bir proses tasarımını gerekli kılmaktadır.

NTE tüketiminin teknoloji çağının bir sonucu olarak giderek artma eğilimde olması ise NTE hammaddeleri üretimine olan talebi arttırmaktadır. NTE üretiminde %95'i aşan bir üretim payıyla lider ülke konumunda olan Çin Halk Cumhuriyeti aynı zamanda en büyük tüketici konumundadır. Bununla beraber son yıllarda dünya çapında birçok NTE projesi hayata geçirilmiş veya planlanma aşamasındadır.

Türkiye'de NTE rezervlerinin bulunması ve işletilebilmesi için çeşitli değerlendirmeler yapılmış olmakla birlikte halihazırda bir NTE üretimi mevcut değildir. Günümüzde Dünya'da NTE alanında yapılan çalışmaların birçoğu NTE zenginleştirme proseslerinin verimini arttırma konularına odaklanmakta, geçmişte ekonomik olarak işletilmesi mümkün olmayan kaynakların işletilebilme olasılığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca NTE üretimi sonucu doğabilecek potansiyel çevresel etkiler ve güvenlik riskleri açısından da, daha düşük seviyelerde radyoaktif elementler içeren alternatif NTE kaynakları üzerinde gerçekleştirilecek araştırma çalışmaları önemini arttırmaktadır.

NTE'nin kritik önemi açısından Türkiye'nin de mevcut rezervlerini geliştirme ve bu rezervlerin güncel metodlarla ekonomik olarak üretilmesini temin edecek prosesleri araştırma ve geliştirme konusunda çalışmalara öncelik verilmesinin gerekliliği ortadadır.

Bu çalışmanın temel amacı; Isparta – Çanaklı cevher yatağındaki NTE için farklı cevher zenginleştirme yöntemlerinin kullanılarak yeni bir zenginleştirme prosesi tasarımının geliştirilmesidir.

Karakterizasyon çalışmalarında gerçekleştirilen analizler ve incelemeler sonucunda cevher yatağının fiziksel özellikleri, kimyasal yapısı ve mineralojisi birbirleri ile ilişkili olarak ortaya konulmuştur. Yine karakterizasyon çalışmaları kapsamında yürütülen zenginleştirme testleri ile de zenginleştirmeye hedef içeriklerin temel cevher hazırlama işlem kademeleri ile zenginleştirilebilme olanakları incelenmiştir. Karakterizasyon deneylerinden elde edilen bulgular ışığında ise gravite ayırması, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri kullanılarak ön zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş, bu yöntemlerin, numuneden liç çalışmalarında kullanılmak üzere bir ön konsantre elde edilmesi için uygulanabilirliği ortaya konulmuştur. Nihai zenginleştirme prosesi kademesi olarak gerçekleştirilen kimyasal çözündürme

deneylerinde; numunedeki NTE taşıyan minerallerinin çözündürülmesinde farklı asitlerinin farklı koşullarda NTE çözünme verimleri üzerine etkileri incelenmiş olup; Isparta – Çanaklı yatağında bulunan NTE taşıyan minerallerin çözünme kinetikleri ortaya konulmuştur.

Bu bağlamda Türkiye'deki NTE yatakları arasında önemli bir konumda bulunan Isparta – Çanaklı yöresi yakınlarındaki 49 milyon ton görünür ve 494 milyon ton mümkün rezerve sahip NTE içeren cevherleşme için bir zenginleştirme prosesinin tasarlanması ve yatakta bulunan NTE taşıyan minerallerin zenginleştirme işlemleri için uygulanacak proseslere temel olacak mekanizmaların ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu sayede ise, hem yatağın güncel metodlarla ekonomik olarak üretilmesini temin edecek bir prosesin belirlenmesi, hem de alternatif NTE minerallerinin zenginleştirmeye esas olan özelliklerinin ortaya konulması noktasında konu ile ilgili literatüre katkı konulması hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Nadir toprak elementleri (NTE); atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lutesyum arasında yer alan 15 element ile birlikte atom numarası 21 olan skandiyum ve atom numarası 39 olan itriyumu içermektedir. Lantanidler serisi olarak da adlandırılan bu 15 element lantan, seryum, praseodimyum, neodimyum, prometyum, samaryum, europyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum, lutesyumdur. NTE litofil elementler (yer kabuğunda zenginleşen elementler) olup, tümü üç değerlikli (bazı çevrelerdeki Ce^{+4} ve Eu^{+2} haricinde) ve benzer iyonik yarıçapa sahip oldukları için değişmez biçimde doğal olarak bir arada meydana gelmektedirler. Bütün NTE'ler metal olup suda çözündüklerinde kuvvetli elektrolit özelliği olan tuzlar oluşturmaktadırlar. Bu elementlerin tamamı, çok geniş bir yelpazede kullanım amaçlarına hizmet etmelerini sağlayan benzersiz katalitik, kimyasal, elektriksel, metalurjik, nükleer, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler (Etibank, 1996; YMGV, 1999; Castor ve Hedrick, 2006; Naumov, 2008; Romero ve McCord, 2012).

NTE'ler Tablo 2.1'de görüldüğü gibi seryum grubu/hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve itriyum grubu/ağır nadir toprak elementleri (ağır) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Etibank, 1996).

Tablo 2. 1: Nadir toprak elementlerinin sınıflandırılması (Etibank, 1996).

	Atom No	NTE	Sembol	Oksit Formu
Seryum Grubu Hafif Nadir Toprak Elementleri	57	Lantan	La	La_2O_3
	58	Seryum	Ce	CeO_2
	59	Praseodmiyum	Pr	Pr_6O_{11}
	60	Neodimyum	Nd	Nd_2O_3
	61	Prometyum	Pm	yok
	62	Samaryum	Sm	Sm_2O_3
	63	Europyum	Eu	Eu_2O_3
	64	Gadolinyum	Gd	Gd_2O_3

Tablo 2. 1: Nadir toprak elementlerinin sınıflandırılması (Etibank, 1996)

	Atom No	NTE	Sembol	Oksit Formu
Itriyum Grubu Ağır Nadir Toprak Elementleri	39	İtriyum	Y	Y_2O_3
	65	Terbiyum	Tb	Tb_4O_7
	66	Disprosyum	Dy	Dy_2O_3
	67	Holmiyum	Ho	Ho_2O_3
	68	Erbiyum	Er	Er_2O_3
	69	Tulyum	Tm	Tm_2O_3
	70	İtterbiyum	Yb	Yb_2O_3
	71	Lutesyurn	Lu	Lu_2O_3
	21	Skandiyum	Sc	Sc_2O_{11}

HNTE grubu lantanyum, seryum, praseodimyum, neodimyum, prometyum ve samaryumdan oluşmaktadır. Bu elementler yerkabuğunda daha bol bulunmaktadır ve ANTE'lere göre nispeten daha az değerlidir, ancak yine de teknolojinin ilerlemesi için önem arz etmektedir. ANTE grubu ise öropyum, gadolinyum, terbiyum, disprosiyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum, lutesyum ve itriyumdan oluşmaktadır. İtriyum en hafif NTE olmasına rağmen genellikle kimyasal ve fiziksel açıdan benzer özelliklere sahip olduğu ağır NTE ile birlikte sınıflandırılmaktadır. Bu elementler, yerkabuğundaki işletilebilir konsantrasyonlu rezervlerinin az olmasından dolayı önemli ölçüde değerlidir (Romero ve McCord, 2012).

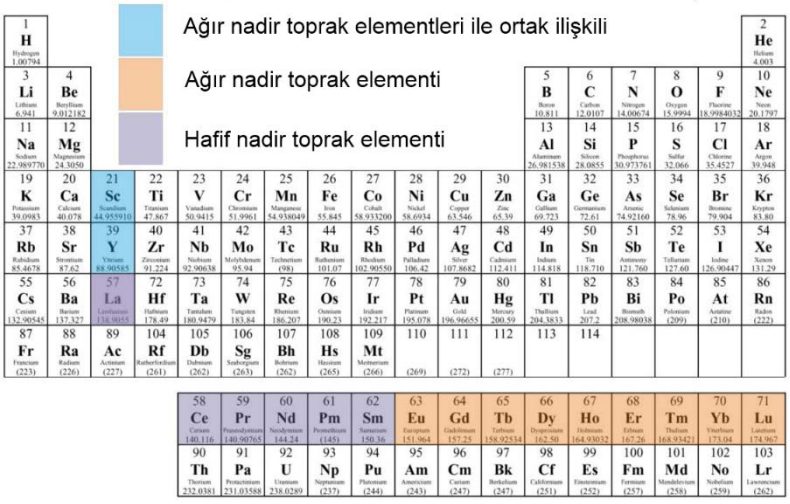
NTE'nin nadir olarak nitelendirilmelerinin nedeni bu elementlerin birçoğunun 18 ve 19. yy'da nadir minerallerden oksitler halinde elde edilmiş olmalarıdır. NTE tamamının tanımlanmaları ise 20. yy'da sonuçlanmıştır. En nadir NTE olan prometyum 1945 yılına kadar tanımlanmamış, lutesyum metali ise 1953 yılına kadar saf olarak elde edilememiştir (Emsley, 2001).

Lantanid grubundaki elementlerde atom numarasındaki artış valans elektronları sayısında bir değişime yol açmadığı, yani bir elementten diğerine geçişte dış elektron tabakası sabit yapıda kaldığı ve onun altındaki tabaka değiştiği için bu elementlerin hepsi periyodik tablonun farklı gösterimlerinde aynı hücrelerde yer almaktadırlar. Bu elementlerin özelliklerinin birbirlerine çok benzemesi dış elektron halkalarının aynı yapıda olmasıyla da izah edilebilmektedir. NTE'nin benzer iyonik çapa ve oksidasyon basamaklarına sahip olmaları, farklı kristal kafes yapılarında birbirleri arasında serbest olarak yer değiştirmelerine olanak sağlamaktadır. Bu yer değiştirebilme durumu yer kabuğunda geniş olarak dağılmalarına ve karakteristik olarak tek bir mineralde toplu NTE oluşumlarına sebebiyet vermektedir. NTE grubu içerisinde yer alan elementlerde gözlenen kimyasal ve fiziksel farklılıklar iyonik yarıçaplarındaki küçük

farklılıklar nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu ise NTE'nin segregasyon yoluyla hafif lantanidler veya ağır lantanidler + itriyum biçimde rezerv zenginleşmeleri ile sonuçlanmaktadır (Alp, 1964; Castor ve Hedrick, 2006).

NTE'ler devamlı değişen teknolojik dünya için paha biçilmez konuma gelmişlerdir. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Enerji Bakanlığı tarafından yayınlanan "Kritik Öneme Sahip Malzemeler Listesi"nde NTE'ni oluşturan bu 17 elementin beş tanesi kısa ve orta vadede öneme sahip olarak, geriye kalan 12 tanesi de orta ve uzun vadede kritik öneme sahip olarak yer almıştır. Bu metaller nadir olarak anılmakla birlikte bunun nedeni, bulunmalarının zor olmasından ileri gelmemektedir. Örneğin, seryumun yerkabuğundaki ortalama dağılımı, bakır ve çinkonunki kadardır. Bu yönden bakıldığında, NTE'lerin aslında nadir elementler olmadıkları söylenebilir. Bu elementlerin "nadir" olmasının nedeni NTE'lerin genelde madencilik işlemleri ile çıkarılması ekonomik olmayan çok düşük oranlarda bulunması ve oluştukları bölgelerde zenginleştirilmeleridir (Eti Maden, 2006; Romero ve McCord, 2012).

NTE'nin Periyodik Tablo'daki yerleri Şekil 2. 1'de verilmiştir.



Şekil 2. 1: Nadir toprak elemenlerinin periyodik tablodaki yeri (Suzimagala, 2011).

Prometyum dışındaki bütün NTE'ler, doğada bileşik halinde bulunmaktadırlar. Kararlı bir izotopu olmayan prometyuma doğada çok az rastlanmakta ve endüstriyel açıdan da büyük bir önemi bulunmamaktadır. Ayrıca, skandiyum dışında hiçbir NTE, bir mineralle tek başına bileşik yapmamaktadır. Ancak, bazı elementler mineral yapısında diğerlerine göre daha çok

veya az miktarda bulunabilmektedirler (Eti Maden, 2006). NTE'nin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonları Tablo 2. 2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2: Nadir toprak elementlerinin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonları (Castor ve Hedrick, 2006).

Element	Sembol	Atom Numarası	Üst Kabuk (ppm)	Kondrit (ppm)
İtriyum	Y	39	22	-
Lantanyum	La	57	30	0,34
Seryum	Ce	58	64	0,91
Praseodimyum	Pr	59	7,1	0,121
Neodimyum	Nd	60	26	0,64
Prometyum	Pm	61	-	-
Samaryum	Sm	62	4,5	0,195
Öropyum	Eu	63	0,88	0,073
Gadolinyum	Gd	64	3,8	0,26
Terbiyum	Tb	65	0,64	0,047
Disprosiyum	Dy	66	3,5	000
Holmiyum	Ho	67	0,01	0,078
Erbiyum	Er	68	2,3	0,001
Tulyum	Tm	69	0,33	0,032
İterbiyum	Yb	70	2,2	0,22
Lutesyum	Lu	71	0,32	0,034

Elektron dizilimleri, kendilerine has manyetik ve optik özellikler kazandırmaktadır. Ergime noktaları seri boyunca artmaktadır. Seryumun ergime derecesi 798^{o}C iken lutesyumun ergime noktası 1663oC'dir. Metal üretimindeki redüksiyon prosesinde ergime noktasının direkt etkileri vardır. Sc, Y, La, Yb ve Lu hariç tüm NTE'ler kuvvetli paramanyetik ve kuvvetli manyetik anizotropik karakteristiktedirler (Gupta ve Krishnamurthy, 2016).

2.1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Önemli Mineralleri

Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali olup bunların belli başlıcaları Tablo 2.3'te verilmektedir. Büyük iyonik yarıçap ve üç değerlikli oksidasyon durumundan dolayı, minerallerdeki NT iyonları, anyonlar (O^{-}, F^{-}, OH^{-}) tarafından 6-10 arasında büyük koordinasyon sayılarına (ks) sahiptirler. HNTE'ler 8-10 ks'nin daha büyük yerlerini işgal etme eğilimindedirler, bu nedenle karbonatlar ve fosfatlarda konsantre olurlar. Öte yandan, ANTE'ler ve Y, 6-8 ks konumunda ve oksitler ve fosfatların bir bölümünde bol miktarda bulunurlar. NTE içeren ticari mineraller; bastnasit (%75 NTE), ksenotim (%61 NTE) ve monazit'tir (%71 NTE). Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir. Bunlar dışında ikincil öneme sahip NTE kaynakları ise loparit [(Na, Ce, Ca)(Ti,

Nb)O_3] ve iyon-absorbsiyon killeridir (Etibank, 1996; Eti Maden, 2006; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Naumov, 2008). NTE'lerin bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerindeki dağılımları Tablo 2. 4'de verilmiştir.

Tablo 2. 3: NTE içeren başlıca mineraller (Etibank, 1996).

Mineral Adı	**Kimyasal Formülü**
Oksitler	
Serianit	CeO_2
Florürler	
Fluoserit	$(Ce,La)F_3$
Fluorit, serian (İtroserit)	CaF_2 + Ce alt grup
Fluorit, İtrian (İtrofluorit)	CaF_2 + Y alt grup
Karbonatlar	
Ancylit	$(Ce,La)_4(Sr,Ca)_3(CO_3)_7(OH)_4.3H_2O$
Bastnazit	$CeFCO_3$
Doverit	$CaY(CO_3)_2F$
Parisit	$2CeFCO_3.CaCO_3$
Synchysit	$CeFCO_3.CaCO_3$
Silikatlar	
Allanit	$(Ca,Ce,Th)_2(Al,Fe,Mg)_3Si_3O.(OH)$
Senosit	$Ca_2(CeY)_2Si_4O_{12}CO_3H_2O$
Serit	$(CeCa)_2Si(O.OH)_5$
Gadolinit	$Be_2FeY_2Si_2O_{10}$
Hottonit	$ThSiO_4$
Stilvellit	$(Ce,La,Ca)BSiO_5$
Thalenit	$Y_2Si_2O_7$
Thorit	$ThSiO_4$
Thortveitit	$(Sc_2Y)_2Si_2O_7$
Fosfatlar	
Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$
Brokit	$(Ca,Th,Ce)PO_4.H_2O$
Florensit	$Ce,Al_3(PO_4)_2(OH)_6$
Monazit	$(Ca,La,Th,Y)PO_4$
Rabdophanit	$(Ce,Y)PO_4.H_2O$
Weinschenkit	$YPO_4.2H_2O$
Ksenotim	YPO_4

Tablo 2. 3: NTE içeren başlıca mineraller (Etibank, 1996).

Mineral Adı	**Kimyasal Formülü**
Karışık Oksitler (Nb, Ta ve Ti İçeren)	
Brannerit	$(U,Ca,Fe,Th,Y)_3Ti_5O_{16}$
Uraninit	$(U,Th,Ce,Y,Pb)O_2$
Eşinit-Priorit Serisi	
Eşinit	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
Priorit	$(Y,Er,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
Öksenit-Polikras Serisi	
Öksenit	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
Polikras	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$
Fergusonit-Formanit Serisi	
Fergusonit	$(Y,Er,U,Th)(Nb,Ta,Ti)O_4$
Formanit	$(Y,Er,U,Th)(Ta,Nb)O_4$
Loparit	$(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)_2O_6$
Perovskit	$CaTiO_3$
Piroklor-Mikrolit Serisi	
Betatif	$(U,Ca)(Nb,Ta,Ti)_3O_9.nH2O$
Mikrolit	$(Na,Ca)_2(Ta_2O_6(OH,F))$
Piroklor	$(Na,Ca)_2(Nb_2O_6(OH,F))$
Samarskit	$(Y,Er,Ce,U,Fe,Th)(N,Ta)_2O$
İtrotantalit	$(Fe,Y,U,Ca)(Ta,Nb,Zr,Sn)O_4$

Tablo 2. 4: NTE'lerin bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerindeki dağılımları (Eti Maden, 2006).

Element	**(%)**		
	Bastnazit	**Monazit**	**Ksenotim**
La	Eser Miktarda	23	10,6
Ce		46	
Pr		5	
Nd		19	
Sm		3	1,2
Eu		0,01	0,01
Gd		1,7	3,6
Tb		0,16	1,0
Dy		0,5	7,5
Ho		0,09	2,0
Er		0,13	6,2
Tm		0,01	1,27
Yb		0,06	6,0
Lu		0,006	0,63
Y		2	60

2.1.2.1. Bastnazit [(Ce, La)CO_3]F

Bastnazit-(Ce), $Ce(CO_3)F$, NTE fluorokarbonat mineral grubunun bir üyesidir. Mountain Pass, California ve Bayan Obo, Çin gibi yataklardaki bol bulunuşu nedeniyle, bastnazit Dünya'da nadir toprak elementlerinin yarısından fazlasını tedarik eden ve en bol bulunan NTE cevher mineralidir (Mariano, 1993). Bastnazit mineralinin fiziksel ve bulunuş özellikleri Tablo 2. 5'te verilmiştir.

Tablo 2. 5: Bastnazit mineralinin özellikleri (Mineral Data, 2005; Webmin, 2017).

Klivaj Düzlemleri	{1011} Kusurlu, {0001} Ayırt edici değil
Renk	Sarı, Kırmızımsı kahverengi
Yoğunluk	4,95 - 5, Ortalama = 4,97
Saydamlık	Saydam – Yarı Saydam
Kırılma	Düzensiz – Düz yüzeyleri (klivajlar hariç) düzensiz bir şekilde kırılmaktadır
Habit	Masif - Granüler – Granit ve diğer volkanik kayaçlarda gözlenen yaygın dokular
Habit	Prizmatik – İnce Prizma Şeklinde Kristaller (örn. Turmalin)
Sertlik	4-5 - Fluorit-Apatit
Lüminesans	Fluoresan değildir
Parlaklık	Camsı - Yağımsı
Çizgi rengi	Beyaz

2.1.2.2. Monazit [(Ce,La,Nd veya Y, Th)PO_4]

Monazit, NTE ve toryumdan doğal olarak oluşan monoklinik bir fosfat mineralidir. Bu mineral yapısında sıklıkla itriyum, kalsiyum, demir ve silisyum bulunur. Monazit, Dünya'daki rezervde NTE taşıyan hakim mineraldir ve en başta seryum, lantanyum olmak üzere birçok NTE'nin ve toryumun birincil cevheri minerallerinden biridir (Oelkers ve Poitrasson, 2007). Yapısal grubu arsenat, fosfat ve silikattan oluşur ve ABO_4 genel formülüne sahiptir. Formülde A sitesi, NTE, Th, U, Ca, Bi ve diğer bazı elementlere, B sitesi ise As^{+5}, P^{+5} veya Si^{+4}'e karşılık gelir (Amaral ve Morais, 2010). Monazit mineralinin fiziksel ve bulunuş özellikleri Tablo 2. 6'da verilmiştir.

Tablo 2. 6: Monazit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017).

Klivaj	{001} Ayırt edici, {100} Ayırt edici değil
Renk	Kahve, Renksiz, Yeşilimsi, Gri beyaz, Sarı
Yoğunluk	4,8 – 5,5, Ortalama = 5,15
Saydamlık	Alt-saydam – Alt-yarı saydam
Kırılma	Konkoidal – Düzgün kavisli yüzeylerle karakterize olan, gevrek malzemelerde gelişen kırıklar (örn. kuvars)
Habit	Kristalin - İnce – Düzgün şekilli, ince boyutlu kristaller şeklinde oluşur
Habit	Yaygın ikizlenme- Kristalleri genellikle ikizlidir
Sertlik	5-5,5 - Apatit
Lüminesans	Fluoresan değildir
Parlaklık	Adamantine – Reçinemsi
Çizgi rengi	Grimsi beyaz
Bulunuşu	Granitlerde, siyenitler ve bunların pegmatitlerinde aksesuar mineraldir. Karbonatitlerde ve volkanoklastik kayaçlarda, çatlak damarlarında ve yüksek tenörlü metamorfik kayaçlarda; akarsu ve sahil kumlarında sıkça detritik olarak, nadiren de şeyl ve yoğun ayrışma zonlarında otojenik olarak bulunabilmektedir

2.1.2.3. Ksenotim (YPO_4)

Ksenotim, (NTE.PO_4) formülüne sahip, NTE olarak çoğunlukla Y, az miktarda da Er, Yb ve Lu içerebilen bir tetragonal nadir toprak ortofosfat mineralidir (Hikichi vd., 1998). Ksenotim, magmatik ortamlardan, sedimanter ve metamorfik ortamlara kadar birçok kaya türünde yaygın olarak bulunabilen bir aksesuvar mineralidir. Bazı alkali magmatik kayaçlarda, karbonatlarda

ve bazı hidrotermal maden yataklarında daha sık görülür (Chelgani vd., 2015). Ksenotim mineralinin fiziksel ve bulunuş özellikleri Tablo 2. 7'de verilmiştir.

Tablo 2. 7: Ksenotim mineralinin özellikleri (Webmin, 2017).

Klivaj	{100} Kusursuz
Renk	Sarımsı, Yeşilimsi, Kırmızımsı Kahverengi, Gri
Yoğunluk	4,4 – 5,1, Ortalama = 4,75
Saydamlık	Opak
Kırılma	Kıymıklı - Kesişen iyi klivaj veya ayrımların oluşturduğu ince, uzamış kırıklar (örn. hornblend)
Habit	Masif - Granüler – Granit vd. volkanik kayaçlarda gözlenen yaygın dokular
Habit	Prizmatik – İnce Prizma Şeklinde Kristaller (örn. turmalin)
Habit	Radyal - Bir merkezden açısal olarak kristallenmektedir.(örn. stibnit)
Sertlik	4-5 - Fluorite-Apatite
Lüminesans	Fluoresan değildir
Parlaklık	Camsı - yağımsı
Çizgi rengi	Beyaz

2.1.2.4. Allanit $(Ca,Ln)_2(Al, Fe)_3(SiO4)_3(OH)$

Allanit epidot mineral grubunda bulunan bir nadir toprak silikat mineralidir. Genel formülü $A_2M_3Si_3O_{12}[OH]$'dir. A sitesinde Ca^{2+} ve Sr^{2+} gibi katyonlar ve NTE'ler; M sitesinde ise Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{2+} veya Mg^{2+} yer almaktadır. Bununla birlikte, Th, U, Zr, P, Ba, Cr ve bazı diğer elementler de mineral içinde büyük miktarda mevcut olabilmektedir (AMR, 2011; Jordens vd., 2014).

Epidotlar yapısal olarak sorosilikat arasında yer almaktadır. Bu ise allanitte bulunan SiO_4 tetrahedral birimlerin ortak bir oksijen atomu ile bağlanmış iki tetrahedral birimde bulunduğuna işaret etmektedir. Bu tip bir tetrahedral bağlantı, birbirine bağlı tetrahedral birimlere paralel bir tercihli klivaj yönüne yol açmaktadır. Allanit önemli miktarlarda NTE içerebilmekte (%51 NTE'ye kadar) ve kayaç yapıcı, metamorfik, metasomatik ve sedimanter kayaçlarda bir aksesuvar faz olarak dünya çapında yaygın olarak bulunmaktadır. Örnek olarak allanit, Kanada'daki Thor Lake rezervinde tüm rezervdeki cevher minerallerinin %12,3'ünü temsil etmesiyle rezervdeki değerli nadir toprak minerallerinden biri konumundadır (Jordens vd., 2014). Allanit mineralinin fiziksel ve bulunuş özellikleri Tablo 2. 8'de verilmiştir.

Tablo 2. 8: Allanit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017).

Klivaj	{001} Kusurlu, {100} Kusurlu
Renk	Kahverengi, Kırmızımsı Kahve, Siyah
Yoğunluk	3,3 – 4,2, Ortalama = 3,75
Saydamlık	Saydam - Opak
Kırılma	Konkoidal – Konkoidal – Düzgün kavisli yüzeylerle karakterize olan, gevrek malzemelerde gelişen kırıklar (örn. kuvars).
Habit	Dissemine - Bir matriste dağılmı küçük ve ayrıt edici tanecikler şeklinde bulunur.
Habit	Masif - Granüler – Granit ve diğer volkanik kayaçlarda gözlenen yaygın douklar.
Sertlik	5,5 - Bıçak
Lüminesans	Fluoresan değildir.
Parlaklık	Parlak – Yağımsı.
Çizgi rengi	Grimsi kahve rengi

2.1.2.5. Çevkinit $(Ce,La,Ca,Th)_4(Fe,Mg)_2(Ti,Fe)_3Si_4O_{22}$

Bir NTE-Fe-Ti silikatı olan çevkinit, bazı peralkalin granitlerin, siyenitlerin, volkanik ve metsomatik kayaçların karakteristik bir aksesuvar mineralidir. Genel formülü $(CaCeTh)_4(FeMn)_2(TiFe)_3Si_4O_2$ şeklindedir. En az on farklı mineral çevkinit grubuna ait olarak tanımlanmaktadır. Çevkinit %35 kadar NTE içerebilmektedir. Bazı çevkinit kompozisyonlarının perrierite isminde bir dimorfu bulunmaktadır. Bu yüzden çevkinit mineralini sadece kimyasal verileri kullanarak tanımlamak zor olabilmektedir (Platt vd., 1987; AMR, 2011).

Bir nadir toprak-demir titanosilikatı olan çevkinit ilk kez Rose tarafından 1839 yılında Urallar'da tespit edilmiştir. Kimyasal açıdan çok benzer bir mineral olan perrierite ise ilk kez Bonatti ve Gottardi (1950) tarafından İtalya'da tanımlanmıştır. Her iki mineral de, pegmatitler, magmatik kayaçlar, volkanik küller başta olmak üzere çeşitli bölgelerde tespit edilmiştir. Jaffe vd. (1956) her iki mineral tanımının da tek ve aynı minerali adlandırmak için kullanıldığını savunmuş ancak daha sonraki çalışmalar bu minerallerin çok benzer ama yine de farklı yapılara ve formüllere sahip olduklarını göstermiştir. Bununla beraber bu minerallerde kapsamlı bir katyon eş yer değiştirmesinin olduğu ortaya konulmuş ve formülün çeşitli varyasyonları önerilmiştir (Segalstad ve Larsen, 1978). Çevkinit mineralinin fiziksel ve bulunuş özellikleri Tablo 2. 9'da verilmiştir.

Tablo 2. 9: Çevkinit mineralinin özellikleri (Webmin, 2017).

Klivaj	Yok
Renk	Kahverengimsi Siyah, Koyu Kırmızı
Yoğunluk	4,5
Saydamlık	Yarı saydam – Alt-yarı saydam - Opak
Kırılma	Gevrek - Konkoidal – Çok gevrek çatlaklar sonucu küçük konkoidal parça oluşumu
Habit	İğnemsi
Habit	Yaygın ikizlenme- Kristalleri genellikle ikizlidir
Sertlik	5-5,5 - Apatit
Lüminesans	Fluoresan değildir
Parlaklık	Adamantine – Reçinemsi
Çizgi rengi	Grimsi beyaz
Bulunuşu	Granitlerde, siyenitler ve bunların pegmatitlerinde aksesuar mineraldir. Karbonatitlerde ve volkanoklastik kayaçlarda, çatlak damarlarında ve yüksek tenörlü metamorfik kayaçlarda; akarsu ve sahil kumlarında sıkça detritik olarak, nadiren de şeyl ve yoğun ayrışma zonlarında otojenik olarak bulunabilmektedir

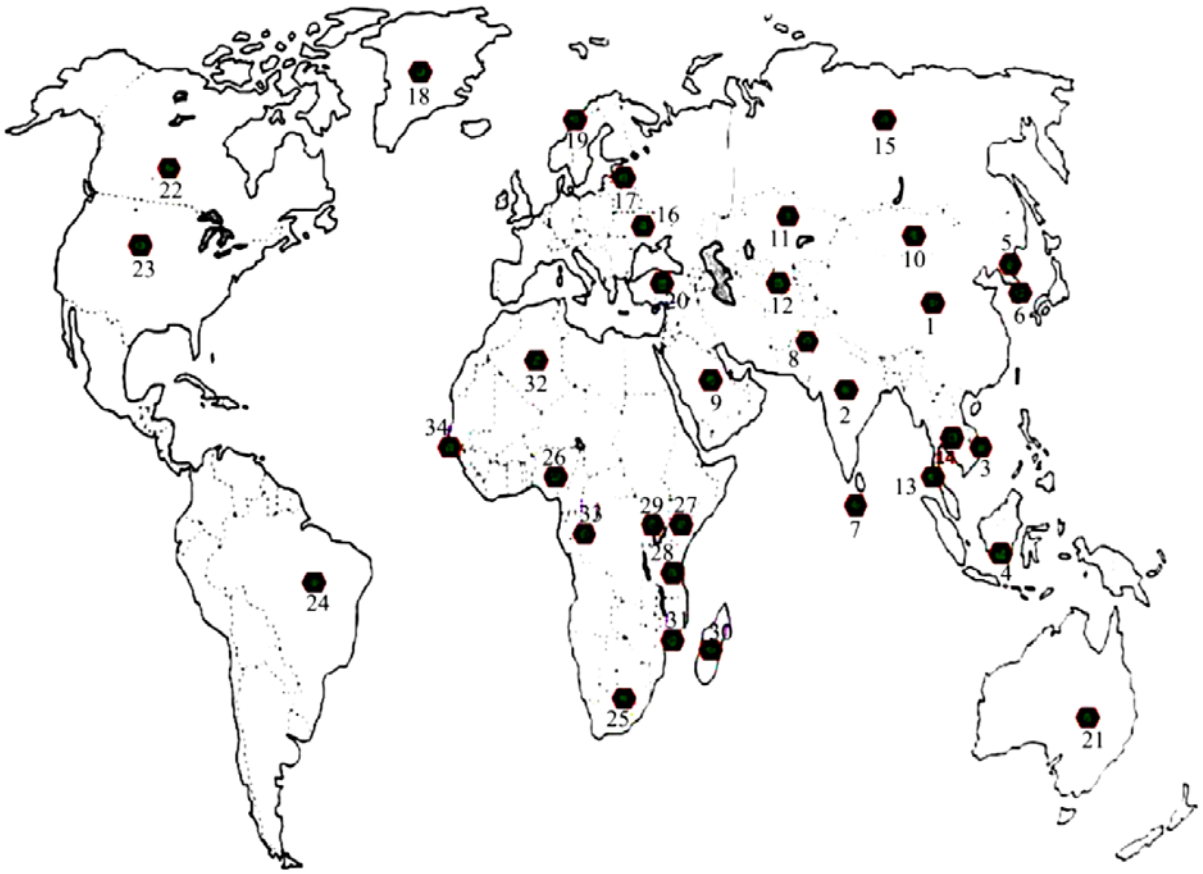
2.1.3. Dünya NTE Rezervleri ve Üretimi

Dünya'da bilinen NTE rezervleri 100 milyon ton civarında olup bastnazit rezervlerinin en fazla bulunduğu ülkeler Çin ve ABD, monazit rezervlerinin en fazla bulunduğu ülkeler Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, ABD, Brezilya ve Çin'dir. Ksenotimin en fazla bulunduğu ülkeler ise Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'dir. Diğer NTE kaynakları, uranyum ve apatit madenciliğinin ve proseslerinin atıkları olmaktadır. Bu kaynaklardan yapılan üretimlerle ilgili proseslerde Y, Sc ve diğer bazı NTE'ler yan ürün olarak elde edilmektedir Ayrıca boksitten alümina üretimi sırasında üretilen kırmızı çamur da Sc kaynağı olarak öneme sahiptir. Bununla beraber yan ürünlerden NTE üretimi toplam NTE üretiminin çok az bir kısmını oluşturmaktadır (Etibank, 1996).

NTE madenciliği ve zenginleştirilmesinin tarihi, 19. yy sonlarında kum sedimanlarından monazit ayrıca kuvars, rutil ve toryum (IV) oksit üretilmesi ile başlamıştır. Kuzey ve Güney Karolina'daki monazit plaserleri 1887'den 1911'e ve daha küçük bir ölçekte 1915'ten 1917'ye kadar ticari olarak üretilmiştir. Bununla beraber, 1905 yılında Brezilya'da ve 1909 yılında ise Hindistan'da monazit rezervleri bulunmuştur ve üretilmeye başlanmıştır. NTE endüstrisinin bu erken döneminde, Avustralya, Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sri Lanka ve Tayland'daki yüz binlerce ton monazit rezervi öne çıkmıştır. 1950'lerde monazit kumları dünyanın ana NTE kaynağı konumda olmuştur (Mertie, 1953; Naumov, 2008).

1960'larda NTE florokarbonları içeren derin magmanın bir kristalizasyon ürünü olan basnazit karbonatit madenciliği dönemi başlamıştır. Bununla beraber Mountain Pass (Kaliforniya, ABD) ve Bayan Obo (Çin) olmak üzere iki büyük karbonatit rezervi gündeme gelmiştir. 1949'da

keşfedilen Mountain Pass yakınlarındaki nadir toprak mineralleri içeren karbonatit rezervi 1954 yılında NTE üretimine başlanmış ve rezerv 1960'lardan 1990'ların ortalarına kadar dünyanın en büyük HNTE olmuştur (Olson vd., 1954; Castor, 2008; Naumov, 2008). Dünya'daki belli başlı NTE rezervlerinin harita üzerinde gösterimi Şekil 2.2'de verilmektedir.



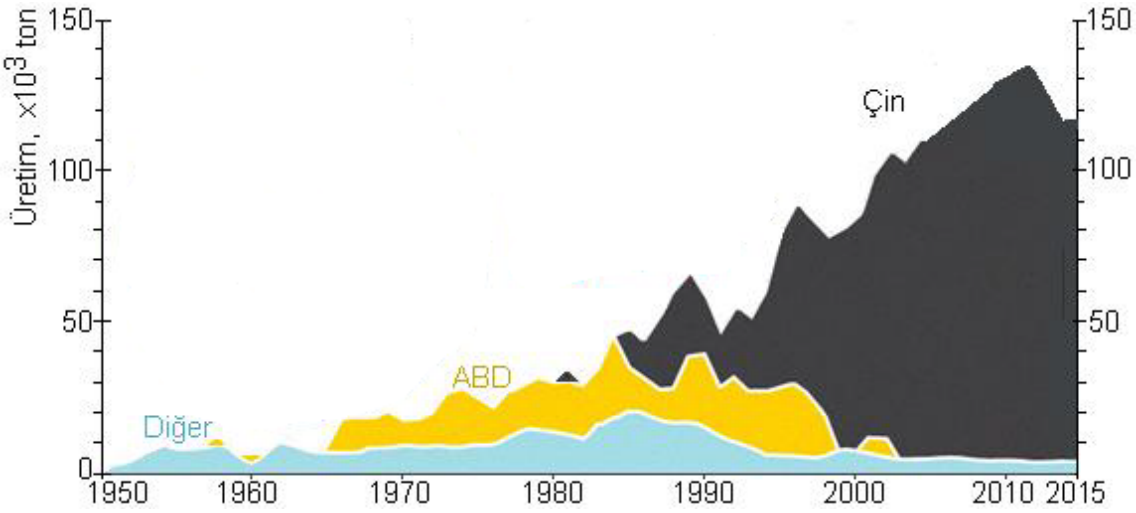
Şekil 2. 2: Dünya NTE rezervleri (Zhanheng, 2011).

Birleşik Devletler Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS) verilerine göre dünyanın önemli NTE üretici ülkelerinin 2010-2015 yılları arasındaki NTE üretimleri ve bu ülkelerin mevcut rezervleri Tablo 2. 10'da verilmektedir.

Tablo 2. 10: 2010-2015 Dünya NTE üretimi ve rezervleri (USGS, 2016).

Ülke	Üretim (ton)						Rezervler (ton)
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
ABD	-	-	800	5.500	5.400	4.100	1.800.000
Avustralya	-	2.200	3.200	2.000	8.000	10.000	3.200.000
Brezilya	550	250	140	330	-	-	22.000.000
Çin	130.000	105.000	100.000	95.000	105.000	105.000	55.000.000
Rusya	-	-	2.400	2.500	2.500	2.500	19.000.000
Hindistan	2.800	2.800	2.900	2.900	-	-	3.100.000
Malezya	30	280	100	180	240	200	30.000
Tayland	-	-	-	800	2.100	2.000	-
Vietnam	-	-	220	220	-	-	-
Diğer	-	-	-	-	-	-	41.000.000
Toplam	133.000	110.000	110.000	110.000	123.000	124.000	130.000.000

Ülke bazında NTE üretiminin yıllara göre değişimi Şekil 2. 3'de verilmektedir.



Şekil 2. 3: Ülke bazında NTE üretiminin yıllara göre değişimi (Yıldız, 2016).

2.1.3.1 Çin Halk Cumhuriyeti Üretim ve Rezervleri

Günümüzde Çin dünya NTE üretiminde lider ülke konumundadır. 2014-2015 yıllarında üretimi 105.000 ton olmuştur, başka bir deyişle dünya NTE üretiminin %84'ünden fazlasını tek başına gerçekleştirmiştir (USGS, 2016). Çin Dünya toplam NTE rezervinin yalaşık olarak %40'ına sahiptir. Çin'deki NTE endüstrisinin gelişimi, Dr. Ding Daoheng'in Çin, İsveç ve Almanya'dan bir grup araştırmacı ortaklığında kuzeydoğu Çin'de yürütülen bir arazi çalışması sırasında Bayan Obo demir cevherleşmesini bulması ile başlamıştır (Wu vd., 1995). Çin'in NTE rezervleri ağırlıklı olarak karışık bastnazit ve monazit (Çin'in toplam rezervinin %83,7'sini teşkil eden Bayan Obo, İç Moğolistan), bastnazit (%10,6 ile Sichuan ve Shandong eyaletleri)

ve iyon adsorbsiyon killeri (%2,9, güney Çin'in yedi farklı bölgesi) şeklinde bulunmaktadır. (Yang vd., 2013).

2.1.3.2. Hindistan Üretim ve Rezervleri

Hindistan esasen monazitten elde edilen itriyum sayesinde dünya üretici ülkeleri arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Indian Rare Earth Ltd Aluva'da itriyum oksit üretmekte; Kerala Minerals & Metals Ltd ise Kerala, Taminland ve Orissa eyaletlerinde ağır mineral kumlarından monazit konsantresi elde etmektedir (Naumov, 2008).

2.1.3.3. ABD Üretim ve Rezervleri

USGS raporlarına göre ABD'de 17 bölgede NTE cevherleşmesi bulunmaktadır. Bununla beraber, bu rezervlere ait verilerin birçoğu, cevherleşmenin yüzeyinde az sayıdaki numuneden ve derin mineralizasyonun ne kadar genişlediğine ilişkin varsayımlardan elde edilmiştir. ABD'deki bu rezervler arasında sınıflandırılmış olan iki önemli rezerv, Kaliforniya eyaletinde bulunan Mountain Pass ve Wyoming eyaletinde bulunan Bear Lodge rezervlerdir. Mountain Pass rezervi ABD'de bilinen en büyük NTE kaynağı olarak kabul edilmektedir. Mevcut rezervlerin, ortalama %8,9 nadir toprak oksit (NTO) tenörü ile 22 milyon tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bölgede NTE mineral kaynaklarının çoğunluğunu barındıran büyük bir karbonatit gövdesi vardır ve cevher yaklaşık %10-15 oranında bastnazit içermektedir (Long vd., 2012).

Wyoming'in Crook idari bölgesi, Sundance'in yaklaşık 8 km kuzeybatısındaki Güney Bear Lodge Dağları'nda dissemine ve damar tipi NTE-Th yatakları bulunmaktadır. Bear Lodge rezervlerinde hava koşullarının derinliğine bağlı olarak, okside, geçiş ve okside olmamış olmak üzere üç mineralojik bölge tanımlamıştır. 2010 yılı itibarıyla, oksit bölgesinin, %4,3 NTO tenörlü 4,5 milyon tonluk bir rezerve sahip olduğu tahmin edilmektedir (Long vd., 2012).

2.1.3.4. Rusya Üretim ve Rezervleri

Ülkedeki 14 rezerv NTE kaynağı olarak sayılmaktadır. Bunların %60,2'si Kola yarımadasındaki apatit-nefelin cevherleşmelerinde bulunmakta ancak bunların işlenmesi sırasında NTE üretilmemektedir. Diğer bir önemli kaynak ise tüm Rusya kaynaklarının

%14,2'sini oluşturan ve yaklaşık %1 NTO, %0,24 niobyum pentaoksit ve %0,018 tantalyum pentaoksit içeren Lovozerskoe rezervindeki loparit cevherleridir (Naumov, 2008).

Ülkedeki diğer önemli yataklar ise Kii, Tomtor ve Chuktukon yataklarıdır. Bu yatakların tamamı Orta ve Doğu Sibirya bölgelerinde bulunmaktadır. Kii yatağı Sibirya'nın orta kesimindeki Krasnoyarsk bölgesinde bulunmaktadır. Bastnazit, parizit ve monazit olmak üzere üç ana NTE cevher minerali içermektedir. Yatağın ortalama NTE içeriği ise %2 civarındadır. Cevherin yüksek radyoaktivitesi yatağın ana dezavantajıdır. Rusya'daki niyobiyumsuz NTE cevher kaynaklarının %80'inden fazlası, Tomtor ve Chuktukon yataklarında yoğunlaşmaktadır. Aşınmış karbonatit kabukları, Tomtor ve Chuktukon çökellerindeki NTE cevherlerinin temelini oluşturmaktadır. Bu tür rezervler, mineral çeşitliliği dolayısıyla verimsiz olan cevher türünün yüksek yayılım göstermesi açısından birbirlerine benzemektedirler (Kuzmin vd., 2012).

2.1.3.5. Avustralya Üretim ve Rezervleri

Avustralya 1990'ların ortalarına kadar, Avrupa'ya ihraç etmek amacıyla önemli miktarda monazit üretimi gerçekleştirmiştir. Geçmişte Dünya'nın en büyük monazit üreticisi olan Avustralya, üretiminin neredeyse tamamını Batı Avustralya, Yeni Güney Galler ve Queensland'deki plaj kumu rezervlerinden gerçekleştirmiştir. Geçtiğimiz yüzyılın ikinci yarısı boyunca, Avustralya genelinde çeşitli sert-kaya ortamlarında bir dizi küçük NTE rezervi bulunmuştur. Bu tür oluşumlara örnek olarak, Queensland'daki Mary Kathleen ve Güney Avustralya, Radium Hill'deki uranyum yatakları ve Avustralya genelindeki bazı kassiterit ve volframit yataklarındaki skandiyum içerikleri verilebilmektedir. Karbonatit (Mount Weld) ve trakit (Toongi) sokulumları ve apatit taşıyan damarlar (Nolans Bore) ile ilişkili daha büyük rezervler NTE aramaları açısında son yıllarda önemli bir ilgi yaratmıştır. Mount Weld rezervi, %13,8 NTE'ye kadar olan yüksek tenörü ile dünyanın en zengin NTE yataklarından biridir. 2012 yılı itibarı ile Lynas firması, rezervdeki ana yatak için ölçülen, gösterilen ve tahmini NTE rezervlerinin, Y_2O_3 de dahil olmak üzere %9,8 NTO tenörlü toplam 14,95 milyon ton seviyesinde olduğunu bildirmiştir (Jaireth vd., 2014).

2.1.3.6. Türkiye Üretim ve Rezervleri

Ülkemizde bilinen en önemli NTE yatağı Kızılcaören Eskişehir bastnazit-fluorit-barit yatağıdır. Kompleks cevher sahası, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinin 20 km kuzeybatısında Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasında olup, 15 km^2'lik alanı kapsamaktadır. Saha, Ankara-Eskişehir

karayoluna 35 km, demir yoluna ise 12 km mesafededir. Bölgenin temelini paleozoyik yaşlı metamorfikler oluşturmaktadır. Bunların üzerine tektonik olarak fillit, metakumtaşı, metaspilit ve metadiyabazdan oluşan Kızılcaören formasyonu gelmektedir. Kızılcaören formasyonunda, bindirmenin oluşturduğu çatlaklara hidrotermal koşullarda yerleşen cevher, daha sonra termal suların etkisi ile sahanın bazı kesimlerinde yüzeydeki tüfler içerisine taşınarak zenginleşmiştir. Cevher, çok çeşitli mineral içermesi nedeniyle kompleks cevher olarak adlandırılmaktadır (DPT, 2001; Eti Maden, 2006).

MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılmış olan rezerv tespit çalışmaları sonucunda Eskişehir-Beylikova bölgesinde yedi farklı sektör tespit edilmiştir. Toplam 30 milyon ton rezerv içeren cevher yatağı, florit, barit, bastnazit ve bunlarla birlikte toryum ihtiva etmektedir (DPT, 2001; Eti Maden, 2006). Eskişehir kompleks cevher rezervleri Tablo 2. 11'de verilmiştir.

Tablo 2. 11: Eskişehir kompleks cevher rezervleri (Eti Maden, 2006).

Bölge	**Yoğunluk (gr/cm^3)**	**Rezerv (ton)**	**CaF_2 (%)**	**$BaSO_4$ (%)**	**NTO (Ce/La/Nd)**
Küçük Höyüklü Tepe	3,68	13.973.640	41,75	35,37	3,27
Deve Bağırtan Tepe	3,64	6.554.351	39,23	28,92	3,67
Canavar İni Sırtı	3,72	4.929.543	27,75	25,92	2,65
Koca Deve Bağırtan Tepe	3,16	2.527.620	28,49	20,63	2,55
Köyyeri Tepe	4,00	946.496	35,97	30,77	2,06
Yaylabaşı Tepe	3,47	736.937	41,7	34,28	4,46
Koca Yayla Tepe	3,86	689.681	32,65	35,15	1,25
Toplam	3,64	30.358.268	37,44	31,04	3,14

Ayrıca, Isparta yakınlarında ince taneli ve hali hazırda neredeyse tamamen serbestleşmiş, cevher minerallerinin sıkışmamış ayrışmış piroklastik tüfler içerisinde yataklandığı eşsiz yeni bir tipte çok mineralli NTE rezervi tanımlanmıştır. Rezervde, ortalama 398 ppm Zr, %0,48 Ti, 725 ppm NTE ve %0,75 manyetit içerikli toplam 49 milyon ton cevherleşme tespit edilmiştir. NTE kaynağı mineraller allanit, çevkinit ve sfen olduğu belirtilmiştir. NTE'lere ek olarak manyetit, zirkon, titanyum, skandiyum, niobyum, uranyum ve toryum diğer potansiyel yan ürünlerdir. Sahadaki cevherleşmeye yüzeyden ulaşılabilmektedir ve sıkışmamış yapısı sayesinde düşük maliyetli madencilik yöntemlerine yatkındır (AMR-1, 2011). Sahanın yer bulduru haritası Şekil 2. 4'de, bölgedeki tespit edilmiş ve potansiyel rezervler ise Tablo 2. 12'de verilmiştir.



Şekil 2. 4: Isparta NTE cevherleşmesinin yerbulduru haritası (AMR-1, 2011)

Tablo 2. 12: Isparta NTE rezervleri (AMR-2, 2011).

Bölge	Rezerv (Milyon Ton)	NTO (%)	NTO (ton)
Çanaklı I	49	0,085	41.650
Çanaklı IIA	210	0,08	168.000
Çanaklı II	740	0,08	620.000
Çobanisa	324	0,09	290.000
Kuyubaşı	48	0,07	33.600
Kuzca	88	0,07	61.600
Kurucaova	73	0,07	51.100
Toplam	1.532		1.237.950

Sivrihisar-Kızılcaören ve Isparta-Çanaklı yataklarının potasik ve kuvvetli alkali bir volkanizma (trakitik ve fonolitik) ile ilişkili olması, Türkiye'de de alkali magmatizma içeren bölgelerin NTE potansiyeli açısından araştırılmasını gerekli kılmaktadır. Bu veriler temel alındığında, Türkiye'nin NTE potansiyelini belirlemek ve dolayısıyla gelecekte ihtiyacı olacak NTE cevherini kendi kaynaklarından elde etmesi amacıyla Türkiye'de alkali magmatizmanın (volkanik-plütonik) yoğun olarak gözlendiği bölgelerin NTE cevherleşmesi açısından detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir (MTA, 2012).

2.1.4. NTE Rezervlerinin Jeolojisi

2.1.4.1. Demir İçeren NTE Rezervleri

Dünya'nın bilinen en büyük NTE yatakları demir içeren NTE yataklarıdır. Bu yatakların bir örneği olan Bayan Obo, Çin NTE yatağı Dünya'daki en önemli NTE kaynağıdır (Haxel vd., 2002).

Toplam rezerv, en az 1,5 milyar ton demir (ortalama tenör %35), en az 48 milyon ton NTO (ortalama tenör %6) ve yaklaşık 1 milyon ton niyobyum (ortalama tenör %0,13) olarak bildirilmiştir. NTE'ler genellikle monazit ve bastnazitte bulunmaktadır, ancak en az 20 farklı NTE içeren mineral de tespit edilmiştir (Drew vd., 1990; Zhongxin, 1992).

Missouri, ABD'de bulunan Pea Ridge demir rezervi, monazit ve ksenotim içeren ortalama %12 NTE içeriğine sahip yüksek tenörlü bir NTE cevherleşmesini içermektedir. Kiruna, İsveç'te sırasıyla ortalama %0,7 ve %0,5 NTO içeren önemi manyetit ve hematit rezervleri bulunmaktadır (Frietsch ve Perdahl, 1995; Long vd., 2012).

Güney Avustralya'da bulunan masif Orta Proterozoyik Olympic Dam bakır-uranyum-gümüş-altın rezervi de, cevherin büyük bölümünü kuvars, serisit, barit, sülfitler ve NTE mineralleri ile birlikte %40-%90 arası hematit içeren breş oluşturduğu için bu tip rezervler arasında gösterilebilmektedir (Jaireth vd., 2014).

2.1.4.2. Karbonatit Rezervleri

Karbonatitler %50'den daha fazla karbonat mineralinden oluşan, genellikle alkalin felsik magmalarla ilişkili ve tartışmalı kökenlere sahip olan magmatik kayaçlardır. Primer karbonatitler esas olarak kalsitik (sövit) ve/veya dolomitik (rauhaugit) kayaç tiplerinden oluşur. Karbonat bakımından zengin eriyikler, bunlara eşlik eden silikat eriyiklerinden veya katı maddelerden uyuşmayan elementleri (NTE, zirkonyum, niyobyum, fosfor gibi) çıkararak bu elementleri karbonat magmadan nadir element kümüllerinin çökelmesi için konsantre hale getirmektedirler (Mungall, 2007).

Dünya'daki çoğu karbonatit sokulumu NTE açısından zenginleşmiştir. Literatürde 100'den fazla NTE mineralleri içeren karbonatit oluşumu olduğu ortaya konulmuştur (Orris ve Grauch, 2002).

NTE içeren karbonatit oluşumları baskın olmalarına rağmen NTE üretimi sadece bir tanesinden, Kaliforniya, ABD'deki Mountain Pass rezervinden yapılagelmiştir. Yatakta %8,9 NTO tenörlü 20 milyon ton'dan fazla cevher rezervi bulunmaktadır. Cevher tipik olarak %10-15 bastnazit, %65 kalsit veya dolomit ve %20-25 barit içermektedir. Bastnazit NTE için işlenen tek mineral olmakla beraber yatakta 9 farklı NTE minerali oluşumu daha bulunmaktadır (Castor ve Hedrick, 2006).

Powderhorn Yöresi, Kolorado, ABD'deki büyük Kambriyen yaşlı Iron Hill karbonatit rezervi %0,5 civarında NTE tenörüne sahip muhtemel bir NTE kaynağı olarak göz önünde bulundurulmuştur. Wet Dağları yakınındaki dayklar ise yaklaşık %1,7 NTO tenörüne sahip küçük bir rezerv konumundadır (Armbrustmacher, 1979; Armbrustmacher, 1980).

Kanada'nın doğusundaki karbonatit kompleksleri de NTE cevherleşmeleri içermektedirler. Quebec'deki Geç Protozeroyik yaşlı St-Honore kompleksinde %4,5 HNTE içeriğine sahip bastnazit ve monazit zonları tanımlanmıştır (Castor, 2008).

Araxá, Minas Gerais, Brezilya'da bulunan Barriero kompleksinde 450 milyon ton'luk bir rezerve sahip yaklaşık %2,5 Nb2O5 içeren ve %4,4 NTO tenörlü niobium cevheri mevcuttur (Castor ve Hedrick, 2006).

Kangankunde Karbonatit Kompleksi Malawi'de bulunan en büyük ve aynı zamanda NTE zenginliği açısından kayda değer karbonatit oluşumlarından biridir. NTE mineralleri komplekstekі kayaçların yaklaşık %5 ila %10'unu oluşturmaktadır. Kangankunde karbonatit dayklarının çoğunluğu boyunca parlak yeşil monazit mineralizasyonları yoğun olarak gözlenmektedir. Rezevde karbonatitlere ek olarak kuvarslar içerisinde de NTE mineralizasyonları bulunmaktadır. Kompleksin bir başka dikkat çekici özelliği ise NTE taşıyan minerallerin toryum içeriklerinin oldukça düşük olmasıdır (Wall ve Mariano, 1995).

Doğu ve Güney Afrika'da, Malawi kompleksi dışında bastnazit içeren karbonatit oluşumlarına Wigu Tepesi ile Tanzanya'da, Karonge, Burundi ve Wasakiile Kenya'da da rastlanmıştır. Bu oluşumlar haricinde kuzeydoğuda, Zambiya'da Nkombwa Tepesi karbonatiti de önemli bir bastnazit içeren karbonatit oluşumudur. Oluşum ortalama olarak yaklaşık %28 NTO içermektedir. Nadir toprak elementleri arasından, yüksek oranda Ce, La, Nd, Pr ve düşük oranda Sm, Eu, Gd ile HNTE'ler baskın olmakla birlikte ANTE'ler ihmal edilebilecek kadar düşük oranlarda bulunmaktadır (Zambezi vd., 1997).

Kızılcaören, Türkiye'de 30 m kalınlığında ve yaklaşık %5 NTE içeriğine sahip silt şeklinde basnazit-fluorit-barit kayaç lensleri bölgedeki karbonatitlerle ilişkilendirilmiştir. Karbonatitler Tersiyer yaşlı fonolit ve trakitlerle birlikte alkalin piroklastik kayaç sokulumları ile ilişkilendirilen dayklar içerisinde oluşmuşlardır (Stumpfl ve Kirikoglu, 1985; Gültekin vd., 2005).

2.1.4.3. Lateritik Rezervler

Lateritik rezervler yüksek NTE içeriğine sahip büyük kaynaklar içerebilmektedirler. Son yıllarda Çin'in güneyindeki yüzey kil rezervlerinden giderek artan miktarlarda NTE üretimi yapılmaktadır (Castor ve Hedrick, 2006). NTE içeren iyonik absorbsiyon killeri olarak nitelendirilen bu cevherler Jiangxi bölgesinde bulunan Longnan ve Xunwu olmak üzere iki sahadan gelmektedir (Yang vd., 2013). Cevher kütlesi, 3 ila 10 m kalınlıkta ve halloysit, kaolinit ile kalıntı miktarda kuvars ve feldspattan ibaret tamamen ayrışmış bir bölgede oluşmuş olup, kütlenin NTO tenörünün %0,05 ila %0,2 arasında olduğu bildirilmektedir (Wu vd., 1995).

Batı Avustralya'nın güneyindeki Mount Weld NTE rezervi büyük bir karbonatit üzerindeki lateritik şapka içerisinde bulunmaktadır. Laterit genel olarak ANTE ve itriyumca bölgesel olarak zenginleşmiştir. Yayınlanan rezerv bilgileri %11,2 NTO + Y_2O_3 tenörlü 15,4 milyon ton ve %18 NTO tenörlü 2,3 milyon ton cevherleşme olduğunu göstermektedir (Castor ve Hedrick, 2006).

Brezilya'daki Araxa karbonatit kompleksi, esas olarak gorseyiksit ve goyazit fosfat mineralleri içerisinde olmak üzere %13,5 NTO tenörlü 800.000 ton süperjen zenginleşmiş laterit içermektedir. Brezilya'daki bazı diğer fosfatik lateritler ise Catalão I kompleksi ve Maicuru kompleksidir (Castor ve Hedrick, 2006).

NTE açısından zengin lateritler Afrika'da 17 adet sahada bulunmaktadır. Bunlar arasında en kapsamlı olarak incelenmiş rezerv ise Mrima Hill, Kenya'da karbonatitler üzerinde bulunan %0,66 Nb_2O_5 ve %3,85 NTO tenörlü 48,7 milyon ton cevherleşme içeren monazitce zengin laterit oluşumudur (Orris ve Grauch, 2002; Mackay ve Simandl, 2014).

2.1.3.4. Plaser Rezervler

Önemli miktarlarda NTE mineralleri içeren birçok plaser birikimi granitik kayaçlar ve yüksek dereceli metamorfik kayaçlardan türemiş Tersiyer veya Kuvaterner yaşlı rezervler olmakla beraber Prekambriyen yaşa kadar olan paleoplaser rezervleri de NTE kaynağı olabilmektedir. Literatürde 300'den fazla NTE içeren plaser rezevinin varlığını bildirilmiştir (Orris ve Grauch, 2002)

Avustralya'da Yeni Güney Galler, Victoria ve Güney Avustralya'daki Murray Havzasında, Batı Avustralya'daki Perth Havzasının kuzey kesimindeki Eneabba ve Cooljarloo fosil hatları boyunca ve Yoganup ve Happy Valley boyunca uzanan güney Perth Havzasında da monazit içeren ağır mineral plaser rezervleri bulunmaktadır. Eneabba'daki orijinal kaynak, yaklaşık %0,5 monazit içeriğine sahip 25 ila 30 milyon ton ağır mineral rezervine sahiptir (Jaireth vd., 2014).

Avustralya'ya ek olarak, Brezilya, Hindistan, Malezya, Tayland, Çin, Tayvan, Yeni Zelanda, Sri Lanka, Endonezya, Zahire, Kore ve ABD'de bulunan sahil yataklarında da monazit yan ürün olarak çıkarılmaktadır (Castor ve Hedrick, 2006).

2.1.4.5. Peralkalin Volkanik Ağır NTE Rezervleri

Tipik olarak siyenit veya granit bileşimi olan birçok alkali magmatik kayaç diğer magmatik kayaç türlerine göre daha yüksek konsantrasyonlarda NTE içeriğine sahiptir. Dünya'daki bazı alkali magmatik kayaçlar potansiyel ekonomik NTE rezervleridir ve bu rezervlerde NTE, Zr, Be, Nb, Ta ve diğer elementler, ayırma ve işleme tabi tutulmaları zor olabilecek, alkali magmatik kaya içerisinde yayılmış olan aksesuar minerallerinin bünyelerinde bulunur (McLemore, 2015).

1970'lerden beri, Sovyetler Birliği'nin, niyobiyum (%80'e kadar), tantal (%50'ye kadar) ve nadir toprak metalleri (%75'e kadar) talebi bir peralkalin NTE yatağı olan Lovozero rezervindeki cevherlerden üretilen loparit konsantresi ile karşılanmıştır. Günümüzde, Lovozero loparit cevher yatakları, Rusya'da geniş rezervlere sahip olan birkaç oluşumdan birisidir. Lozorevo lopartinin ortalama içeriği %38-40 TiO_2, %30-32 Ln_2O_3, %7-8 Nb_2O_5, %0,6-0,65 Ta_2O_5 şeklindedir (Nikolaev vd., 2008).

Loparitin ekonomik konsantrasyonları büyük ölçüde nefelin siyenit ile foidolit arasındaki sınırlara, mineralize ijolit veya malignit oluşumuyla sınırlandırılmıştır. Loparitce zenginleştirilmiş kayaçlar yaklaşık olarak 20 nispeten ince (0,1-0,5 m) fakat geniş yayılım gösteren katmanlı kompleksin beş üst serisi ile ilişkili katmanlar olarak bulunmaktadır (Pakhomovsky vd., 2014).

1980'ler boyunca, peralkalen siyenitik ve granitik kayaçlarla ilişkili, zirkonyum ve ANTE ağırlıklı birçok kaynak keşfedilmiştir. Bu kaynakların bazıları ise berilyum, niyobyum ve tantalyumla ilişkilendirilmiştir (Castor ve Hedrick, 2006).

New Mexico, Pajarito Dağı'nda siyenitler içerisinde dissemine Y-Zr yatakları bulunmaktadır. Rezervde siyenit, nefelinli siyenit, kuvarslı siyenit, alkali granit ve gabronun farklı türleri bulunmakta ve bunlar pegmatit ve gabroik dayklar tarafından kesilmektedirler. 1990'da Molycorp firması rezervdeki 2,7 milyon ton %0,18 Y_2O_3 ve %1,2 ZrO_2'yi dissemine ödiyalit olarak sınıflandırmıştır (McLemore, 2015).

Ontario Kipawa Lake'deki breşik siyenit, ödiyalit, mosandrit ve britolit içeren itriyum ve zirkonyumca zengin kayaçların olduğu bir zon içermektedir (Castor ve Hedrick, 2006).

Kanada'da bulunan Mezoproterozoyik Strange Lake plütonu, peralkalin bir granit sokulumudur. Pluton yerel olarak, NTE ve diğer yüksek alan kuvvetli elementlerin yüksek konsantrasyonlarını içermektedir. Rezervde %0,94 toplam nadir toprak oksidi (bunun %38'i ağır nadir toprak oksitleri olmak üzere), %1,92 ZrO_2 ve 0,18% Nb_2O_5 içerikli 278 milyon ton belirtilen rezerv sınıfında mineral kaynağı olduğu bildirmiştir. NTE cevherleşmesi, en altere alt alaşım granitinde pegmatitlerin çevresinde gelişmiştir ve kayda değer olarak allanit-(Ce), armstrongit, bastnzsit-(Ce), elpidit, fluokerit-(Ce), gadolinit-(Ce), gagarinit-(Y), gittinsit, kainozit-(Y), monazit-(Ce), piroklor, titanit ve zirkon olmak üzere çok sayıda mineral içermektedir (Vasyukova ve Williams-Jones, 2014).

Güney Grönland Ilimaussaq'daki geç proterozoyik peralkalen siyenit kompleksinde %27 kadar ödiyalit içerikli katmanlar bulunmaktadır. İsveç Norra Karr'da orta proterozoyik ödiyalit içerikli peralkalen siyenit %1,3 itriyum içermektedir (Castor ve Hedrick, 2006).

Kuzey Avustralya'daki Brokman yatakları, %1,3 zirkonyum, %0,15 Y_2O_3, %0,12 ANTE'ye ek olarak niyobyum ve tantalyum da içermektedir (Castor ve Hedrick, 2006).

2.1.4.6. Damar Rezervleri

Maoniuping rezervi Çin'in güney doğusundaki orojenik bir kuşak olan Kuzey Jinpingshan Dağları'nda keşfedilen, ülkenin ikinci en büyük hafif nadir toprak elementi kaynağıdır. Bu damar tipi rezerv, karbonatit-alkalik kompleks içinde bulunan ve bu kompleks ile genetik olarak ilişkili 2,6 km uzunluğundaki bir damar sisteminden oluşmaktadır. Orijinal karbonatitteki NTE'lerin hidrotermal sıvılarla zenginleşmiş olduğu düşünülmektedir. Rezervin ortalama %2,89 NTO içerikli 1,2 milyon ton cevher içerdiği tahmin edilmektedir (Wang vd., 2001; Lusty ve Walters, 2010).

Çin'in Shangdong eyaletindeki Weishan NTE yatağı, siyenit intruzyonlarıyla ilişkili bastnatzit-barit-karbonat damarlarından oluşmaktadır (Lusty ve Walters, 2010).

Güney Afrika'daki Steenkampskraal rezervinin, %45'e kadar NTO içeren Dünya'daki en zengin monazit cevher kütlesi olduğu düşünülmektedir. Steenkampskraal monazit damarı, Mezoproterozoik yapraklanmış granit ve megakristal granit gnays içerisinde görülmektedir (Read vd., 2002).

Idaho-Montana, ABD sınırındaki Lemhi Pass'de NTE ve toryum içerikli kuvars damarları ortalama %1 NTO içermektedir (Long vd., 2012).

Avustralya Alice Springs yakınlarındaki Nolan's Bore'daki damarımsı apatit yatakları önemli miktarda (%4 NTO) NTE içermektedir (Jaireth vd., 2014).

2.1.4.7. Diğer Rezervler

Kırgızistan'daki Kutessay-II NTE yatağı, metasomatik olarak dönüşmüş stok tipi granofir kütlelerinin içerisinde bulunan kör plütojen hidrotermal bir birikimdir. Kutessay rezervinde NTE minerallerine ek olarak Th, Zr, Pb ve Zn mineralleri de dahil olmak üzere yetmiş yedi mineral türü saptanmıştır. Bunlar ikincil önemi olan diğer nadir metaller (Sn, Mo, Nb, Ta, Be) ile birlikte ekonomik cevherleşmeyi oluştururlar. Rezervde NTE yaygın olarak bulunmaktadır ve %0,05-%19,0 arasında değişen ortalama %0,41 tenör ile önemli bir bileşendir. Rezervden 1958-1991 yılları arasında, 22.109 ton NTE'den toplam ortalama 5.454 bin ton cevher üretilmiştir. Ölçülen ve belirlenmiş cevher rezervlerinin 44.300 ton metal olduğu tahmin edilmektedir; Öte yandan, cevherleşmede %0,22-0,27 NTE tenörüne sahip 7.200 ton daha

rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir. Derin seviyelerdeki (2.093-2.193 m) olası rezervlerin ise yaklaşık 2.400 ton %0,16 NTO tenörlü olduğu tahmin edilmektedir (Djenchuraeva vd., 2008; Malyukova, 2014)

Feldspat veya mika gibi diğer minerallerden elde edilen pegmatitlerden NTE üretimi mümkündür. Allanit içeren pegmatitler genel olarak yüksek oranlarda ANTE/HNTE ile birlikte oldukça yaygındır. Avustralya'nın kuzey bölgesinde %4 allanit içeren pegmatit yatakları NTE kaynağı olarak araştırılmıştır (Castor ve Hedrick, 2006).

2.1.5. NTE Kullanım Alanları ve Pazarı

2.1.5.1. NTE Kullanım Alanları

NTE'lerin ilk kullanımı, çeşitli lantanid oksitlerin ve diğer metallerin bir karışımından oluşan ilk gaz mantolarının ticarileştirilmesi ile Viyana'da 1890'larda gerçekleşmiştir. 1903'te Viyana'da, Carl Auer von Welsbach daha hafif çakmak için "Auermetal" olarak adlandırdığı bir seryum-demir alaşımı için patent almıştır. Günümüzde bu metallerin uygulamaları üstün özellikleri sayesinde artan bir başarı ile kullanılmaktadır NTE'lerin en büyük kullanım alanlarından bazıları katalizörler (%19-20, büyük ölçüde Ce ve La), nadir toprak mıknatısları (%20-21, çoğunlukla Nd, Sm ve Dy), alaşımlar (%18), parlatıcı toz üretimi (%12-15) ve fosfor üretimidir (%7) (AMR, 2011; Massari ve Ruberti, 2013; Haque vd., 2014). Endüstride NTE kullanımı ve uygulamaları Tablo 2.13'te verilmiştir.

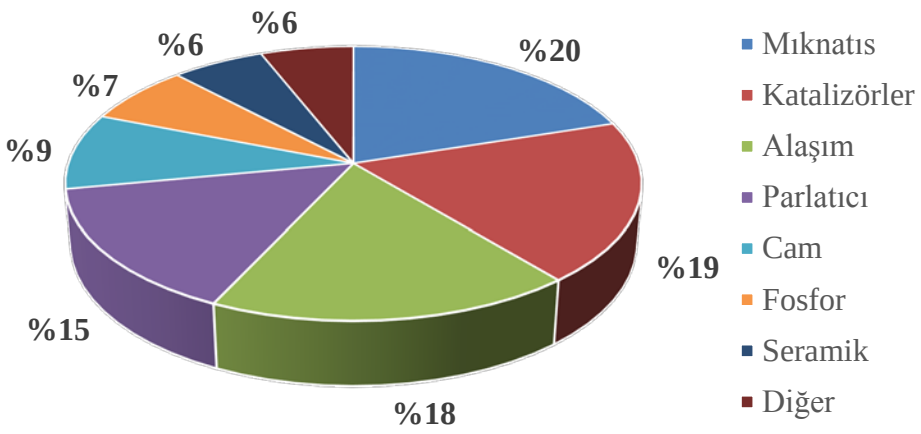
Tablo 2. 13: Endüstride NTE kullanımı ve uygulamaları (Castor ve Hedrick, 2006).

Otomotiv	Kirlilik kontrolü için katalizörler; Katalizör malzemesi; şarj edilebilir pil; yakıt hücreleri; renkli plastikler
Seramik	Oksijen sensörleri; Yapısal seramikler; Jet motoru kaplamaları; Refrakterler; Pigmentler
Kimyasallar	Katalizör çatlamaları için petrol rafineri sıvısı; İlaç; Su arıtma; Katalizörler; Nem kontrolü; kurutucular ve algılama
Savunma	Lazerler; Füze kılavuz ve kontrol; Görsel ekranlar; Radar; Elektronik savunma; İletişim; Koruyucu
Elektronik	Konsandatörler; Katotlar; Elektrodlar; Yarı iletkenler; Termistörler; Gezici dalga tüpleri; Radyo frekans sirkülatörler ve toroidler; itriyum demir granat ferritler
Cam	Parlatıcı bileşim; Renk açma; Renklendirme; Refraksiyon artırma; Dispersiyon azaltma; Radyasyon stabilizasyonu; Absorplayıcı
Aydınlatma	Üç renkli florasan lambalar; Civa lambaları; Karbon ark lambaları; Otomobil farları; uzun-ışıma fosforları
Mıknatıslar	Hoparlörler ve kulaklıklar; Lineer motorlar; Antikilit blokaj sistemleri; teyp ve disk sürücüleri; göstergeler; elektrik motorları; pompalar; ateşleme
Manyetostriktif	Sonar sistemler; Hassas aktüatörler; Hassa konumlandırma; Titreşimli elekler; Hoparlörler; Bakterileri öldürmek için ultrasonikler

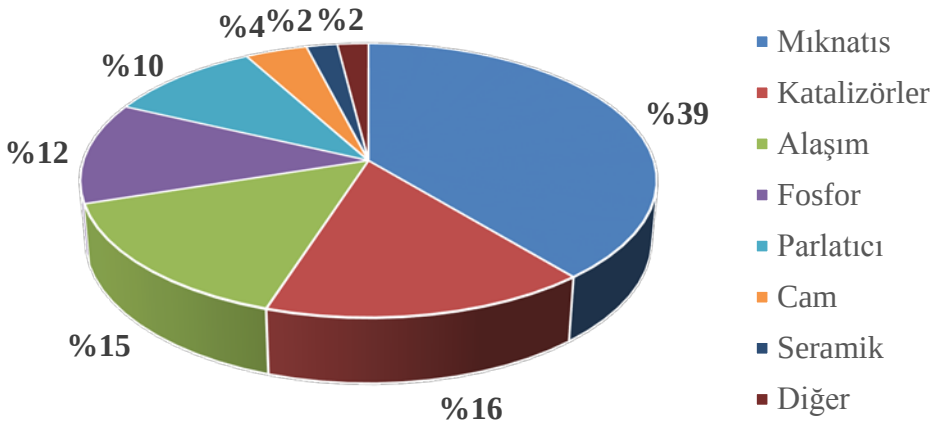
Tablo 2. 13: Endüstride NTE kullanımı ve uygulamaları (Castor ve Hedrick, 2006).

Medikal	Kontrast maddeleri; Manyetik rezonans görüntüleme (MRI); pozitron emisyon tomografisi (PET); Radyoizotop izleyiciler ve yayıcılar
Metalurji	Alüminyum, magnezyum, demir, nikel ve çelik alaşım maddeleri; Süper alaşımlar; Pirofirik alaşımlar; Çakmaklar; Silahlanma
Fosfor	Katot-ışınlı tüpler (CRT); Florasan aydınlatma; Radar ve kokpit ekranları; Yoğunlaştırıcı ekranlar; Sıcaklık sensörleri
Diğer	Sahte taşlar; Tekstil; manyetik soğutma; Hidrojen yakıt depolama; Yağlama; Fotoğrafçılık; Nükleer kullanım

Nadir toprak elementlerinin hacimsel olarak tüketim miktarlarının dağılımı Şekil 2.5'te, değersel olarak tüketim miktarlarının dağılımı ise Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 5: NTE'nin kütlesel olarak tüketim miktarlarının dağılımı (AMR, 2011; Haque vd., 2014).



Şekil 2. 6: NTE'nin değersel olarak tüketim miktarlarının dağılımı (AMR, 2011).

2.1.5.2. Hafif Nadir Toprak Elementleri (Seryum Grubu)

Fe ve Co gibi 3d elementleri ve Pr, Nd ve Sm gibi 4f elementleri ferromanyetik alaşımlı yüksek performanslı mıknatıslar için en iyi seçeneklerdir. Neodimyum en bol bulunan manyetik HNTE olmakla beraber, aynı zamanda 3,27 μB ile en büyük 4f momentine de sahip olan HNTE'dir. Fe ise açık ara ile en bol bulunan ferromanyetik 3d elementtir ve 2,17 μB momenti ile ferromanyetik 3d metallerin arasında en büyük atom momentine sahip olandır (Coey, 1995). Bu nedenle neodimiyum-demir-bor mıknatısları günümüzde piyasada bulunan en güçlü kalıcı mıknatıslardır ve doğrudan doğruya tahrikli rüzgar türbinleri, elektrikli ve hibrid araçlar, sabit disk sürücüleri ve cep telefonlarında uygulama alanları bulmaları ile düşük karbonlu enerji ekonomisine geçişte önemli bir bileşen olmaktadırlar (München ve Veit, 2017).

Nd baskın olarak kalıcı mıknatıslarda kullanılmakla birlikte, ayrıca karakteristikleri modifiye etmek amacıyla cam ve seramik uygulamalarında da bir bileşen olarak kullanılmaktadırlar. Nd katkılı itriyum alüminyum garnetin (Nd:YAG), kuantum elektroniği tarihinde en iyi katı hal lazer malzemelerinden biri olduğu kanıtlanmıştır. Çok çeşitli lazer uygulamalarında tartışmasız üstünlüğü, uzun spontan emisyon ömrü, yüksek hasar eşiği, mekanik mukavemeti, yüksek termal iletkenliğinin sonucu olarak lazer ışınının düşük termal bozulması ile yüksek emisyon kesitinin bir kombinasyonu tarafından belirlenir (Barnakov vd., 2006).

Seryumun çok sayıda ticari uygulaması olmakla birlikte, bu element çoğunlukla metalürjik amaçlar için mişmetal formunda kullanılır. Mişmetal nadir toprak metallerinin doğal olarak oluşan çeşitli oranlardaki bir alaşımıdır. Tipik bir mişmetal kompozisyonu, yaklaşık %50 Ce, %25 La ve az miktarda Nd ve Pr ihtiva etmektedir. Mişmetal, metallerde bulunan saf olmayan maddelerle katı bileşikler oluşturmak için reaksiyona girmekte ve böylece bu kirliliklerin metalin özellikleri üzerindeki etkisini azalmaktadır. Mişmetal, çelik imalatında şekil kontrolünü iyileştirmek, sıcaklığın kısalmasını azaltmak ve ısı ve oksidasyon direncini artırmak için kullanılmaktadır. Ce'nin oksijen ve sülfür açısından yüksek temizleme kapasitesi, alaşımların oksidatif direncini arttırmak için kullanılabilmektedir (Dahle ve Arai, 2015)

Lantanyum yeniden şarj edilebilir nikel metal hidrid (NiMH) pillerde kullanılmaktadır. Lantanyum ayrıca yüksek refraktif indeksi nedeniyle çok parlak aydınlatmada kullanılmaktadır. Bununla beraber lantanyuma olan talebin lityum iyon pillere geçiş ve kompakt floresan lambalar nedeniyle düşmesi beklenmektedir (Romero ve McCord, 2012).

Praseodimyum oksit, özel optik ve elektriksel özelliklerinin yanısıra yanma katalizörleri, oksijen depolama bileşenleri ve daha yüksek elektrik iletkenliği olan malzemelerde seramik pigmentleri, katalizörler, yükselticiler, dengeleyiciler olarak kullanımı da dahil potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli bir nadir toprak oksididir (Ajabshira ve Niasaria, 2015).

La, Nd ve Pr klorürler petrol rafinasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. La veya Ce içeren NTM fosfatları kreosol ve ksenol üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır (Etibank, 1996).

Prometyum, kararlı izotoplarının olmaması nedeniyle lantanid serisinde en nadir bulunan elementidir. Doğada bulunmayan orta ağırlığa sahip iki elementten biridir; bu durum ise en istikrarlı nüklidlerin kapalı 82 nötron kabuğunun üzerinde 2-4 nötron olduğu gerçeğinden yola çıkılarak açıklanmıştır. Prometiyumun endüstriyel uygulamaları, radyoaktivitesine dayanmaktadır. Isı kaynakları (SNAP jeneratörleri), belirli radyasyon kaynakları türleri ve parlak boyalar için kullanılmaktadır. Prometyum-147, yıllarca enerji sağlayabilen mini atomik pillerde kullanılmaktadır. Bunun için 5 gr Promethium-147 oksit (Pr_2O_3) β-radyasyonu absorbe eden ve enerjisini kızıl veya kızıl ötesi radyasyona dönüştüren ince toz haline getirilmiş fosfor ile karıştırılmaktadır (Kistiakowski, 1952; Weigel, 1978; Naumov, 2008; Zhang, 2016).

Samaryum, samaryum-kobalt mıknatısların üretiminde kullanılmaktadır. İlk başarılı samaryum-kobalt mıknatısı 1967'de üretilmiştir. Daha sonra $SmCo_5$ veya ilgili Sm_2Co_{17} fazına dayalı mıknatısların geliştirilmesi, 200 kJ/ms'den fazla enerji ürünlerinin üretilebilmesini sağlamıştır (Coey, 1995). Samaryum ayıca kanserin etkileri için ağrı kesici olarak kullanılan ilaçların içeriğinde kullanılmaktadır. ^{153}Sm-lexidronam kompleksi, osteoblastik lezyon alanları için daha fazla avidansı olan kemiğe lokalize olur. Klinik araştırmalar, bu ajanın çeşitli tümör türlerinden türetilen metastatik kemik lezyonlarıyla ilişkili ağrının hafifletilmesinde aktif olduğunu göstermiştir (Sartor vd., 2004). Samaryum katkılı CeO_2, katı oksit yakıt pilleri (SOFC) için önde gelen bir elektrolittir (Li vd., 2004). Nadir toprak katkılı seryumun indirgenmiş atmosferlerde iyonik/elektronik iletkenlik sergilediği bilinmektedir. Aliyoverli katyon katkılı seryumlar arasından, samaryum katkılı seryum, yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu malzeme yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle elektrolit olarak ve karışık iletkenliği nedeniyle de anot olarak veya SOFC için kompozit anod sentezinde kullanılır (Patil ve Pawar, 2004).

HNTE olarak sınıflandırılmamakla beraber skandiyum, ANTE'lere nazaran HNTE'lere daha yakın karakteristiklere sahiptir. Modifiye Sc-Al alaşımları yeni tür yüksek performanslı alaşımlardır. Bu alaşımlardaki skandiyum, belirgin taneli rafine etme, geliştirilmiş mukavemet ve Al alaşımlarındaki yeniden kristalleşmeyi engelleme, kaynakların güçlendirilmesi ve kaynaktan gelen sıcak çatlamaları ortadan kaldırılması gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu alaşımlar ayrıca korozyona karşı iyi direnç gösterirler (Xin, 2007). Skandiyum ayrıca yüksek metal-halit deşarj lambalarının üretiminde de kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan lambalar arasından ScI-NaI lambası en yüksek verime sahip olmaya devam etmektedir (Sugiura, 1993).

2.1.5.3. Ağır Nadir Toprak Elementleri

ANTE'ler içerisinde, öropyum, terbiyum, disporsiyum ve itriyum kritik malzeme listesindedir. Öropyum NTE'ler içinde en radyoaktif olanıdır; su içinde saf kalsiyum reaksiyonuna benzemektedir. Nötronları absorbe etme yeteneği sayesinde nükleer reaktör kontrol çubukları için üretilen alaşımlar kullanılmaktadır. Aynı zamanda katot ışın tüpleri (CRT)'de ve kırmızı fosfor üretiminde kullanılmaktadır. Likit kristal ekranlar (LCD), plazma ekranlar ve hatta organik ışık yayan diyot ekranların (OLED) oluşturulmasıyla birlikte televizyon ekranlarında

NTE kullanımı büyük ölçüde azalmıştır. Divalent öropyum, başka bir aydınlatma formu olan parlak mavi ışık üretebilmektedir (Romero ve McCord, 2012).

Gadolinyum, manyetik rezonans görüntülemede (MRG) hastalar için intravenöz kontrast aracı olarak tıp alanında kullanılmaktadır (Meaney vd., 2007). Bu amaçla kullanılan gadolinyum şelatları kanın spin-kafes gevşeme süresini kısaltan paramanyetik ajanlardır (Prince, 1994). Ayrıca, gadolinyum-itriyum granatlarında, itriyum alüminyum granatlarının bir varyasyonunda kullanılmaktadır (Nwe, 2013). Gadolinyum yanabilir nükleer zehir olarak nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Fransız PWR'lere yüklenmiş UO_2-Gd_2O_3 yakıt çubuklarında yanabilir gadolinyum miktarı %8'e kadar çıkmaktadır (Kloosterman, 2003; Bernard ve Santamarina, 2016).

İkinci kritik ANTE olan terbiyum, yeşil fosfor üretimi için CRT'lerde kullanılmaktadır. Terbiyum kırmızı fosforda kullanılan öropyum ve mavi fosforda kullanılan gadolinyum ile birlikte trikromatik aydınlatma oluşturmak için CRT televizyon ekranlarında kullanılmaktadır (Romero ve McCord, 2012).

Disprosyum, kısa vadede en kritik nadir toprak elementlerinden biri olarak nitelendirilmektedir. Disprosyum talebinin yaklaşık %95'ini kalıcı mıknatıs endüstrisi oluşturmaktadır. Disprosyum direkt tahrikli rüzgar türbinlerindeki daimi mıknatıslarda, elektrikli taşıtlardaki daimi mıknatıslarda, daimi mıknatıs kullanılan bazı diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Disprosyum talebinin geri kalanı çok katmanlı seramik kondansatör (MLCC) endüstrisinden, Terfenol-D üretiminden ve diğer birkaç uygulamadan gelmektedir (Hoenderdaal vd., 2013).

Kritik malzeme listesinde yer almayan bir ANTE olan holmiyum Ho:YAG kristalleri şeklinde katı hal lazerlerde aktif lazer ortamı olarak kullanılmaktadır. Yüksek güçlü holmiyum lazer, doku üzerinde hiçbir etkisi olmadığı ve sağladığı enerji suda dağıldığı için cerrahi tedavi için mükemmel bir araçtır (Lerner ve Tyson, 2009).

Erbiyum yaygın olarak fotografik mercek filtrelerinde kullanılmaktadır. Cam malzemeleri çeşitli pembe tonlarında renklendirmek için kullanılmaktadır. Erbiyumun ayrıca tıp ve dişçilik alanında da uygulamaları vardır. Tulyum az bulunan üç ANTE'den biridir. Bu nedenle, pratik olarak çok fazla uygulaması bulunmamaktadır. Tulyum taşınabilir X-ışını kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak, yararlı olmaları için nükleer reaktör içine daldırılması gerekmektedir. Tulyum, praseodimyuma benzer olarak, ark-aydınlatmada kullanılmaktadır. Çoğu NTE ile

birlikte, tulyum lazer bileşenlerinde kullanılmaktadır. Bu durum, bu elementlerin kritik olarak değerlendirilmesindeki en büyük etmendir (Romero ve McCord, 2012).

İterbiyum, 1,02 pm'lik bir dalga uzunluğuna sahiptir ve bu özelliğiyle bir lazer kaynağı olarak kullanılan granatta bir katkı maddesi olarak kullanılır. Radyoizotop Yb^{169}, teşhis amaçlı medikal radyografik cihazlarda kullanılmaktadır. İterbiyumun atomik hacim, yoğunluk, metal yarıçapı, sertlik, süblimasyon ısısı, elastik özellikler ve sıkıştırılabilirlik gibi birçok fiziksel özelliği, üç değerlikli nadir toprak metallerine göre alkalin toprak metallere daha çok benzemektedir. Buna bağlı olarak güncel bilimsel araştırmalar birçok yeni uygulamanın geliştirilebileceğini göstermektedir (Hubicka ve Drobek, 1997).

Lutesyum, lantanid serisinin son elementidir ve NTE'nin en refrakter olanıdır. En zor buharlaşan, en zor elde edilen ve en pahalı elementlerden biridir. Dünya piyasasındaki dalgalanmalardan bağımsız olarak, lutesyum daima altından daha pahalı olagelmiştir. Bununla beraber, lutesyumun endüstriyel uygulamaları oldukça sınırlıdır (Smirnov, 2012).

Kritik Malzemeler Listesi'nde bulunan son ANTE elementi ise itriyumdur. Son üç ANTE'nin aksine itriyumun kullanım alanları oldukça geniştir. İtriyumun başlıca kullanım alanı renkli televizyonlarda ve bilgisayar monitörlerinde, trikromatik florasan ışıklarında, sıcaklık sensörlerinde ve X-ışını yoğunlaştırıcı ekranlarda fosfor olarak kullanılmasıdır. İtriyum aynı zamanda, aşınmaya ve korozyona dayanıklı kesici aletler, contalar ve rulmanlar, sürekli döküm nozulları için yüksek sıcaklık refrakterleri, jet motor kaplamaları, otomobil motorlarındaki oksijen sensörleri ve zirkonyumun stabilizatörü olarak kullanılmaktadır. Elektronikte, itriyum-demir-granatlar, yüksek frekanslı sinyalleri kontrol etmek için mikrodalga radarların başlıca bileşenleridir. İtriyum, endüstriyel kesme ve kaynak, tıbbi ve diş cerrahi işlemleri, sıcaklık ve mesafe algılama, fotolüminesans, fotokimya, dijital iletişim ve doğrusal olmayan optiklerde kullanılan itriyum-alüminyum-granat lazer kristallerinde önemli bir bileşendir. İtriyum ayrıca ısıtma elemanı alaşımları, süper alaşımlar ve yüksek sıcaklık süper iletkenlerinde de kullanılmaktadır (Ganjali vd., 2003).

Skandiyum kullanımının büyük bölümü uzay endüstrisinde ve spor malzemeleri (motorsikletler, beyzbol sopaları vs.) üretiminde olmaktadır. Alüminyum ile alaşımında, skandiyum ek dayanım ve süneklik sağlamaktadır. Skandiyum alaşımlarının kullanımı havacılık endüstrisi ve roket üretim sistemlerinin güvenilirliğini arttırmıştır. Sovyetler

Birliği'nde bu alaşımlar ilk kez MIG-29 savaş uçaklarının bazı aksamlarında kullanılmıştır. Skandiyum süper sert malzemelerin elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Örnek olarak, titanyum karbidin skandiyum ile katkılanması bu yeni alaşımı elmastan sonra en sert (tek eksenli basınç dayanımı=~98,7-120 GPa) dördüncü malzeme konumuna getirmiştir. Nükleer endüstrisinde, skandiyum hidrit nötron jeneratörlerinde nötron düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır (Naumov, 2008).

Özellikle otomotiv kirlilik katalizörlerinde, FCC'lerde ve kalıcı mıknatıslarda NTE'lerin gelecekteki kullanımının artacağı tahmin edilmektedir. NTE kullanımının gelecekte daha da büyümesinin bu elementlerin lazer, fiber optik ve tıbbi uygulamalardaki kullanımından kaynaklı olacağı tahmin edilmektedir. Manyetik soğutma alaşımları, enerji verimliliği ve maliyet avantajları sergileyen diğer teknolojilerde kullanılan NTE'ler için uzun vadeli büyüme olacağı tahmin edilmektedir (Castor ve Hedrick, 2006).

2.1.5.4. NTE'lerin Teknik Özellikleri ve Spesifikasyonları

Son yıllarda proseslerdeki gelişmeler, bazı düşük NTE ürünlerini pazardan kaldırmıştır. Örneğin, %90 seryum oksit ürünü çoğunlukla cam endüstrisinde kullanılmaktadır. Mountain Pass'de yıllarca ucuza mal edilmiş, hemen hemen hiç fiyat artışının da olmamasıyla yüksek dereceli seryum ürünlerinin yerini almıştır (Castor ve Hedrick, 2006).

Cevher ve ürün spesifikasyonları değişken olup NTO ve/veya Y_2O_3 içeriği belirtilmektedir. Bunlar:

- Bastnasit: %60 NTO (çözündürülmemiş), %70 (çözündürülmüş) ve %90 (çözündürülmüş ve kalsine edilmiş)
- Monazit: %55, %60 veya %65 NTO konsantreleri.
- Ksenotim: Min. %25 Y_2O_3 içeren ön konsantreler ve min. %60 Y_2O_3 içeren itriyum konsantresi elde edilebilir.

Ürünler, karışık nadir toprak klorürler (en az %45 NTO), karışık nadir toprak florürleri (en az %78 NTO) ve karışık nadir toprak oksitleri (en az %96 NTO) içermektedir. Bu konsantrelerden nadir toprak metalleri asetat, karbonat, nitrat, oksalat ve sülfat bileşikleri halinde, mişmetal, nadir toprak silisitleri, ferroseryum gibi alaşımlar ve %99,999 saflıkta nadir toprak metalleri

üretilmektedir. Seryum oksit parlatma bileşiklerinin içerikleri %92-99 NTO arasında değişmekte olup 50 ppm Fe_2O_3 ve 30 ppm MnO_2 içermektedir (Etibank, 1996).

2.1.5.5. NTE Fiyatları

NTE'ler Londra Metal Borsası gibi bir emtia piyasasında işlem görmediğinden, NTE fiyatları hakkında doğru ve güvenilir kayıtların oluşturulması zor olmaktadır. 2001 yılında hemen hemen 10 $/kg olan neodimyum oksit fiyatları 2011'de neredeyse 239 $/kg'a yükselmekle birlikte, 2014 yılında 80 $/kg seviyesine gerilemiştir. Öropyum, disprosyum ve terbiyum oksit fiyatları ise 2004-2014 yılları arasında %300-500 oranında artış göstermiştir. NTE fiyatları 2006 yılında bir dip noktaya ulaşmakla birlikte akabinde 2008 yılına kadar sürekli artış göstermiştir. 2008 ve 2009 yılları arasında ise yine endüstrilerin hammadde talebini azaltmasına neden olan finansal krizden kaynaklı bir düşüş yaşanmıştır. Bununla birlikte, NTE fiyatlarında 2009 yılından beri keskin artışlar yaşanmıştır. 2010 yılında birçok tekil NTE'nin fiyatı %300 ila %700 oranında artmıştır; Ekim 2010 ile Temmuz 2011 arasında NTO fiyatları on kat artış göstermiştir (Brumme, 2014). NTO fiyatları, 2011'in yaz aylarında tüm zamanların en yüksek seviyesine ulaşmış, 2011'in sonlarından başlayarak 2013 yılının başına kadar HNTE'ler için %80 ve ANTE'ler için ise %50-60 oranında düşüş göstermiştir. Bununla beraber özel metallerin ve bazı endüstriyel minerallerin fiyatlarındaki bu tür ani değişiklikler yaygındır (Campbell, 2014; Haque vd., 2014; Simandl, 2014) .

2.1.5.6. NTE İthalat ve İhracatı

Çin NTE hammadde üretimine hakim bir ülke olmasına rağmen, Dünya çapındaki NTE hammadde piyasaları, cevher ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı karmaşıktır. Ayrıca, çeşitli ülkelerde NTE tesisleri, tesis beslemesi için cevher ithal etmektedir. Fransa ve Japonya hiçbir NTE hammadde kaynağına sahip olmamakla birlikte işlenmiş NTE ürünlerinin önde gelen üreticilerindendir. Fransa'da, ayrılmış NTE üretimi Rhodia Electronics & Catalysis adlı firma tarafından yapılmaktadır. Japonya'da birçok şirket, ülkenin çelik, otomotiv ve elektronik sanayilerinde kullanılan NTE ürünlerini üretmektedir. Japon NTE üreticileri kendi endüstrilerinde Çin ham ve saf NTE malzemelerini giderek artan miktarlarda kullanmaktadırlar (Castor ve Hedrick, 2006). Japonya ve ABD gibi sürekli ve tutarlı bir NTE arzına ihtiyaç duyan ülkeler Çin'in üretimine bağlı kalmış durumdadırlar. Bu gibi ülkeler Çin'in NTE ihracatını durdurması veya azaltmaya gitmesinden endişe duymaktadırlar. Çin'in ülke ekonomisinden

gelen talepler ve bu gibi kaynakların madenciliğinin çevreye verdiği zararlar gibi nedenlerle birlikte NTE ihracatını düşürme konusundaki gelişmeler ABD ve Japonya'da alternatif NTE kaynakları ihtiyacını ortaya çıkarmıştır (Romero ve McCord, 2012).

Daha önce bahsedildiği üzere NTE cevherlerinin ana kaynağı Çin ve daha düşük miktarlar da ABD, Avustralya, Brezilya, Rusya, Hindistan, Malezya, Tayland ve Vietnam'dır. Bileşikler, metaller ve alaşımları da içeren rafine nadir toprak ürünleri ise esasen Çin, Japonya ve Fransa'da üretilmektedir (Schüler vd., 2011; USGS, 2016).

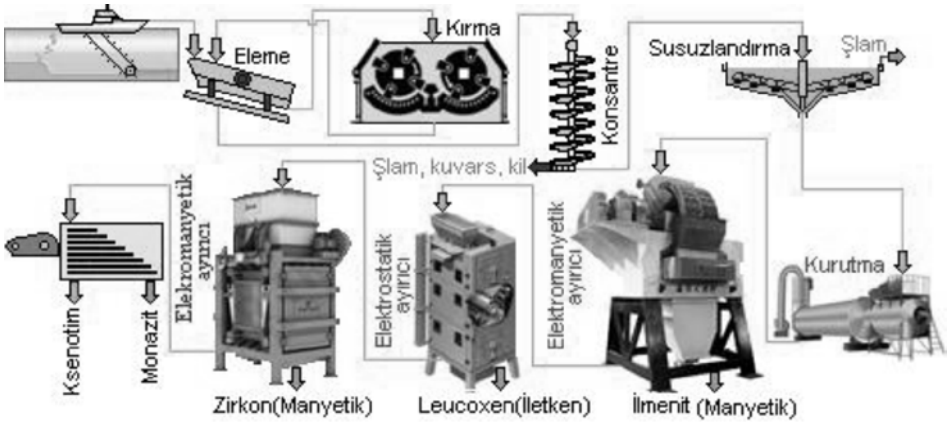
2010 yılı itibarı ile ABD'nin NTE ithalatı %91 gibi yüksek bir oranla Çin tarafından sağlanmıştır. Bununla beraber Avrupa Birliği (AB) ülkeleri ithalatlarının %90'ını ve Japonya da ithalatının %91'ini aynı yıl itibarı ile Çin'den karşılamışlardır (Schüler vd., 2011).

NTE yarı ürünlerinin Çin dışındaki ana ithalatçıları Japonya, ABD ve Avrupa'dır. Bu ülkeler, birincil malzemeleri çoğunlukla Çin'den ithal etmekte ve bu malzemelerin işlenmesi sonucu ürettikleri yarı mamulleri ihraç etmektedir (Schüler vd., 2011). 2012 yılının Mart ayında Dünya Ticaret Örgütü (WTO), ABD, AB ve Japonya ile beraber, endüstriyi tekelleştirmesi ve diğer ülkelerin ekonomik sistemlerini çökertme girişiminde bulunduğu savıyla Çin yönetimine karşı resmi bir nota yayınlamışlardır (Romero ve McCord, 2012). Çin ise çevre korumadaki yeni kısıtlamalar ve ülkenin ekonomisini geliştirme nedeniyle yeni politikalar ortaya koymakta ısrar etmektedir. Kaliforniya, ABD'deki Mountain Pass madeninin tekrar açılması ve Dünya genelinde inşa halinde olan diğer madenler ile NTE için tamamen Çin'e bağımlı uluslar önümüzdeki 15 yıl içerisinde yavaş yavaş Çin'in NTE'leri ile rekabet edecek kadar kendilerini geliştirmiş olacaklardır (Hsu, 2010).

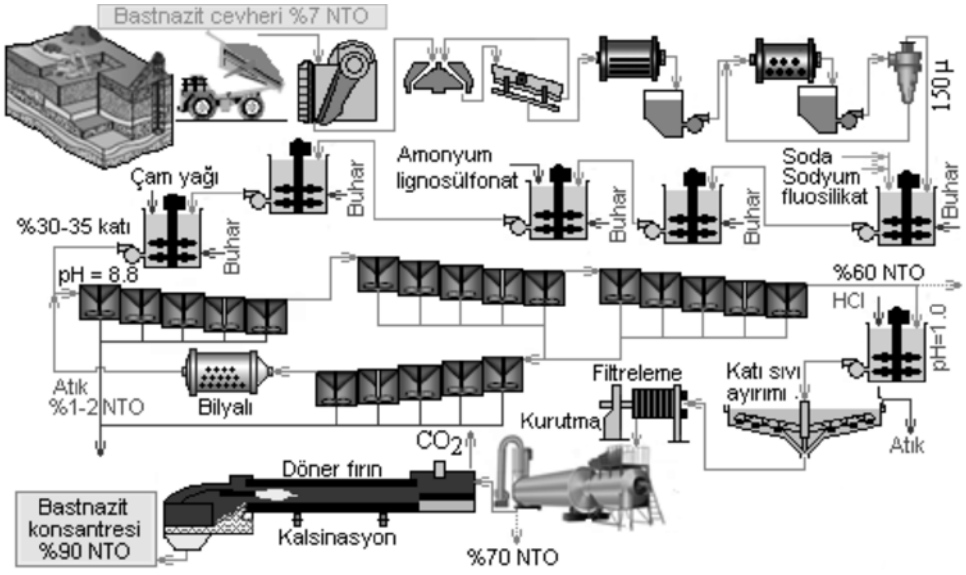
2.2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÜRETİM VE ZENGİNLEŞTİRME PROSESLERİ

NTE minerallerinin çok çeşitli olması, NTE zenginleştirme ve kazanımının hem zor hem de zaman alıcı olmasına neden olmaktadır. NTE'lerin endüstriyel olarak işlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, liç yöntemleri ile birlikte flotasyon, gravite, manyetik ve elektrostatik tekniklerden oluşan bir kombinasyonu içerir. Gravite, manyetik ve elektrostatik zenginleştirme yöntemleri sahil kumlarından ve plaser yataklardan nadir toprak minerallerinin kazanılmasında kullanılırken (Şekil 2.7), flotasyon ise nadir toprak minerallerini

kompleks, magmatik ve hidrotermal yataklardan (Şekil 2.8) geri kazanmak için kullanılan standart bir yöntemdir (Eti Maden, 2006; Romero ve McCord, 2012; Reza vd., 2014).



Şekil 2. 7: Ti-Zr-NTE mineral kumundan monazit ve ksenotim cevherlerinin zenginleştirme prosesinin genel akım şeması (Yıldız, 2016).



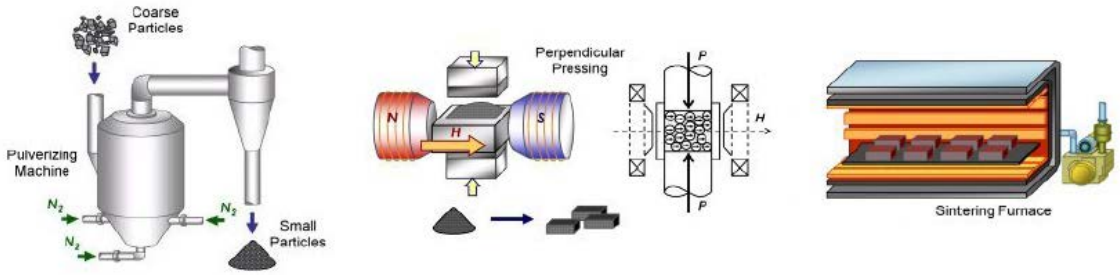
Şekil 2. 8: Bastnazit konsantre üretimi (Yıldız, 2016).

NTE'leri satılabilir bir ürün tenörüne getirebilmek için yapılan saflaştırma prosesleri karmaşık proseslerdir. Kimyasal benzerliklerinden dolayı, üç değerlikli NTE'lerin birbirlerinden ayrılması zordur. NTE birbirlerinden ayrılması için fraksiyonel kristalizasyon ve iyon değişimi gibi çeşitli yöntemler mevcut olmakla birlikte, ticari ayırma genellikle sıvı-sıvı solvent ekstraksiyon kullanılarak yapılmaktadır. Bu işlem, bir dizi karıştırma/çökelme tanklarındaki sulu çözeltiye organik bileşim karışımlarından oluşan solvent ilavesiyle oluşmaktadır.

Ekstraksiyon aşamasından sonra, NTE saf metal eldesi için rafinasyon amacıyla metal üretim tesisine gönderilir (Kaczmarek, 1980; Castor ve Hedrick, 2006; Romero ve McCord, 2012).

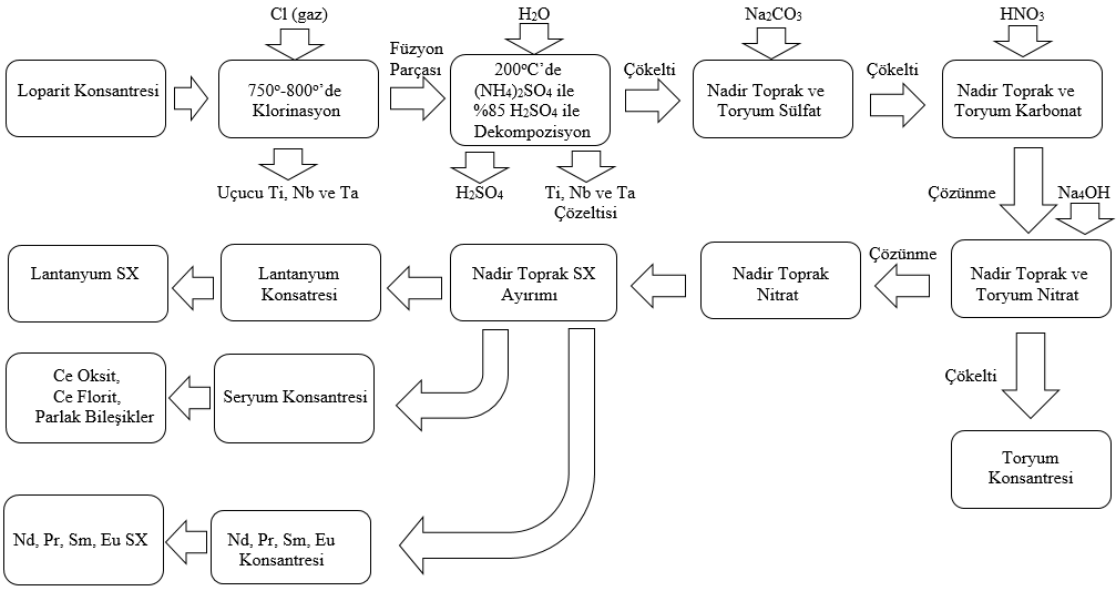
Nadir toprak metallerinin elde edilmesi klorit ve floritlerin metal-termal indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. İlk durumda indirgeyici elementler sodyum ve kalsiyum olabilmekle birlikte, ikinci aşamada sadece kalsiyum olmaktadır. Örnek olarak, düşük ergime noktalı lantanitler (La, Ce, Pr, Nd) klorit ve floritlerin kalsiyum ile indirgenmesi ile, refrakter NTM'ler (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y) tantalyum potalarda floritlerden kalsiyum termal indirgemesi ile Sm, Eu ve Yb gibi bağımsız NTM'ler ise eş zamanlı damıtma ile oksitlerinin lantanyum ile indirgenmesi yoluyla elde edilmektedirler. NTM'ler ilk olarak okzalat formunda birikmekte ve oksitleri elde edilene kadar sinterlenmektedirler. Yüksek saflıkta oksitler, iyon değiştirme teknolojisi kullanılarak elde edilmektedir. Daha sonra bu oksitler vakumlu ortamda lantanyum ile indirgenmekte ve oluşan bu lantanyuma kıyasla daha yüksek buhar basıncına sahip olan metaller eş zamanlı olarak damıtılmaktadır. NTM'leri genel olarak vakumda damıtma ile saflaştırılmaktadır (Castor ve Hedrick, 2006; Naumov, 2008).

NTE'lerin tekil olarak son kullanımı için büyük öneme sahip bir başka proses ise toz metalürjisidir. Toz metalürjisi, toz haline getirilmiş metallerin karıştırılarak başka yollarla kolayca getirilmesi zor olan şekillere getirme prosesidir. İlk olarak belirli NTE ingotları özel cihazlarda toz haline getirilmektedir. Daha sonra bu toz, binlerce pound/inçkare gibi aşırı basınçlar altında bir şekilli kalıp haline getirilmektedir. Son olarak bu yeşil kompakt, metalin ergime noktasına çok yakın bir sıcaklıkta pişirilerek sinterlenmekte, böylece sertleşmekte ve bileşenlerin artan sertlik, süneklik ve parçanın çalışılabilirliği gibi metalürjik özellikleri ürüne geçmektedir (Şekil 2.9). Sinterleme ve toz metalürjisi prosesleri bu elementlerin çeşitli teknolojik alanlarda kullanım yolları nedeniyle NTE alanı için vazgeçilmezdir (Romero ve McCord, 2012).



Şekil 2. 9: Metalin toz haline getirilmesi, tozun kalıplandırılması, kalıbın manyetikleştirilmesi ve kalıbın sinterlenmesini içeren toz metalürji prosesi akım şeması (Romero ve McCord, 2012).

Rusya'daki loparit konsantresi, indirgeyici ortamların varlığında ve yüksek sıcaklıkta gaz klorinasyonu yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Bu yöntemde daha çok uçucu titanyum, niobyum ve tantalyum kloritler, daha az uçucu NTE ve diğer element kloritlerinden ayrılmakta ve geriye bu az uçucu kloritlerin füzyon keki kalmaktadır. Bu füzyon keki, amonyum sülfat varlığında sıcak sülfürik asitte çözündürülmektedir. Çözelti su ile seyreltilmekte, çöken nadir toprak ve toryum çift sülfatları sodyum karbonat eklentisi ile karbonat formuna dönüştürülmektedir. Elde edilen karbonat nitrik asitte çözündürülmekte, toryum bileşikleri ise çözeltinin pH'sı yüksektilerek çöktürülmekte veya solvent ekstraksiyonu ile kazanılmaktadır. Geriye kalan nadir toprak nitrat çözeltisi ise seçimli çöktürme ve solvent eksatraksiyonu ile ayrılmakta ve saflaştırılmaktadır (Hedrick vd., 1997).



Şekil 2. 10: İrtiş, Doğu Kazakistan, Oblast, Kazakistan ve Sillamjae, Estonya loparit rafineri akış diyagramı (Castor ve Hedrick, 2006).

2.2.1. Nadir Toprak Minerallerinin Gravite Ayırımı

Gravite ayırma teknikleri genellikle en düşük maliyetli zenginleştirme teknolojileridir. Gravite teknikleri tam ayrılmanın sağlanamadığı durumlarda bile, genellikle bir ön konsantre üretilmesi amacıyla kullanılabilmektedir. Bu sayede, nihai istenen ürünü üretmek için daha pahalı ve çevreye duyarlı tekniklerle daha az miktarda ürün zenginleştirilmekte veya işlenmektedir (Mular ve Bhappu, 1978; Falconer, 2003; Reza vd., 2014).

Gravite ayrımı, NTE minerallerinin nispeten yüksek özgül ağırlıklarına (4-7 gr/cm^3) ve silikat gangının düşük özgül ağırlıklarına sahip olması nedeniyle başarılıdır. Nadir toprak minerallerinin zenginleştirme işlemi için, ağır mineral kumu zenginleşirtme prosesleri kapsamında, özellikle monazitin ağır mineral kumlarından kazanılmasında, gravite ayrımı yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, diğer nadir toprak minerallerinin ayrılması, nadir toprak içeren ince tozların etkisi ve baritin benzer özgül ağırlığı nedeniyle zor olagelmiştir (Schriner ve Anderson, 2015; Jordens vd., 2016; Moghise vd., 2016).

Ağır ortam deneylerinden elde edilen bilgiler, gravite ayırmasının kolay ya da zor olup olmayacağının belirlenmesinde ve ayırmayı yapmak için hangi cihazların kullanılabileceği konusunda bir rehber görevi görebilmektedir (Schriner ve Anderson, 2015).

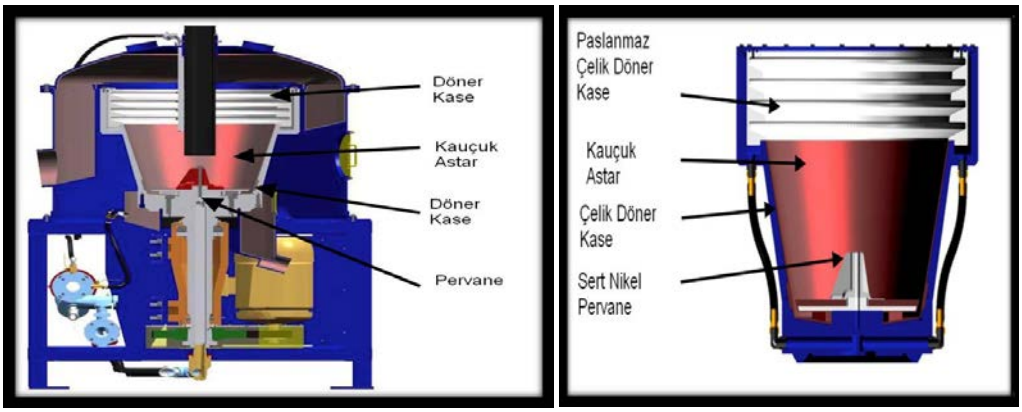
Gravite ayrımı, dünyanın en büyük NTE madeni Bayan Obo da dahil olmak üzere Çin'deki birçok NTE tesisinde, bastnazit ve monazitin flotasyon öncesinde konsantre edilmesi için kullanılmıştır (Jordens vd., 2016).

Spiraller ve sarsıntılı masa gibi ayırıcılar, gravite yöntemi ile ön zenginleştirme adımları olarak kullanılmaktadır. Sarsıntılı masalar, spiraller, koni ayırıcıları veya jig gibi yöntemlerde, taneler çökelme hızları farkı ve hareketi etkileyen efektif kuvvetler uyarınca farklı ürün gruplarına ayrılmaktadırlar. Çok ince nadir toprak minerallerini konsantre hale getirmek için, Mozley Multi Gravite Ayırıcısı, Falcon Konsantratörü ve Knelson Konsantratörü gibi santrifüj gravite ayırıcıları da başarıyla uygulanmıştır. Bu ayırıcılarda kuvvet alanının ivmesi yerçekimi ivmesinden birkaç yüz kat daha yüksektir. Bu yöntemlerin ayırma verimi yaklaşık %60-90'dır (Gombköto ve Bohm, 2013; Jordens vd., 2016).

Humphrey spirali, gravite ayrımına dayalı mineral zenginleştirme cihazlarından biridir. Humphrey spiralinin performansını etkileyen parametreler, besleme boyutu, besleme katı oranı,

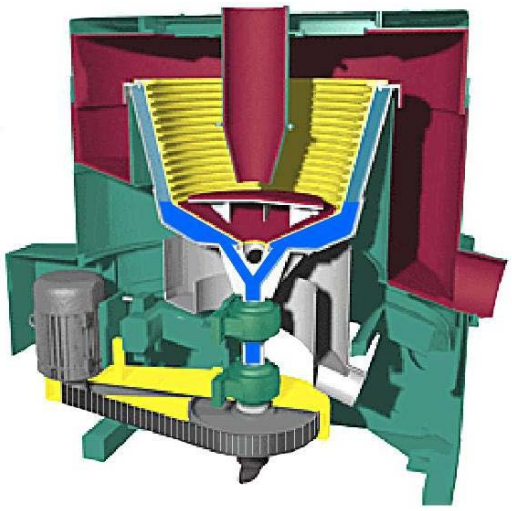
besleme hızı ve bölme konumudur. Humphrey spirali ile başarılı bir zenginleştirme, uygun işletme koşullarının seçimine bağlıdır. Mineral zenginleştirme operasyonlarında bazen tenör ve verimi eşzamanlı olarak en üst düzeye çıkarmak esastır, çünkü bazı zenginleştirme tesislerinde %1 veya %2'lik bir gelişme ve iyileşme bile ekonomik olarak dikkate değer olabilmektedir. Bu nedenle, yüksek değere ulaşılan çalışma parametrelerini belirlemek önemlidir (Reza vd, 2014).

İnce tane boyutları için kullanılan en yaygın ve başarılı gravite ayırıcı türü, Falcon santrifüjlü gravite konsantratördür. Bu ayırıcılarda, yerçekimi kuvvetinden daha yüksek olan santrifüj kuvvetleri üretmek için pülp hızla dönen bir hazne içine beslenmektedir. Taneler üzerindeki santrifüj kuvvetleri, kabın kenarlarına karşı yüksek özgül ağırlıklı materyali tutarak gravite konsantresi haline getirmekte, daha düşük özgül ağırlıklı materyal ise akan sıvı ile birlikte artık olarak taşınmaktadır. Bu konsantratörler, sürekli ya da kesikli olarak çalışmaktadır (Falconer, 2003; Jordens vd., 2014). Şekil 2.11'de Falcon konsantratörünün kesit görünümü verilmiştir.



Şekil 2. 11: Falcon konsantratörünün kesit görünümü (Er, 2011).

En yaygın santrifüj ayırıcılardan bir diğeri ise ağır mineralin toplandığı sırtlarla kaplı eğimli bir hazneye sahip olan Knelson Konsantratörüdür. Bu sırtlar, biriken materyali akışkanlaştırmak ve düşük özgül ağırlıklı materyalin (başlangıçta konsantre olarak belirtilen) yüksek özgül ağırlıklı materyal ile değişimine izin vermek için suyun pompalanacağı delikleri içermektedir. Knelson Konsantratörü, istenen yüksek özgül ağırlıklı mineralin çok düşük konsantrasyonlarda mevcut olduğu durumlarda bile etkin olarak çalışmaktadır (Fullam ve Grewal, 2001). Şekil 2.12'de Knelson konsantratörü gösterilmiştir.



Şekil 2. 12: Knelson konsantratörü (Er, 2011).

Falcon Ultra-Fine (UF) Konsantratörü çok ince tane boyutlarını zenginleştirmek üzere özel olarak tasarlanmıştır. Diğer santrifüj konsantratörlerinde kullanılan akışkanlaştırıcı ortam olan sudan yoksundur; bunun yerine yüksek oranda özgül ağırlığa sahip malzemenin muhafaza edilmesi hazne duvarlarının geometrisine dayanmaktadır. Bu tasarım, yüksek yoğunluğa sahip taneleri toplama mekanizmasını değiştirmektedir. Bunun nedeni ise bir tanenin dönen kabın çeperleri üzerine biriktirildikten sonra tane değişimi olanağının olmamasıdır (Jordens vd., 2014).

Multi Gravite Ayırıcısı (MGS) ince tanelerin ayrım verimini arttırmak için geliştirilmiş, kapalı ve dönen silindirik bir yüzey üzerinde merkezkaç kuvvetleri yoğunluk farkı esası ile ayrım yapmaktadır. MGS'de pülp tamburun orta noktasından tambur iç yüzeyine basınçlı olarak beslenmektedir. Yıkama suyu ise tamburun üst çıkış tarafına yakın bir noktadan verilir. Yüksek özgül ağırlığa sahip mineraller, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle tambur yüzeyinde adeta yarı katı formda bir tabaka oluşturmaktadır. Akışkan tabakanın üst kısmı ise düşük oranda katı tane içeren bir su tabakası özelliğindedir. Tamburun iç yüzeyindeki yüksek özgül ağırlığa sahip taneler küreyiciler tarafından üst çıkıştan doğru taşınmakta ve sistemden ayrılmakta, hafif özgül ağırlığa sahip taneler ise yıkama suyu etkisi ile alt çıkıştan deşarj edilmektedirler. NTE zenginleştirme konusunda örnek bir çalışmada aşındırmalı yıkama ile elde edilmiş Beylikahir cevheri ön konsantresi MGS ile zenginleştirilmiş ve %35,5 NTO tenörlü bastnazit konsantresi %48 verimle üretilmiştir (Özbayoğlu ve Atalay, 2000; Kurşun, 2003).

2.2.2. Nadir Toprak Minerallerinin Flotasyonu

Flotasyon, çok ince tane boyutlarına sahip tanelerin zenginleştirilmesine olanak sağlaması ve bir yatağın kendine özgün mineralojisine göre prosesin biçimlendirilebilmesi gibi nedenlerle nadir toprak elementleri cevherlerinin zenginleştirilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır (Jordens vd., 2013). Bununla beraber Bayan Obo ve Mountain Pass cevherleşmeleri dışında, NTE zenginleştirmede flotasyon yönteminin kullanılması konusunda yayınlanmış literatür kısıtlıdır (Sorensen ve Lundgaard, 1966).

2.2.2.1. Nadir Toprak Minerallerinin Yüzey Kimyası

Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, elektriksel çift tabaka (EÇT) çeşitli flotasyon reaktiflerinin adsorbsiyonunu yönetmekte, bu da bir mineralin flotasyon özelliğini direkt olarak etkilemektedir. EÇT; toplayıcıların mineral yüzeylerine adsorbsiyonunda mineral yüzeylerindeki elektriksel yüklerin işareti ve büyüklüğünü kontrol ederek, toplayıcıların kimyasal adsorbsiyonunu engelleyerek flotasyon işlemini etkilemektedir. Flotasyonda mineral yüzeyleri için, EÇT'yi karakterize etmede kullanılan çok önemli bir özellik, zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değeri olan izoelektrik noktasıdır (IEP). IEP, verilen bir pH aralığında bir mineral yüzeyindeki yük işaretini tahmin etmede kullanılabilmektedir. Bir mineralin zeta potansiyel değerindeki değişimleri ve IEP değerini anlamak, bununla beraber bir toplayıcının suda ve çeşitli pH seviyelerinde iyonlaşma davranışının bilinmesi, mineral yüzeyindeki toplayıcı adsorbsiyon mekanizmasını tahmin edebilmeye imkan sağlamaktadır. Bir cevherdeki farklı minerallerin IEP değerleri, bir mineralin diğer minerallerden etkin olarak ayrılmasına imkan sağlayan flotasyon şartlarını belirlemede ve flotasyonu anlamada önemli olmaktadır (Yiğit ve Özkan, 2007; Jordens vd., 2013).

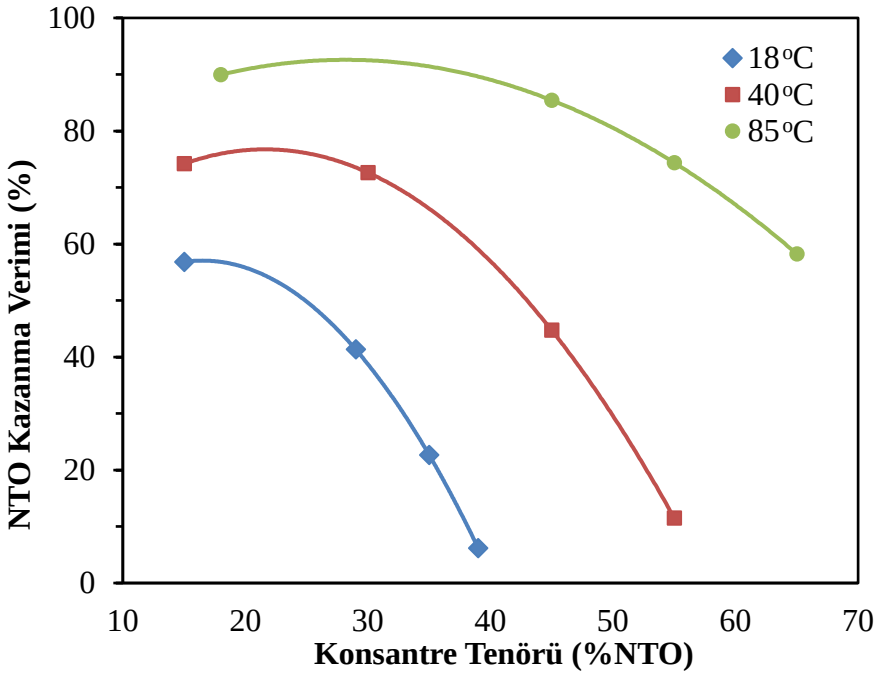
Literatürde önemli NTE minerallerinin IEP değerleri, monazit için pH 1,1-7,0, bastnazit için pH 4,6-9,5 ve ksenotim için pH 2,3-7,0 geniş aralıklarda değişkenlik göstermektedir. NTE mineralleri için gözlenen tutarsızlıklar, bu üç mineralin de sınırlı derecede çözünebilirliğe sahip olmalarına bağlanmaktadır. Ayrıca potansiyeli belirleyen iyonlar (elektriksel çift tabakanın oluşması sırasında hem mineral yüzeyi hem de sulu faz ile etkileşim gösterebilen iyonlar), kompozisyon, mineral yüzeylerinin yapısı mineral örneklerinin kaynağına bağlı olarak önemli derecede değişiklik gösterebilmektedir (Cheng, 2000).

2.2.2.2. Bastnazit Mineralinin Flotasyonu

Flotasyon yöntemi bastnazit zenginleştirmede, en büyük iki nadir toprak rezervi olan Mountain Pass ve Bayan Obo da dahil dünyanın birçok bölgesinde kullanılmışır (Zhang ve Edwards, 2012).

Bastnazit Flotasyonunda Kullanılan Toplayıcılar

Yağ asitleri, yaygın olarak bulunabilmeleri ve flotasyondaki genel kullanımları nedeniyle bastnazit flotasyonunda tercih edilen toplayıcılar olmuşlardır. Bununla beraber konu ile ilgili yapılan çalışmalarda yağ asitlerinin bastanzit flotasyonunda seçimli olmadıkları, kabul edilebilir bir ayrım için büyük hacimlerde bastırıcı eklentisi ve sıcaklık artışı (Şekil 2.13) gerektirdikleri ortaya konulmuştur (Cheng vd., 2007; Bulatovic, 2010).

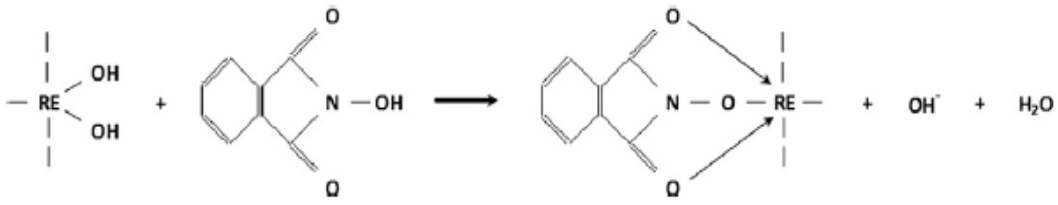


Şekil 2. 13: Yağ asidi kullanılan bastnazit flotasyonunda sıcaklığın etkisi (Bulatovic, 2010).

Anyonik toplayıcılar olan yağ asidi ve hidroksamatların bastnazit minerali yüzeyine adsorbsiyonunun zeta potansiyelinin negatif olduğu pH değerlerinde gerçekleşmesi nedeniyle kimyasal adsorbsiyon olduğuna inanılmaktadır. Hidroksamatların kullanımı ile daha iyi flotasyon sonuçlarının elde edilmesi, toplayıcı moleküllerinin mineral yüzeyinde bulunan nadir toprak katyonlarıyla kısmen stabil şelatlar oluşturması ile açıklanmaktadır. Bunun sonucunda

da aynı mineral yüzeylerinde yağ asitlerine kıyasla daha yüksek stabiliteye sahip kompleksler oluşmaktadır (Pavez vd., 1996).

Hidroksamik asitler metal katyonları ile şelat oluşturabilmektedir (Şekil 2.14). Bu bileşikler, geleneksel reaktiflerle karşılaştırıldığında seçiciliği artırmayı amaçlayan toplayıcılar olarak literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmişlerdir. Hidroksamik asitler bir çözeltideki nadir toprak katyonlarıyla etkileşime girerek hidroksilat olmuş nadir toprak iyonlarını oluşturmabilmekte, bunlar da mineral yüzeylerine adsorblanarak ek aktivasyon bölgeleri olarak davranmabilmektedirler. (Assis vd., 1996; Cheng vd., 1996; Jordens vd., 2013).



Şekil 2. 14: Bastnazit yüzeyi ve N-hidroksil fitalicimid arasındaki şelatlaşma reaksiyonunun şematik gösterimi (Jordens vd., 2013).

Sıcaklığın bastnazit flotasyonu seçimliliği üzerindeki etkisi, bastnazit üzerine toplayıcı adsorbsiyonu oranındaki kalsit ve barit gibi gang minerallerine göreceli olarak önemli artış ile bağlantılıdır. Artan sıcaklığın Mountain Pass cevherinin flotasyonu üzerindeki etkileri, sıcaklığın artmasıyla yağ asitlerinin ve mineral yüzeyindeki katyonların artan çözünürlüğü, buna bağlı olarak da bastnazit yüzeyinde gang minerallerine kıyasla seçimli olarak artan toplayıcı adsorbsiyonu ile açıklanmıştır. Bastnazit üzerindeki bu sıcaklığa bağlı toplayıcı adsorbsiyonu artışı, Mountain Pass cevheri için artan sıcaklıkla fiziksel adsorbsiyondan kimyasal adsorbsiyon mekanizmalarına sadece bastnazit mineralinin geçiş yapabilmesine bağlı olduğu söylenebilmektedir (Şekil 2.15) (Pavez vd., 1996).



Şekil 2. 15: Fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki geçiş bölgesini gösteren adsorbsiyon miktarına karşı sıcaklık adsorbsiyon izobarı (Jordens vd., 2013)

Pradip (1981) konsantredeki bastnazit tenörünün, optimum sıcaklık olan 75^{o}C den daha fazla yükselmesi durumunda düştüğü, ancak bastnazit veriminde düşme olmadığını gözlemlemiştir. Bu bulgu 75^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda gang minerallerinin daha yüksek miktarlarda toplayıcı adsorbladığını, bu nedenle de bastnazit konsantre tenörünü düşürdüğünü göstermiştir.

Daha sonraki çalışmalarında Pradip ve Fuerstenau (1985) hidroksamatın bastnazit, barit ve kalsit yüzeylerine serbest adsorbsiyon enerjisini, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplayabilmişlerdir. Çalışmanın sonuçları hidroksamatın bastnazit yüzeyine adsorbsiyonunun araştırılan tüm sıcaklıklarda, kalsit ve barite kıyasla termodinamik olarak tercih edildiğini göstermiştir.

Literatürde bastnazitin yağ asidi ile flotasyon performansını geliştirmek için fosforik asit, hidroksamik asit, petrolyum sülfonat ve patentli toplayıcı emülsiyonları gibi farklı toplayıcıların kullanımı da araştırılmıştır. Bu alternatif flotasyon çalışmalarında, reaktif kullanımının minimize edilmesi ve flotasyon pülpünü ısıtma gibi masraflı işlem kademelerini elimine edilmesine odaklanılmıştır (Cheng vd., 2007).

Karbonatların flotasyonunda fosfor bazlı toplayıcıların başarılı bir şekilde uygulanmaları için gereken asidik seviyelerdeki pH'ların korunmasının bu tip mineraller için zor olması nedeniyle hidroksamik asit toplayıcıların fosforik/fosfonik asit gibi fosfor bazlı toplayıcılara tercih edilebileceği görülmüştür (Ni vd., 2012).

Aslında demir cevherleşmesi içerisinde nispeten düşük miktarda nadir toprak minerallerinin bulunduğu büyük bir demir cevheri olan Bayan Obo cevherleşmesi için çok sayıda proses akım şeması geliştirilmiştir. Bu akım şemalarının birçoğunun ortak özelliği, demir içeren minerallerden nadir toprak ve benzer gang minerallerinin toplu flotasyonu ve akabinde NTO konsantresi kazanımı için selektif bir flotasyon kademesi içermeleridir (Gupta ve Krishnamurty, 1992; Zhang ve Edwards, 2012).

Cui vd. (2012) hidroksamatların bastnazit ve diğer nadir toprak oksitleri ile etkileşimini incelemişler, hidroksamatların nadir toprak minerallerinin sistemde bulunmadığı durumlarda kalsit ve barit gang mineralleriyle şelatlar oluşturacağını teyit etmişlerdir. Bununla beraber nadir toprak minerallerinin mevcut olduğu durumda ise, hidroksamatların nadir toprak minerallerinin yüzeylerine tercihli adbsorbsiyonunun (daha yüksek yüklü NTE^{+3} katyonlarına bağlı olarak) gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Bastnazit Flotasyonunda Kullanılan Bastırıcılar

Uygulamada olan nadir toprak flotasyon prosesleri için çeşitli bastırıcılar kapsamlı olarak incelenmişlerdir. Mountain Pass'da lignin sülfonat, kalsit ve barit gang minerallerini bastırmak için bastırıcı olarak devreye eklenmiştir ancak bu bastırıcı bir dereceye kadar bastnaziti de etkilemiştir. Bastnazit flotasyonunda sodyum karbonat (Na_2CO_3), hem flotasyon pH'sını hem de bastnazit ve ilgili gang minerallerinin (CO_3^{-2} bu mineraller için potansiyel tayin eden iyondur) yüzey özelliklerini etkileyen karbonat anyonları miktarının kontrolü için kapsamlı olarak kullanılmıştır (Jordens vd., 2013). Smith ve Shonnard (1986) sodyum karbonat eklentisinin kalsit ve baritin negatif yüzey yükünün büyüklüğünü tercihli olarak arttırdığını, bastnaziti ise etkilemediğini göstermişlerdir. Bununla beraber Fuerstenau ve Pradip (1991) artan sodyum karbonat eklentisi ile birlikte, pH 9 şartlarında hem kalsit hem de baritin yüzey yükünün pozitif, bastanzitin ise negatif olduğunu göstermiştir. Bu etki, negatif yüklü lignin sülfonat molekülünün pozitif yüzey yüklü barite adsorblanarak bastırıcı etkisini göstermesine, böylece yağ asidi moleküllerinin bastnazit minerali yüzeyine daha yüksek miktarlarda adsorblanmasına yardımcı olmaktadır. Aynı çalışma lignin sülfonatın seçici özelliğinin Mountain Pass tesisinde uygulanan yüksek sıcaklıktan etkilenmediğini de ortaya koymuştur (Jordens vd., 2013).

Sodyum florit ve sodyum heksaflorosilikat farklı araştırmacılar tarafından Mountain Pass sisteminde barit ve kalsit gang mineralleri için genel bastırıcılar olarak kullanılmışlardır. Bayan Obo'da sodyum silikat, Mountain Pass cevherinde bulunmayan demir içeren ve silikatlı minerallerin bastırılmasında kullanılmıştır. Bayan Obo cevherlerinin hidroksamik asit ile flotasyonunda sodyum silikat başarı ile kulanılmıştır. Eklenen sodyum silikat tüm mineralleri bastıracak kadar yüksek (25 kg/ton) olmuştur. Sodyum silikatın alüm veya karboksimetil selüloz ile birlikte kullanımının ise gang minerallerinin verimli olarak bastırılması için gerekli dozajı azalttığını ortaya koymuştur. Sodyum metafosfatın hafif alkali pH ve bir hidroksamik asit toplayıcı varlığında kalsit için verimli bir bastırıcı olduğu ortaya konmuştur. Sodyum hekzaflorosilikat da ayrıca Bayan Obo cevherlerinde florit, kalsit ve barit minerallerini bastırıcı ve de nadir toprak minerallerini canlandırıcı göreviyle kullanılmıştır (Jordens vd., 2013).

2.2.2.4. Monazit Mineralinin Flotasyonu

Monazit üretiminin büyük bir kısmı mineral kumu rezervlerinden yapılmaktadır. Garnet, ilmenit, şeyl ve silikat mineralleri içeren mineral kumu rezervlerinden monazit kazanımında, fiziksel zenginleştirme veya fiziksel ön zenginleştirme ile flotasyonun kombinasyonu kullanılmaktadır (Bulatovic, 2010).

Monazit minerallerinin flotasyonu, rezervlerinin farklı mineralojisi ve de Bayan Obo ve Mountain Pass proseslerinin aksine kısıtlı olması nedeniyle bastnazit mineralininkinden farklıdır. Monazit gang mineralleri arasında ilmenit, rutil, kuvars ve zirkon yer alabilmekte, bu minerallerin kabul edilebilir oranda bir ayrımı için ise bastnazit cevherlerinden farklı flotasyon reaktifleri gerekmektedir (Jordens vd., 2013).

Monazitin yüzeyinde de bastnazitte bulunan birçok nadir toprak katyonunun bulunması nedeniyle, kullanılan toplayıcılar (yağ asitleri ve hidroksamatlar) basnazit flotasyonundakine benzer şekilde davranmaktadır. Hem yağ asitlerinin hem de hidroksamatların monazit mineralinin yüzeyine adsorbsiyon mekanizmalarının bastnazit mineraline benzer şekilde kimyasal olduğuna inanılmaktadır. Bu toplayıcıların artan sıcaklıkla birlikte artan bastnazit seçimlilikleri, monazit flotasyonunda da benzer şekilde geçerlidir (Jordens vd., 2013).

Monazit Flotasyonunda Kullanılan Bastırıcılar

İki tipik monazit gang minerali olan zirkon ve rutilin selektif flotasyonun mümkün olabilmesi için bir bastırıcı kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan bastırıcılar içerisinde sodyum silikat (bastnazit flotasyonunda da kullanılmaktadır), sodyum sülfit ve sodyum okzalat yer almaktadır. Hem sodyum sülfit hem de sodyum okzalatın bastırma mekanizmasının kısmen monazit mineralinin selektif canlandırılmasına bağlı olduğu bildirilmiştir (Zakharov vd., 1967; Abeidu, 1972; Bulatovic, 2010).

Sodyum sülfitin zirkon üzerinde dozaja bağlı olarak hem canlandırıcı hem de bastırıcı etkisinin olduğu bildirilmiştir. Zakharov vd. (1967), az miktarda eklenmesi durumunda (10 mg/L) sodyum sülfitin zirkon, piroklor ve monazit minerallerini canlandırdığını göstermiştir. Bununla beraber dojaz arttıkça (37,5 mg/L'ye kadar) piroklor ve zirkon bastırılmış, monazitin flotasyon durumu ise değişmemiştir. Zirkonun sodyum sülfit ile bastırılması, SH^- ve S^{-2} iyonlarının mineral yüzeyine adsorblanması ve bunu takiben mineral yüzeyinde metal katyonlarının bulunmayışı, bunun da toplayıcı adsorblanması için potansiyel bölgelerin azalışı ile açıklanmıştır. Monazit canlanışı ise SH^- iyonlarını oksitleyen ve yağ asidi toplayıcı moleküllerinin monazit yüzeyine adsorblanmasına imkan tanıyan monazit yüzeyindeki nadir toprak katyonlarının geniş oksitleme gücüyle açıklanmıştır. Alternatif bir açıklama ise sodyum sülfit bulunması durumunda sodyum oleatın zirkon ve piroklor yüzeylerinden selektif desorbsiyonu ve buna eşlik eden monazit yüzeyinden tam olamayan desorbsiyonuna işaret etmektedir.

Abeidu (1972)'ye göre, sodyum sülfit ile monazit canlanmasının tek olası mekanizması zirkon mineralinin sodyum sülfit ile verimli olarak bastırılması ve zirkon yüzeyindeki silikat iyonlarının bağlanma veya reaksiyon gösterememesi ile açıklanabilmektedir.

Diğer önemli monazit bastırcılar ise nişastalardır. Nişastalar; sülfonatlar, katyonik aminler, fosforik asit esterleri, özel bir toplayıcı emülsiyonu (bastnazit flotasyonunda kullanılan patentli tolayıcı emülsiyonundan farklı olarak) gibi birçok toplayıcı ile birlikte kullanılmıştır. Bu toplayıcı sistemlerinin birçoğu, Mountain Pass veya Bayan Obo cevherlerinin aksine endüstriyel koşullarda kapsamlı olarak kullanılmamışlardır (Jordens vd., 2013).

2.2.2.5. Diğer Nadir Toprak Cevherlerinin Flotasyonu ve Zenginleştirilmesi

Ksenotim gibi nadir toprak mineralleri veya Avustralya'daki Mount Weld gibi bazı yeni kompleks cevher rezervlerinin flotasyonu konularında bastnazit ve monazit flotasyonuna kıyasla daha az sayıda çalışma mevcuttur.

Ksenotim minerallerinin yüzey özellikleri Cheng (2000) tarafından incelenmiştir. Bu mineral için sıfır yük noktası (SYN) konusunda incelenen literatür değerleri, bastnazit ve monazit için elde edilen sonuçlara benzer şekilde geniş bir aralık göstermektedir. İlgili çalışma ayrıca hem monazit hem de ksenotim minerallerinin kimyasal kompozisyonlarındaki değişimi ortaya koymuş, bunun da bu minerallerin bildirilen SYN ve IEP değerlerindeki geniş değişimin muhtemel nedeni olduğu kanaatine varılmıştır. Monazit ve ksenotim minerallerinin flotasyonu konusundaki bir başka çalışma, sodyum oleat toplayıcı kullanıldığında sodyum florit eklenmesinin köpüğe yapışma zamanını sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde etkilediği sonucuna varmıştır. Yüksek sodyum florit eklentisi ile, köpüğe yapışma süreleri artan sıcaklıkla azalmakla birlikte yetersiz sodyum florit eklenmesi durumunda köpüğe yapışma sürelerinin esasen arttığı gözlenmiştir. Bu bulgular, NTE minerallerinin zenginleştirilmesinde doğru tipte toplayıcı kullanımına ek olarak, flotasyon reaktiflerinin optimum konsantrasyonlarının belirlenmesinin de önemini göstermiştir (Cheng, 2000).

Başka bir nadir toprak flotasyon prosesi monazitin tamamen bastırılması ve tanımlanmamış bir itriyum mineralinin asidik pH'da fosforik asit ve organik bir bastırıcı kullanarak ters flotasyon yöntemiyle kazanılmasını ortaya koymuştur. Doğal hidrofobik gang mineralleri (albit, kloritler ve aegirin) toplayıcı eklenmesine gerek olmadan yüzmüşlerdir (Ferron vd., 1991).

1960'lı yıllarda, Grönland'daki Kvanefield nadir toprak rezervi için, sodyum oleatın toplayıcı, sodyum silikatın da bastırıcı olarak kullanıldığı monazit ve steenstrupine flotasyonu araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca nadir toprak minerallerinin canlandırılması için lantan iyonlarının kullanımı incelenmiş ve kısıtlı bir başarı elde edilmiştir. Lantan iyonu artışı monazit ve steenstrupine flotasyon kazanımı ile direkt olarak korele edilmekle birlikte aşırı lantan iyonu eklentisinin gang minerallerinin (arfedsonit ve aegirin) flotasyonunu arttırdığı bulunmuştur (Sorensen ve Lundgaard, 1966).

Jorjani ve Bagherieh (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, İran'daki Chadormlu demir cevheri zenginleştirme tesisinin apatit içeren artıkları önemli bir NTE kaynağı olarak

tanımlanmıştır. Apatit fosfat endüstrisi için önemli bir mineraldir ve bu sınıftaki minerallerin yağ asidi toplayıcı sistemleri kullanılarak flotasyonu detaylı olarak incelenmiştir. Kalsit ve florit gibi yaygın gang minerallerinin benzer kimyasal yapıları nedeniyle, sodyum oleat gibi yağ asitleri apatit yerine tercihli olarak bu gang minerallerine adsorblanmaktadır. Rusya'daki Kola Yarımadası apatitleri, toplayıcı olarak tall yağı ve bastırıcı olarak sodyum silikat kullanılarak başarılı bir şekilde zenginleştirilmiştir. Bir kaba, iki süpürme ve üç temizleme basamağı olmak üzere altı flotasyon kademesinden sonra %94,8 apatit içeren konsantre, %94 fosfat kazanma verimiyle elde edilmiştir (Jorjani ve Bagherieh, 2007).

Bir diğer önemli nadir toprak rezervi Avustralya'daki Mount Weld'dir. Buradaki rezervin kompleks mineralojisi halihazırda işleyen NTE madenlerinden farklıdır. Mount Weld cevherini oluşturan bazı nadir toprak mineralleri içerisinde monazit, cheralite, serianit, florensit ve az miktarda rhabdophane yer almaktadır. Götit, apatit, crandalite, dolomit, kriptomelan ve jakobsit ise gang mineralleri olarak bulunmaktadır. Bu cevher için iki farklı flotasyon prosesi önerilmiştir. Chan (1992) tarafından önerilen akım şemasında; ikincil amino modifiye sülfonlatlaşmış yağ asidi içeren bir toplayıcı emülsiyonu, köpük stabilize edici bir yağ, bastırıcılar olarak da sodyum sülfit, sodyum silikat ve nişasta kullanılmıştır. Bu çalışmada ayrıca uygun bir bastırıcı geliştirilmesi durumunda bir amin toplayıcı kullanımının mümkün olacağı ve amin kullanımının, aminin flotasyon sonrasında mineral yüzeylerinden uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından avantajlı olacağı ortaya konulmuştur. Guy vd. (2000) tarafından ortaya konulmuş olan ikinci yöntemde, toplayıcı olarak bir yağ asidi, bastırıcı olarak da sodyum sülfit, nişasta ve sodyum silikat kullanmıştır. Bu iki çalışmadan ulaşılan sonuç NTE cevherlerinin flotasyonunda yeni reaktifler geliştirmenin önemi olmaktadır.

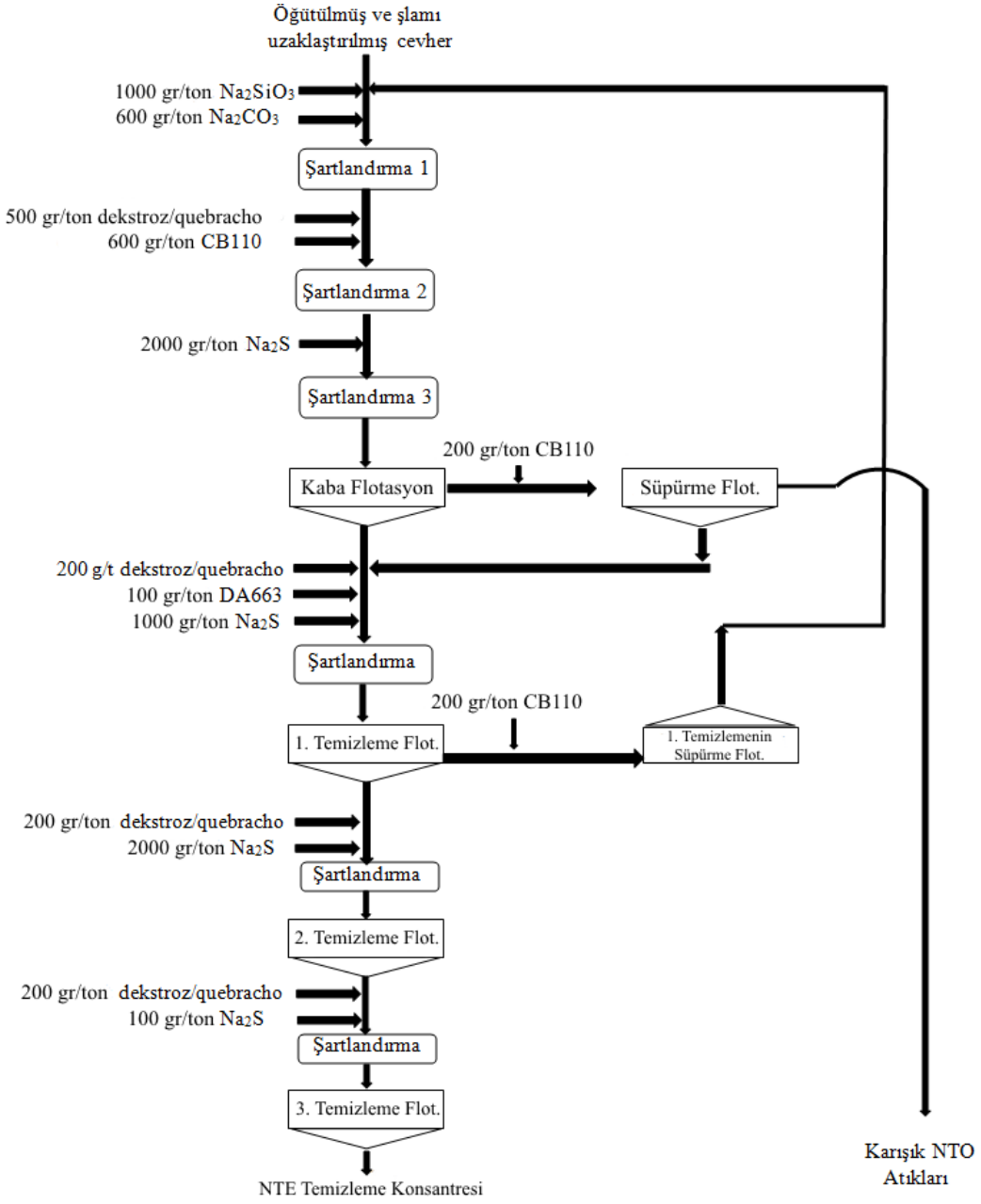
Mount Weld (Avustralya) Kompleks Cevherinin Flotasyonu

Dünya'da Güney Afrika ve Batı Avustralya'dakilerin de aralarında yer aldığı çeşitli büyük kompleks monazit cevher rezervleri mevcuttur. Bu tip cevherleşmelerden, Batı Avustralya'daki Mount Weld cevheri üzerinde önemli araştırma ve geliştirme çalışmaları yürütülmüştür. Mount Weld cevheri, içerdiği monazitin yaklaşık %50'sinin -25 μm gibi ince bir fraksiyonda bulunduğu yüksek derecede kompleks bir cevherdir. Hematit, demir hidroksitler, fosfatlar ve alüminosilikatlar cevherde bulunan ana gang mineralleridir. Zenginleştirme aşamasında temel hedef, maksimum miktarda şlamı en az NTO kaybıyla sistemden uzaklaştırmaktır. Şlam

fraksiyonundaki NTO kayıpları şlam atma boyutuna bağlı olup, en az NTO kaybı, yaklaşık 4 µm d80 boyutunda şlam atılması durumuda gerçekleşmektedir (Bulatovic, 2010).

Şlam atma kademesinde farklı dağıtıcıların kullanımının şlam fraksiyonundaki monazit kaybı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bu dağıtıcılar bir yüzey aktif reaktif ile modifiye edilmiş farklı molekül ağırlığındaki akrilik asiterin karışımıdır. Dağıtıcıların kullanıldığı şlam fraksiyonunun mineralojik analizi, şlamın %80 kadarının demir hidroksitler ve 2-3 µm boyutundaki ultra ince killerden oluştuğunu ortaya koymuştur (Bulatovic, 2010).

Flotasyon çalışmaları, öğütülmüş ve şlamı uzaklaştırılmış cevher üzerinde gerçekleştirilmiştir. Optimum öğütme inceliği yaklaşık 65 µm d_{80} boyutudur. Çeşitli toplayıcı ve bastırıcı sistemleri incelenmiştir. Mount Weld cevherinde en iyi performansı modifiye yağ asidi toplayıcılar göstermiştir. Şartlandırmada Na_2S-$9H_2O$ kullanımının monazit tenör ve verimi üzerinde önemli etkisi gözlenmiştir. Mount Weld cevherinin zenginleştirilmesi için geliştirilen nihai akım şeması Şekil 2.21'de görülmektedir. Pülp, flotasyon sırasında reaktiflerle yaklaşık %60 pülpte katı oranında (PKO) şartlandırılmıştır. CB110 toplayıcı, hidrokarbon yağı ile modifiye edilmiş ve daha sonra oksitlenmiş yağ asidi karışımından oluşmaktadır. Nihai sonuç olarak %58,5 monazit içeren konsantre, %77,5 monazit kazanma verimiyle elde edilmiştir (Bulatovic, 2010).



Şekil 2. 16: Mount Weld nihai flotasyon akım şeması (Bulatovic, 2010).

Ödyalit Flotasyonu

Stark vd. (2016) Norra Karr, İsveç ödyalit cevherinin zenginleştirilmesi için manyetik ayırma ve doğrudan selektif flotasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği test etmişlerdir. Kullanılan numunedeki ödyalit yaklaşık %4 NTE içemektedir. Manyetik ayırma ödyalit cevherinin işlenmesi için uygulanabilmektedir. Manyetik alan kuvveti artışına bağlı olarak NTE zenginleştirme verimi de artmaktadır. İki aşamalı kaba ve süpürme kademesi içeren flotasyon kademesi ile NTE içeriğinin yaklaşık %81'i kazanılmış, giriş miktarının %48'i ise sistemden

uzaklaştırılmıştır. Bununla beraber elde edilen %0,76 konsantre tenörü akabindeki hidrometalurjik işlem basamakları için yeterli değildir. Bu nedenler cevherden doğrudan selektif flotasyon ile eudialyte kazanımı için yeni bir reaktif reçetesi geliştirilmiş ve farklı numuneler ile test edilmiştir. Reçetede, bastırıcı olarak oksalik asit ve sodyum heksametafosfat, toplayıcı olarak mono/difosforik asit esterlerinin bir karışımı bulunmakta ve flotasyon pH 4'ün altındaki gerçekleştirilmektedir. Çalışma sonucunda, bu yeni yöntemin, hem ham cevher, hem de manyetik ön konsantre için uygulanabilir olduğunu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak yaklaşık %2 Y, Ce, La tenörlü konsantre elde edilmiştir (Stark vd., 2016).

Steenstrupin Flotasyonu

Steenstrupin esasen bir sodyum lantanid fosfo-silikat olmasına karşın, kimyasal formülasyonu, yapısında birçok farklı element bulunabilmesi nedeniyle kolaylıkla kavranamamaktadır. Kristal kafes yapısında gelişen radyasyon hasarına bağlı olarak koyu kahverengi renktedir. Çalışmada zenginleştirilen mineraller esas itibariyle nadir toprak mineralleri olup, toplayıcı olarak yağ asitleri ile yüzdürülebilmişlerdir. Çalışmada toplayıcı olarak oleik asit kullanılmış ve ayrıca serbest asit ile sodyum oleat ilavesi arasında bir karşılaştırma yapılmıştır (Sorensen ve Lundgaard, 1966).

Sonuçlar, lantanid fosfo-silikatların, toplayıcı olarak oleik asit ve bastırıcı olarak sodyum silikat ile seçici bir biçimde flotasyona tabi tutulabileceğini göstermiştir. Deneyler ayrıca linoleik asidin oleik asitten daha etkili bir toplayıcı olduğunu ortaya koymuştur. Deneylerde karakteristik bir özellik ise proses suyundaki katyonlara karşı duyarlılık gözlenmiş ve bu nedenle canlandırıcı olarak da lantan kullanılmıştır (Sorensen ve Lundgaard, 1966).

2.2.2.6. Allanit Flotasyonu

Plaskin vd. (1970) allanit mineralinin metamikt karakterinin flotasyon üzerindeki etkisini belirlemek için beş farklı mineral numunesi seçmişlerdir. Çalışmada toplayıcı olarak sülfonatlanmış karboksilik asitler (C_{12}-C_{16}) kullanılmıştır. Toplayıcı sulu bir emülsiyon halinde beslenmiş ve 60°C'ye ısıtılmıştır. Toplayıcı ile şartlandırma süresi 3 dk; flotasyon süresi ise 8 dk olmuştur. Deney sonuçlarına göre, dört metamikt allanit örneğinin flotasyon özelliklerinin, kristalin allanitinkinden belirgin olarak farklılık gösterdiği görülmüştür. Kristalin allanitin flotasyon verimi, 30 mg/L toplayıcı konsantrasyonunda %80'den fazla olmuş ve 40-45 mg/L bir toplayıcı konsantrasyonunda ise %90'a kadar ulaşmıştır. Metamikt allanitlerin flotasyon

verimi ise ortalama %35-40, bir numune için ise zayıf aktifleştirilmiş kuvars ile hemen hemen aynı olan %25 seviyesinde olmuştur. Ortamın pH değerindeki değişim, kristalin allanite kıyasla metamikt allanit flotasyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir. Daha sonraki araştırmalarda anyonik toplayıcıların kristalin ve metamikt allanit yüzeyleriyle etkileşimin olası mekanizmasını kızıl ötesi (IR) spektrumu ile yorumlanmıştır. IR spektrumlarının yorumlanması, anyonik bir kollektörün kristal allanit yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu doğrulamıştır. Metamikt allanitte ise çok zayıf bantlar izlenmiş, bununla beraber mineral yüzeyinde toplayıcı ile kimyasal tepkimeye girmeyen ve son derece gelişmiş yüzeylere sahip kolloidler olarak bulunan çok güçlü demir, magnezyum ve alüminyum hidroksil bandları gözlemlenmiştir. Flotasyon sırasında, bu kolloidal yapılar muhtemelen kolayca mineral yüzeyden ayrılmakta, böylece toplayıcının sağlam bir şekilde bağlanmasını engellemektedirler (Plaskin vd., 1970).

Allanit flotasyonu konusunda Jordens vd. (2014)'nin yaptığı çalışmada üç farklı toplayıcı sınıfının (yağ asidi, hidroksamat ve amin) varlığında allanit ve kuvarsın yüzey kimyası özellikleri ve flotasyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmadaki incelemelerde tane yüzeyindeki toplayıcı etkileşimini anlamak amacıyla zeta potansiyeli ölçümleri yapılmış, minerallerin farklı toplayıcılarla flotasyon cevabının değerlendirilmesi için mikro flotasyon testleri gerçekleştirilmiş ve flotasyon sonuçlarının görsel olarak açıklamasını yapmak amacıyla hava kabarcığı-tane tutunma fotoğrafları çekilmiştir. Sonuç olarak allanitin geniş bir pH aralığında ve 200 gr/ton dozajında dodesilamin (DDA) toplayıcı kullanılarak yüzdürülebileceği görülmüştür. Bu toplayıcının allanit yüzeyine muhtemel adsorbsiyon mekanizmasının zeta potansiyeli sonuçlarının da desteği ile fiziksel adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Bu koşullarda, kuvarsın daha yüksek bir flotasyon verimine sahip olması nedeniyle allanitin kuvarstan seçimli olarak ayırımı mümkün değildir. Çalışmada DDA dozajını 20 gr/ton'a düşürerek, kuvars gangının ters flotasyonu yoluyla kuvarsın allanitten selektif olarak ayırımı mümkün olabileceği belirtilmiştir. Bu toplayıcı ile pH 7'de allanit verimi çok düşük seviyelerde iken yaklaşık %60 kuvars verimi elde edilmektedir. Ayırca hem sodyum oleat hem de benzohidroksamik ile allanitin kuvarstan selektif flotasyon ile ayrılmasının mümkün görünmediği ifade edilmiştir. Benzohidroksamik asit için bu bulgu nadir toprak minerallerinin flotasyonunda hidroksamat kullanımı hakkındaki mevcut literatür bilgileri ile çelişmektedir. Bununla beraber benzohidroksamik asit ile mikroflotasyonun köpürtücü seçimine yüksek derecede duyarlı olduğu ortaya konulmuştur. Metil izobütil karbinol (MIBC) gibi zayıf

köpürütücülerin hidroksamatlar ile başarılı bir flotasyon için yeterli köpük oluşumu sağlamadığı görülmüştür. Köpürtücü olarak F150 kullanıldığında ise benzohidroksamik asit ile hem allanit hem de kuvars veriminde artış görülmüştür (Jordens vd., 2014).

Kanada'daki Thor Gölü rezervinde hafif nadir toprak mineralleri olarak bastnazit, synchysite, allanit ve monazit bulunmaktadır. Thor Gölü, Kuzeybatı Bölgeleri'nde bulunan Nechalacho NTE Projesinde NTE minerallerini konsantre hale getirmek için geliştirilen ilk flotasyon akım şemasında toplayıcı olarak alkil fosfatlar ve fosforik asit ester kullanılmıştır. Açık devre ve kapalı devre flotasyon testleri ile birlikte pilot tesis testleri, Thor Gölü cevherindeki: zirkonyum oksitin %90, niobyum oksitin %69 ve tantal oksitin %63 oranlarında verimlerle kazanılabildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca flotasyon akım şemasını potansiyel olarak basitleştirmek ve geri kazanımları iyileştirmek amacıyla, NTE mineralleri için alternatif toplayıcılar olarak hidroksamatlar kullanan bir test programı yürütülmüştür. Xia vd., (2014) üç ayrı hidroksamat kullanarak NTE tenörü ve veriminde mikroflotasyon testlerinden elde edilen sonuçları sunulmuşlardır. Sonuçlarda aynı zamanda alkil fosfatlar fosforik asit esteri ile karşılaştırılmıştır. Fosfonik toplayıcılardan farklı olarak, hidroksamatları toplayıcı olarak kullanıldığı deneylerde şlamın uzaklaştırılması NTE geri kazanımı üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Üç hidroksamat arasında, salisilik hidroksamat tarafından üretilen konsantreler için La, Ce ve Nd tenörleri toplam ~%10 ile en yüksek seviyede gözlenmiştir (Chelgani vd., 2013; Xia vd., 2014).

Yang vd.'nin (2015) yaptığı bir başka çalışmada, NTE minerali olarak karbonatlar, silikatlar, oksitler ve diğer NTE minerallerini (zirkon, piroklor vs.) içeren bir karmaşık yapıda NTE cevherinin flotasyon ve yüksek gradyanlı manyetik ayırıcı ile zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Çalışmadaki flotasyon deneyleri kapsamında hidroksamat, yağ asidi, sülfosükkinamat tipi reaktifler ve sodyum oleat toplayıcı olarak kullanılmıştır. Serit-(Ce) ve allanit gibi silikatlı NTE minerallerinde oldukça yüksek kazanma verimleri elde edilmiş olup, serit ve allanit için kazanma verimleri sırasıyla %86 ve %65 olmuştur (Yang vd., 2015).

2.2.3. Nadir Toprak Cevherlerinin Kimyasal Çözündürme (Liç) Yöntemleri ile Zenginleştirilmesi

Nadir toprak cevherlerinin kimyasal çözündürme ile kazanılması, cevherde bulunan nadir toprak minerallerinin bir ön işlem ile ayrıştırılmasını ve nadir toprak elementlerinin bu ayırşan

minerallerden kimyasal çözündürme kademelerini içermektedir. Cevher zenginleştirme yöntemleri ile elde edilen konsantreler; asit ile kavurma, kostik çatlatma ve klorlama gibi proseslerle ile ayrıştırılabilmektedir. Nadir toprak elementleri seçimli olarak kazanılabilen elementlerdir. NTE'nin kazanım işleminin seçimi konsantredeki minerallerin türüne, konsantrenin tenörüne ve hedeflenen ürünlere bağlıdır (Zhang ve Zhao, 2016).

NTE liç işlemlerinde kinetik inceleme nadir toprak cevher ve minerallerinin liç mekanizmasını bilmek ve kazanımına uygun nadir toprak elementi teknolojisini seçmek için bir gerekliliktir. Cevherlerde ve minerallerdeki nadir toprak elementlerinin yüksek verim ve düşük kimyasal tüketimi ile liç işlemine tabi tutulabilmesi için ise bilimsel bir yaklaşım ve teorik bir temelde liç koşullarının optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir (Jun vd., 2010).

NTE kazanım işlemlerinde, mineralleri ayrıştırmak ve nadir toprak elementlerini çözeltiye almak için bir veya daha fazla reaktif kullanılmaktadır. Bu reaktifler esas olarak inorganik asitler, alkaliler, elektrolitler ve klor gazıdır. Sık kullanılan asitler sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asittir (HNO_3). Sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) en yaygın kullanılan alkalilerdir. Yaygın kullanılan elektrolitler arasında ise amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$), amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) yer almaktadır. HCl, HNO_3 ve H_2SO_4, gadolinit, ödyalit ve allanit gibi silikat cevheri minerallerinden NTE liçinde sıklıkla kullanılır. Alkaliler ve H_2SO_4 esasen monazit ve ksenotim gibi fosfat cevheri minerallerinden nadir toprak elementlerini liç yöntemiyle kazanmak için kullanılırlar. Bastnazit gibi karbonatit nadir toprak mineralleri H_2SO_4 veya alkaliler kullanılarak kazanılır. HNO_3 esas olarak ödyalit ve apatit liçinde kullanılır. Nadir toprak elementlerinin iyon-adsorpsiyon kil çökeltilerinden ekstraksiyonunda, elektrolit çözeltileri kullanır. NTE'lerin ayrılması işleminde, karışık nadir toprak oksitler veya tek tek nadir toprak oksitler üretmek için solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi veya kimyasal çöktürme kullanılmaktadır (Zhang ve Zhao, 2016).

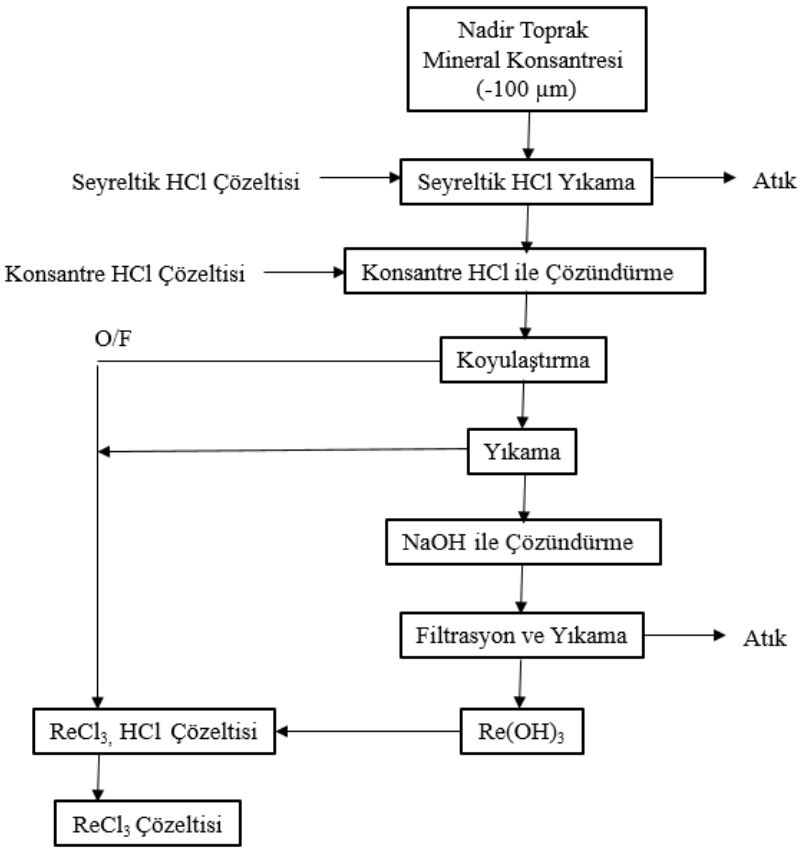
2.2.3.1. Hidroklorik Asit (HCl) Liçi

Seyreltik HCl, kalsiyum karbonatı çözmek için; konsantre HCl ise bastnaziti çözeltiye almak için kullanılır. Bastnazitin HCl ile reaksiyonu Eşitlik 2.1'de verilmektedir.

$$3NTCO_3F + 6HCl = 2NTCl_3 + NTF_3 \downarrow + 3H_2O + 3CO_2\uparrow \quad (2.1)$$

NT fluorürler, HCl ile çözündürme sonrasında kalıntıda kalırlar. İlk katı-sıvı ayırmadan sonra, NaOH, denklemde gösterildiği gibi kalıntıda kalan NT florürleri NT hidroksitlerine dönüştürmek için kullanılır (Eşitlik 2.2).

$$NTF_3 + 3NaOH = NTOH \downarrow + 3NaF \quad (2.2)$$



Şekil 2. 17: Bastnazit cevheri için HCl liçinin genel akım şeması (Zhang ve Zhao, 2016).

Konsantre HC1 ayrıca allanit, serit ve gadolinitin kazanımı için sıklıkla kullanılır. HC1, nadir toprak oksitleri, nadir toprak karbonatı ve diğer nadir toprak ara ürünlerini sonraki işlem aşamalarında çözmek için de kullanılabilir (Zhang ve Zhao, 2016).

2.2.3.2. Nitrik Asit (HNO_3) Liçi

Bir nadir toprak silikatı olan ödyalit mineralinin konsantresi %30-50 nitrik asit (HNO_3) kullanılarak çözeltiye alınabilmektedir. Nadir toprak elementlerine ek olarak Zr, Ta ve Nb elementleri de ödyalitten kazanılabilmektedir.

NTE'ler, izomorf yerdeğiştirme ile apatitin kristal matrisine girebilir. Apatitteki doğal nadir toprak içeriği çok düşüktür. Bununla birlikte, apatit, nispeten yaygın olarak bulunan bir mineral olduğundan, önemli nadir toprak element kaynaklarından biri olarak nitelendirilmektedir. Apatitin HNO_3, HC1 veya H_2SO_4 ile çözündürülmesi sonucunda liç çözeltisine nadir toprak elementleri de geçmektedir. Apatit, Eşitlik 2.3'de verilen denklem uyarınca gibi 60-70°C'de ve % 0-60 HNO_3 asit konsantrasyonunda kolaylıkla çözülebilmektedir (Zhang ve Zhao, 2016).

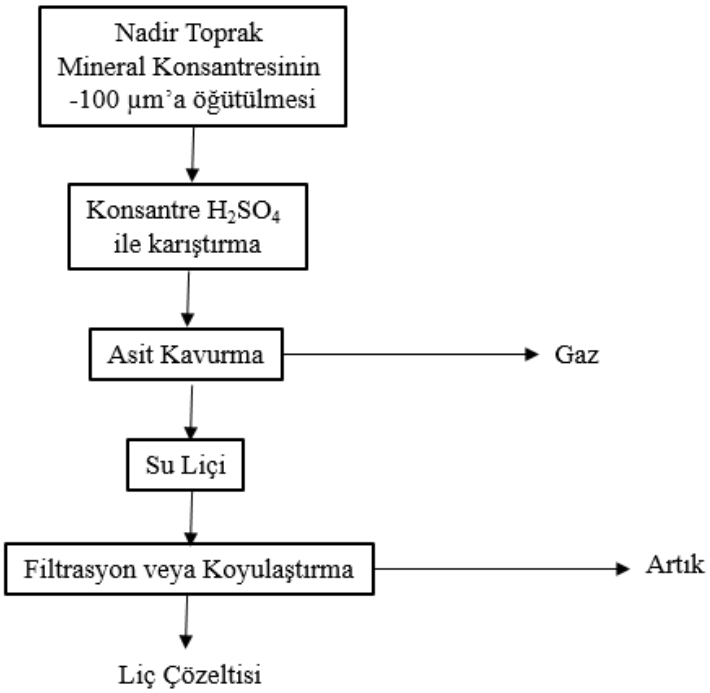
$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 = 3H_3PO_3 + 5Ca(NO_3)_2 + HF \quad (2.3)$$

2.2.2.3. H_2SO_4 ile Kavurma ve Su Liçi

Asit kavurma, düşük (<300°C) veya yüksek sıcaklıkta (>300°C) kavurma olarak sınıflandırılan temel bir NTE mineral ayrıştırma prosesidir. Düşük sıcaklıklı proses uygulanması durumda liç çözeltisindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için uzun ve karmaşık işlemler gerekmektedir. Bu nedenle günümüzde, asit-kavurma içeren NT ekstraksiyon işlemlerinin çoğunluğu yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıkta asit-kavurma işlemi nispeten basittir ancak hidrojen florür (HF), kükürt dioksit (SO_2), kükürt trioksit (SO_3) ve silikon tetraflüorür (SiF_4) gibi potansiyel olarak tehlikeli gaz çıkışlarına neden olmaktadır. Bu gazlarının çoğunu yakalamak için ilk aşamada genellikle bir sulu gaz yıkama sistemi kullanılmaktadır. Bu ilk yıkamada HF, H_2SO_4 ve H_2SiF_6 içeren karışık bir asit geri kazanılabilmektedir. Seyreltilmiş sodyum karbonat çözeltisi kullanan ikinci bir gaz yıkayıcı ise çıkış gazının atmosfere salınmadan önce arındırılması için kullanılmaktadır (Zhang ve Zhao, 2016).

Bastnazit ve monazit için genel bir asit-kavurma ve liç işlemine ait akım şeması Şekil 2.18'de gösterilmektedir. Proses; öğütme, karıştırma, kavurma, liç ve katı-sıvı ayırma işlemlerinden oluşmaktadır. NTE mineral konsantresi konsantre asit ile karıştırılmadan önce genellikle 100 μm'den daha ince boyuta öğütülür. Asit kavurma için döner fırın kullanılır. Kalıntıdan liç çözeltisini ayırmak için bir filtre veya tikiner kullanılabilir. Daha yüksek asit / cevher oranlarında, NTE'ler ve toryum daha çözünür hale getirilir. NTE'ler, toryum ve uranyum, H_2SO_4 asit-kavurma işlemi sırasında kolay çözünebilir sülfatlara dönüştürülür (Zhang ve Zhao, 2016). Genellikle H_2SO_4 ile liç işleminden sonra, depolama için ve hafif ve ağır fraksiyonların kaba bir ayrımını elde etmek için kullanılmak amacıyla NTE'ler, NT oksalat veya sodyum NT

çift sülfatlar olarak çöktürme ile geri kazanılır. Bu bileşikler daha sonra istenen ticari NT tuzlarına dönüştürülür (Kul vd., 2008).



Şekil 2. 18: Bastnazit ve monazit için genel asit kavurma ve liç prosesi akım şeması (Zhang ve Zhao, 2016).

2.2.3.4. Bastnazitin Liç Prosesi

NTE'leri bastnazit konsantresinden kazanmak için kullanılan konvansiyonel yöntem H_2SO_4 ile kavurma ve NaOH muamelesidir. Çin'de uygulanan kazanım işleminde öncelikle bastnazit, flotasyon ile yaklaşık %66 oranında NTO içeren cevherlerden konsantre edilmektedir. Bastnazit konsantresi daha sonra H_2SO_4 ile kavrulur ve ardından nadir toprak elementleri HCl liçi ile çözeltiye alınır. Nadir toprak ürünleri, daha sonra elde edilen nadir toprak klorürleri liç sıvısından, okzalik asit kullanılarak çöktürülerek geri kazanılır.

Genellikle, konvansiyonel işlemlerde, cevher zenginleştirme işlemleri ile üretilen yaklaşık %60 NTO içeren bir bastnasit konsantresi kullanılır. Flotasyon yoluyla üretilen konsantrelerde bastnazit benzer fiziksel özellikler gösteren kalsit ($CaCO_3$) ve diğer karbonat mineralleri ile bulunur. Mountain Pass'te, sıcak flotasyon ile elde edilen bastnazit konsantresi, kalsiyum karbonat minerallerini uzaklaştırmak için pH 1'de %10 derişimdeki HC1 solüsyonu ile çözündürülür. Buradan elde edilen $CaCl_2$ süzdürme çözeltisi, %68-72 NTO içeren bastnazit

konsantresinden koyulaştırıcılar ve tambur filtreler yardımı ile ayrılır ve akabinde kalsine edilir (Kul vd., 2008).

Kruesi ve Duker tarafından geliştirilen alkali muamelesi, Eşitlik 2.4, Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6'da verilen reaksiyonlarla tanımlanan üç adımlı bir işlemdir:

$$NTF_3 \cdot NT_2(CO_3)_{3(S)} + 6HCl \rightarrow NTF_{3(S)} + 2NTCl_3 + 3H_2O + 3CO_2 \quad (2.4)$$

$$NTF_{3(S)} + 3NaOH \rightarrow NT(OH)_{3(S)} + 3NaF \quad (2.5)$$

$$NT(OH)_{3(S)} + 3HCl \rightarrow NTCl_3 + 3H_2O \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.4'de verilen reaksiyon, NTE karbonatı çözmek ve NTE klorürler oluşturmak üzere, %31,45 derişimde HC1 çözeltisi ile gerçekleştirilmektedir. Eşitlik 2.5'deki reaksiyon ise serbest hale gelen NTE floritlerini hidroksitlere dönüştürmek için 96°C'de NaOH ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonra bu NTE floritler Eşitlik 2.6'da verilen reaksiyon uyarınca HC1 liçi ile çözülmektedir. İlk liç adımını atlayan alternatif prosesler de mevcuttur. Bu alternatif proseslerde bastnazit önce alkalinle muamele edilmekte ve daha sonra HC1 ile yıkanmaktadır. Bu, yalnızca NTE florürleri değil tüm NTE'leri hidroksitlere dönüştürse de daha fazla NaOH tüketmine neden olmaktadır. (Peelman vd., 2016).

2.2.3.5. Monazitin Liç Prosesi

NTM'leri kazanmak için, monazit içeren zenginleştirilmiş cevher konsantresi, genellikle hidrometalurjik ve bazen pirometalurjik işlemler sonrasında işlenmektedir. Birçok araştırmacı, monazit mineralinde bulunan NT fosfatlarının ayrışması için farklı prosesler bildirmiştir (Panda vd., 2014).

Monazitin endüstriyel olarak zenginleştirilerek toryum, uranyum ve lantanidlerin kazanılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında 155-200°C'de H_2SO_4 liçi, 140°C'de NaOH çözeltileriyle alkali liç, 900°C'de Na_2CO_3 ve 800-825°C'de Na_2CO_3 ve flaksla (sodyum fluorid) sinterleme, 400-500°C'de NaOH ile sinterleme, kömür ile yapılan bir karışımının 700-800°C'de klorinasyonu, bunun sonucunda toryum ve lantanid kloritlerin distilasyonu ve 1750°C'de bir elektrik ark fırınında kok, kireç ve flaks ile ergitme yöntemleri yer almaktadır (Abdel-Rehim, 2002).

Ticari olarak hem alkali hem de asit liçi yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat monazitin alkali liçi birçok avantajı olması nedeniyle tercihli ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu avantajların en önemlisi fosforun liç sırasında eş zamanlı olarak uzaklaştırılması, buna bağlı olarak da gübre üretimi ve kullanılan alkalinin yenilenmesinde de kullanılabilen bir yan ürünün elde edilmesidir. Monazitin alkali prosesinden elde edilen hidroksit keki 80°C'de HCl ile çözündürülmekte, daha sonra su ile seyreltilmektedir. Toryum ve uranyumun lantanidlerden ayrımı ise çözeltilerin amonyak ile pH 5-6 seviyesine kadar alkali ile selektif nötrleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Sonuçta toryum ve uranyum, %3 kadar lantanid içeren toryum konsantresi şeklinde neredeyse tamamen çöktürülmektedir (Abdel-Rehim, 2002).

H_2SO_4 ile çözündürme yoluyla üretilen NTE yüklü çözelti ayrıca U, Th ve Fe gibi diğer elementleri de içermektedir. Yüklü çözeltiyi saflaştırabilmek için NTE'ler genelde sodyum sülfat eklentisi yoluyla Eşitlik 2.7 uyarınca nadir topraklar ve sodyum çift sülfatlar olarak çöktürülmektedir.

$$Na^{+} + NT^{+3} + 2SO_4^{2-} + xH_2O \leftrightarrow NaNT(SO_4)_2 \cdot xH_2O \qquad (2.7)$$

NT-Na çift sülfatlar asidik çözeltilerde sadece az miktarda çözünebildikleri için çift sülfatlar NT-hidroksit gibi yüksek derecede çözünebilir bileşiklere dönüştürülmektedir. NT-Na çift sülfatların NT-hidroksitlere dönüştürülmesi NaOH eklentisiyle metatetik reaksiyon ile Eşitlik 2.4 uyarınca gerçekleştirilmektedir (Abreu ve Morais, 2010).

$$NaNT(SO_4)_2 \cdot xH_2O + 3NaOH \leftrightarrow NT(OH)_3 + 2Na_2SO_4 + xH_2O \qquad (2.8)$$

Moustafa ve Abdelfattah (2010) tarafından yüksek miktarlarda Ce, La ve Nd ayrıca az miktarlarda Y, Pr, Sm, Gd, Dy ve Eu içeren Mısır sahil kumu monazitinin liçi incelenmiştir. Malzeme özellikle hafif NTE'ler (seryum grubu) açısından zengindir. NTE'lerin, Th ve U'un ayrı ayrı elde edilmesi amacıyla sülfürik asit ile kimyasal olarak çözündürülmesi sonrası yeni bir iyon değiştirme yöntemi kullanılmıştır. H_2SO_4 ile kimyasal çözündürme işleminde; %50 katı oranında ve 200–220°C'de iki saat süresince çözündürme yapılmış, bunun akabinde elde edilen gri çamur ise distile suda çözündürülmüştür. Daha sonraki aşamada ise sıcaklık, NTE sülfatların düşük sıcaklıklarda daha iyi çözünebilir olmaları nedeniyle 30°C'nin altında tutulmuştur. Elde edilen çözelti daha sonra filtre edilip yıkanmıştır. Ayrımın verimliliği,

toryumun ve uranyumun bir sentetik katyon değiştirme kolonunda elde edilebildiği, nadir toprak metali iyonlarının ise absorbe olduğu ve daha sonra birbirlerinden ayrılabildiği bir sistemle test edilmiştir. Yüksek saflıkta bir toryum ürünü, okzalat ile çöktürme akabinde ise uranyumun NaOH kullanılarak diuranat olarak çöktürülmesi ile elde edilebilmektedir (Moustafa ve Abdelfattah, 2010).

2.2.3.6. Skandiyum İçeren Cevherlerin Liçi

Skandiyum içeren nadir toprak elementleri, Sc içeren cevherin 250-300°C'de konsantre sülfürik asit içinde kavrulması ve daha sonra su liçi ile elde edilebilmektedir. Bu proseste, toryum, demir, kalsiyum, florür ve fosfor gibi impürite elementler de Sc ile birlikte liç edilmektedir. Skandiyum, asidik organik fosfor özütleyicilerle safsızlıklardan ayrılabilmektedir. İyon adsorpsiyon nadir toprak yatakları (IARED), iyonik yapılı skandiyumdan iz miktarda (9-11 ppm) içerebilmektedir. IARED içindeki nadir toprak elementleri, sülfat tuz çözeltileri ile liç ve okzalat gibi tuzlarla çöktürme yöntemleri ile zenginleştirilmektedir. Daha sonra elde edilen NTE konsantreleri nadir toprak oksitleri elde etmek için kalsine edilmektedir. Diğer nadir toprak elementlerinden skandiyumu ayırmak için nadir toprak oksitleri ile skandiyum oksit, HCl kullanılarak birlikte çözündürülmüş ve daha sonra iki aşamalı solvent ekstraksiyon uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda NTO içindeki Sc_2O_3 %0,02-0,04'den %15-20'ye zenginleştirilmektedir. İkinci devrede ise elde edilen skandiyum konsantresi üç aşamalı ekstraksiyon ve ters akımlı yıkama devresiyle %99,99-99,999'a kadar saflaştırılmaktadır (Wang vd., 2011).

2.2.3.7. Nadir Toprak Elementlerinin Biyoliç Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

Klasik yöntemler ile çözeltiye alınamayan düşük tenörlü cevherler ve endüstri atıkları bakteriler ile ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş suda çözünmeyen mineralleri suda çözünür hale getirmektir. Biyoliç normal basınç altında ve 5-90^oC sıcaklık aralığında, mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metallerin çözündürülmesi işlemlerini kapsamaktadır. Biyoliç işlemi her tür kalitedeki cevher ya da atık malzemeye uygulanabilmesi, daha az sermaye gerektirmesi, doğada zaten var olan su, hava ve bakteri gibi bileşenleri kullanması, SO_2 ve CO_2 emisyonu oluşturmaması, atmosfer basıncında ve ortam sıcaklığında basit ve ekonomik bir şekilde uygulanması gibi avantajlara sahiptir. Avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; biyoliç yöntemi uzun

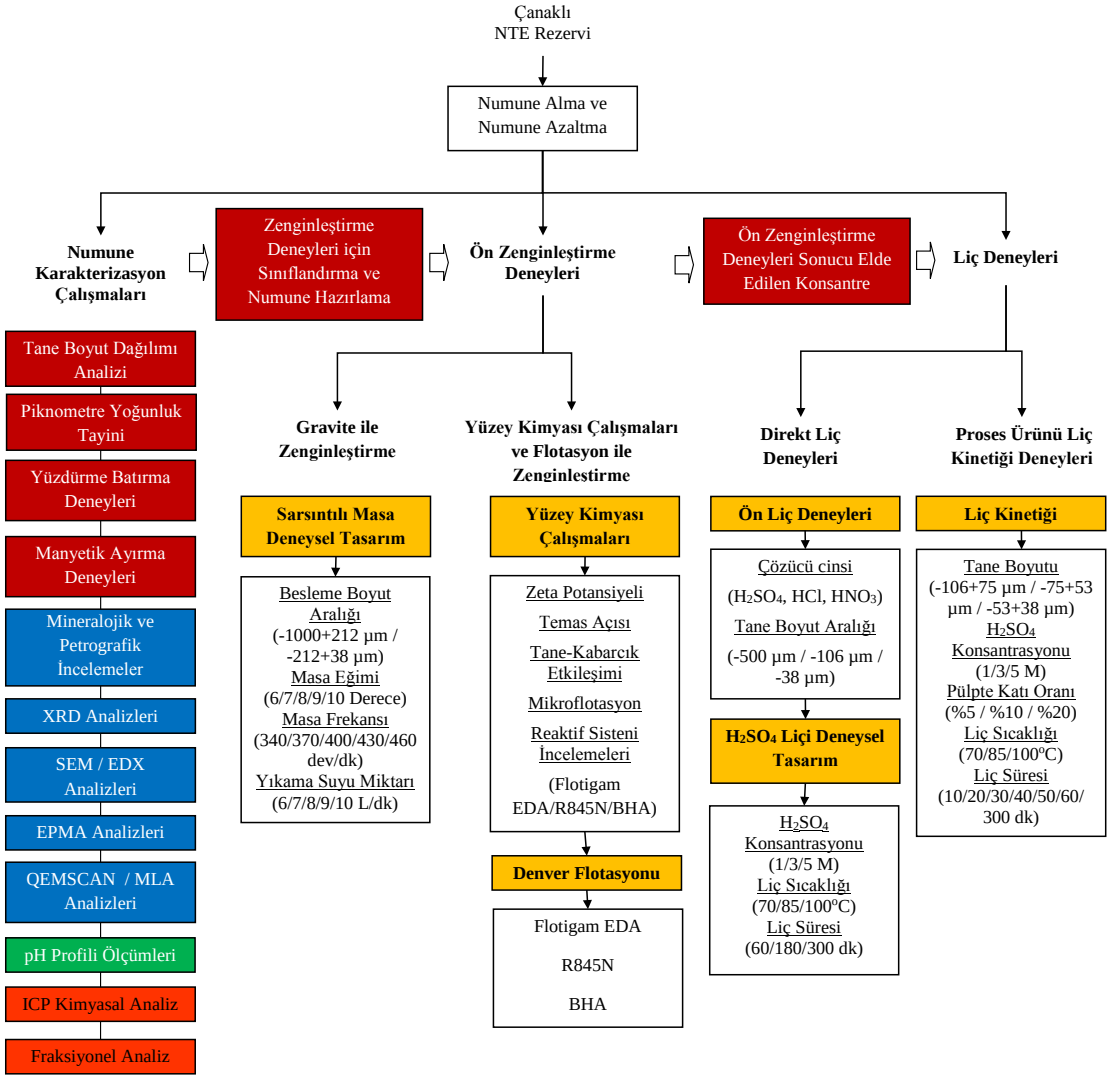
süreli bir işlem olması, proses kontrolünün zorluğu, mikroorganizmaların sürekli takip edilerek faaliyetlerini sürdürmeleri sağlanmak zorunda olunması ve çok yaygın endüstriyel kullanım alanının olmamasıdır (Arslan, 2008).

NTE'lerinin biyoliçi konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Orman sitelerinde bir ectomycorrhizal mantar türü olan *Russula pectinatoides'*de La, Ce ve Nd birikimi bildirilmiştir. NTE'ler arasında, La^{+3} kalsiyuma (Ca^{+2}) benzer bir iyonik yarıçapa sahiptir ve bu nedenle biyolojik sistemlerde Ca iyonlarının yerine başarıyla geçebilmektedir. Ayrıca Agaricales mantarında da La, Ce ve Nd birikimi belirlenmiştir, ancak NTE'lerin mantar mikroorganizmalar üzerine etkileri hakkında çok az bilgi mevcuttur. D'Aquino vd. (2009) çalışmasında tüm *Trichoderma* suşlarının kültür ortamı içinde NTE'lerin varlığına iyi tolerans gösterdiği ve *T. harzianum* suşlarının sıvı kültürlerinde bazı büyüme arttırıcı etkileri gözlenmiştir ancak bu durum *T. atroviride*'de gözlenmemiştir. Başka bir çalışmada, filamentli, asit üreten Penicillium üç renkli RM-10 mantar suşları kırmızı çamurdan izole edilmiştir. Tek-aşamalı biyoliç deneylerinde kullanılan %2 (a/h) arasında bir toplam konsantrasyondaki kırmızı çamurun NTE'ler ve radyoaktif elementler açısından genel olarak en fazla liç oranları verdiği bulunmuştur (Amin vd., 2014).

Hewedy vd. (2013), Wadi Abu Thor, Sinai, Mısır'daki düşük tenörlü cevherden uranyum ve NTE geri kazanmak için, aknomisetlerin kullanımının fizibilitesi araştırmıştır. U biyoliçinin en etkili izolatı *Streptomyces aureofaciens 3001* iken, NTE biyoliçinin en etkili izolatı Streptomyces fungicidicus YH04 olmuştur. *Streptomyces aureofaciens 3001*, numune içinde mevcut %12,56 U'nun biyoliç işlemine tabi tutulurken; *Streptomyces fungicidicus* YH04, numune içinde mevcut % 37,13 NTE'nin biyoliç işlemine tabi tutulmuştur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

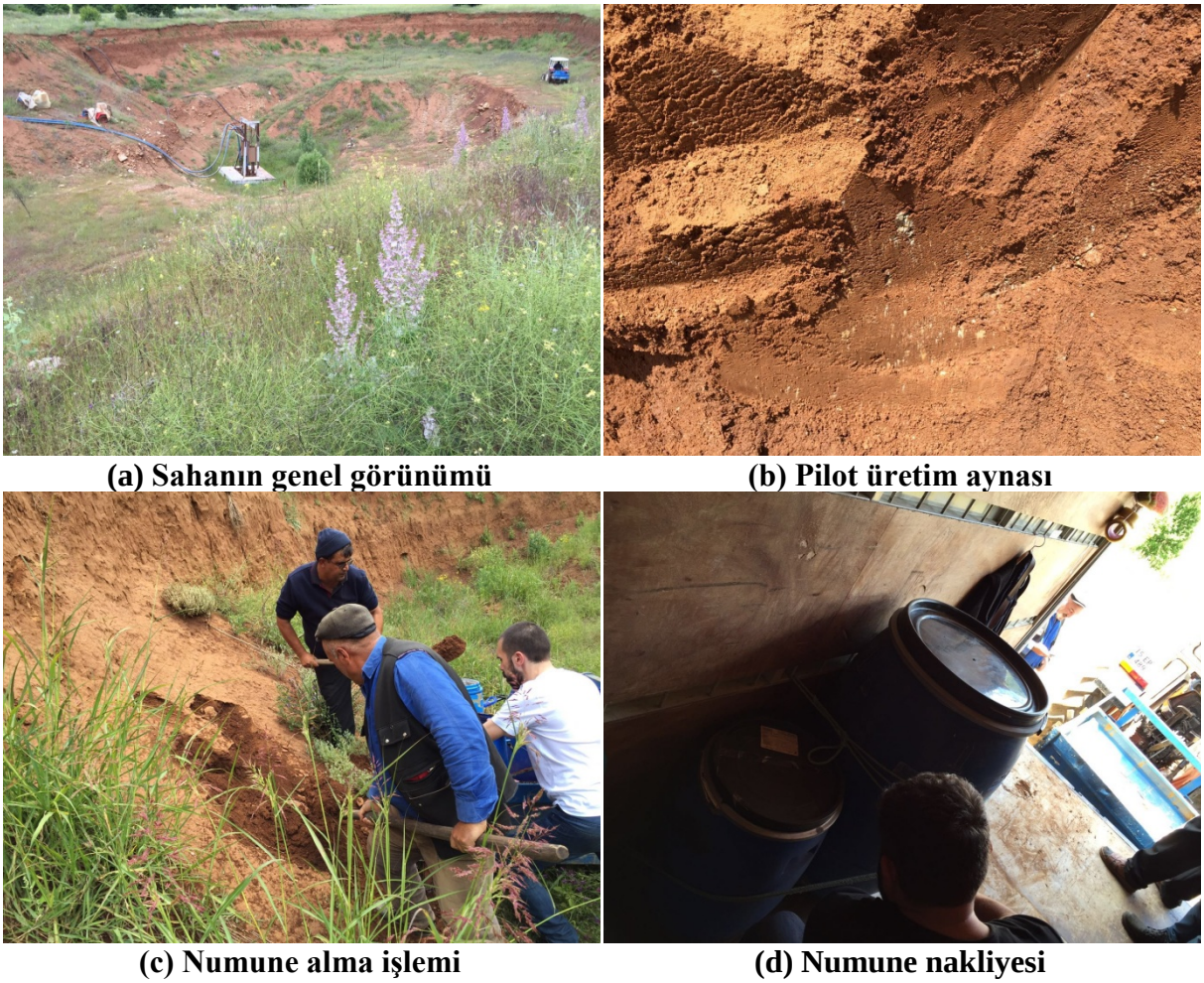
Tez kapsamındaki deneysel çalışmalar üç ana başlık altında yürütülmüştür. İlk aşamada maden yatağındaki cevher mineralleri için kapsamlı bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır. İkinci aşamada karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bulgular ışığında gravite ayırması ve flotasyon yöntemleri kullanılarak ön zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş, bu yöntemlerin numuneden liç çalışmalarında kullanılmak üzere bir ön konsantre elde edilmesi için uygulanabilirliği ortaya konulmuştur. Deneysel çalışmaların son aşaması ve nihai zenginleştirme prosesi kademesi olarak kimyasal çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmaların akım şeması Şekil 3. 1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1: Deneysel çalışmaların akım şeması.

3.1. MALZEME

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüvenan NTE cevher numuneleri Isparta ili sınırları içinde yer alan Çanaklı bölgesindeki özel bir tesise ait pilot üretim aynasından temsili olarak alınmıştır. Sahadan alınan numuneler plastik variller içerisinde korunaklı olarak deneysel çalışmaların yapılacağı laboratuvarlara nakledilmiştir. Numune alımı ve numune nakliye işlemleri Şekil 3. 2'de verilmiştir.



(a) Sahanın genel görünümü **(b) Pilot üretim aynası**

(c) Numune alma işlemi **(d) Numune nakliyesi**

Şekil 3. 2: Numune alımı ve nakliye işlemleri.

3.1.1. Çalışma Sahası Hakkında Bilgiler

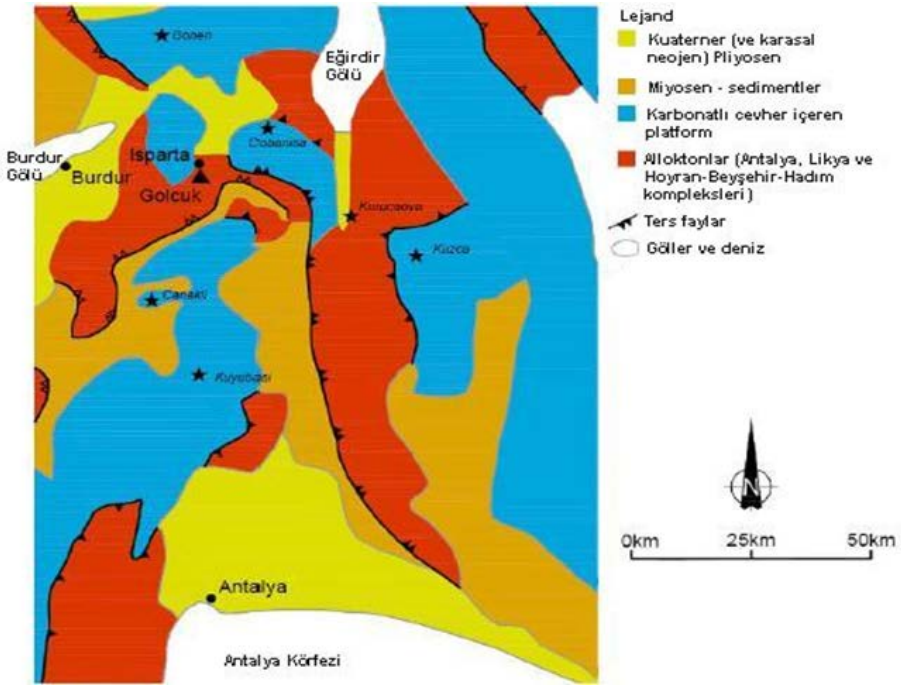
Çalışma sahası Antalya'nın yaklaşık 100 km kuzeyinde ve Isparta sınırları içerisinde yer almaktadır. Bölgede tanımlanan en eski kayaçlar Kambriyen öncesi dönemden olduğu öngörülen, sahanın doğusuna doğru mostra veren şistler ve meta-kumtaşlarıdır. Bunların üzerinde kuvarsit, kireçtaşı, dolomit, şeyl, kumtaşı ve kongolmera Paleozoyik dizileri ve

Beydağları serisinin oluşturduğu ana yatak kayacı birimi Mezozoyik karbonat sekanslarıyer almaktadır.

Isparta bölgesinde dört ana jeolojik birim bulunmaktadır. Bunlar;

1. Allokton Mezozoyik klastik ağırlıklı sedimanter kayaçlar – Kızılcadağ olistostrom melanjı (karışık litolojiler), Dutdere (kireçtaşı) ve Karakuştepe (klastik sedimanlar) formasyonları,
2. Mezozoyik karbonatlı birimler - Allokton Mezozoyik klastik ağırlıklı sedimanter kayaçlar tarafından bindirmeye uğramış masif karbonatlı kayaçlardan oluşan Beydağları formasyonunu da içermektedir.
3. Geç Miyosen sedimanter birimler – Aksu formasyonu (Aksu havzasıda doğu ve batıya doğru kalınlaşan tersiyer klastik sedimanlar),
4. Dördüncül ve yeni sedimanlar – Bölgedeki topografik çöküntülerin çoğunda bulunan konsolide olmamış, aşınmış tüfler, alüviyel ve elüviyal rezervler (NTE cevherleşmesini içermektedir.)

Çalışma sahasındaki jeolojik birimler Şekil 3. 3'te görülmektedir.



Şekil 3. 3: Çalışma sahasındeki jeolojik birimler (AMR, 2011)

Sahada ağır mineraller merceklerde oluşmakta ve kanallı döküntü akışları içinde yayılmaktadır. Bunların, rezervin yaklaşık 20 km kuzey-batısında bulunan alkali Gölcük volkanına bağlı

olarak, Plio-Kuvaterner yaşlı tekrarlanan freatoplininan patlamalardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Deady vd., 2016).

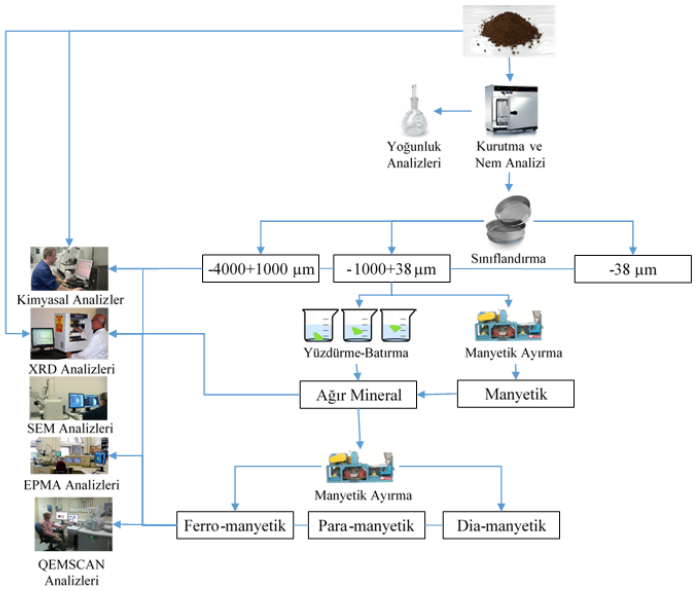
Gölcük volkanın oluşumunu sağlayan aşamalar 200 m kalınlığındaki piroklastik akıntı birikintilerinden oluşmuştur. Buna göre tefrifonolitik lav kubbeleri, geç patlayıcı olaylarla ilgili kaldera ve tüf halkası çökeltileri boyunca haddelenmiştir. Magmadaki yoğun H_2O değişimleri patlayıcı döngüsel olaylardan sorumlu olduğu ve Gölcük magmasındaki kuvvetli NTE zenginleşmesinin olası karbonatitik bileşenler ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Platevoet vd., 2014).

3.2. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında sahadan alınmış olan temsili numuneler üzerinde:

- Numunenin fiziksel özelliklerinin saptanması amacıyla nem, yoğunluk, tane boyut dağılımı analizleri,
- Numunenin ağır mineral içeriğinin belirlenmesi amacıyla yüzdürme-batırma deneyleri,
- Numunenin manyetik mineral içeriğinin belirlenmesi amacıyla kuru ve yaş yüksek alan şiddetli manyetik ayırma deneyleri,
- Kimyasal özelliklerin saptanması amacıyla, ICP-MS ve Elementel C/S analizleri,
- Mineralojik özelliklerin saptanması amacıyla, X-Işını Kırınımı (XRD), optik mikroskop incelemesi ve fotoğraflanması, desktiptif petrografik incelemeler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Prob Mikro-Analiz (EPMA) analizleri, Minerallerin Taramalı Elektron Mikroskobisi ile Kantitatif Değerlendirmesi (QEMSCAN) / Mineral Serbestleşme Analizi (MLA),
- Elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla, pH profili ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Mineralojik karakterizasyon kapsamında gerçekleştirilen jeokimyasal çalışmalarda izlenen yönteme ait akım şeması Şekil 3. 4'te verilmiştir.



Şekil 3. 4: Jeokimyasal karakterizasyon çalışmaları yol haritası.

3.2.1. Fiziksel Analizler

3.2.1.1. Numunenin Nem İçeriğinin, Tane Boyut Dağılımının ve Yoğunluğunun Belirlenmesi

Deneylere esas olan numunenin nem içeriğini, tane boyut dağılımını ve yoğunluğunu saptamak amacıyla Memmert ULM500 etüvde 105ºC'de nem analizi, yaş eleme yöntemiyle tane boyut dağılımı analizi ve piknometre yöntemi ile yoğunluk analizi yapılmıştır.

Tane boyut dağılımı analizleri TS 3530 EN 933-1 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiş olup analizlerde Retsch AS200 Basic titreşimli elek sallayıcı ve Impact marka ISO3310-1:2000 standardında test elek serisi kullanılmıştır.

Piknometre yöntemi ile yoğunluk deneylerinde %80'i -75 µm tane boyutuna öğütülmüş numuneler kullanılmış olup, deneyler Borucam marka 50 mL hacimde cam piknometrelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Merck Millipore Milli-Q Synthesis A10 cihazı ile saflaştırılan Tip 1 (25ºC'de resistivite: 18,2 MΩ.cm) standardında ultra saf (DI) su kullanılmıştır. Numunenin yoğunluk değeri Eşitlik 3.1'te verilen denklem uyarınca hesaplanmıştır.

$$P_g = \frac{(P_2 - P_1) \times (P_w)}{(P_4 + P_2) - (P_3 + P_1)} \quad (3.1)$$

P_1: Piknometre boş ağırlığı

P_2: Piknometre + numune ağırlığı

P_3: Piknometre + numune+ su ağırlığı

P_4: Piknometre + su ağırlığı

P_w: Suyun yoğunluğu

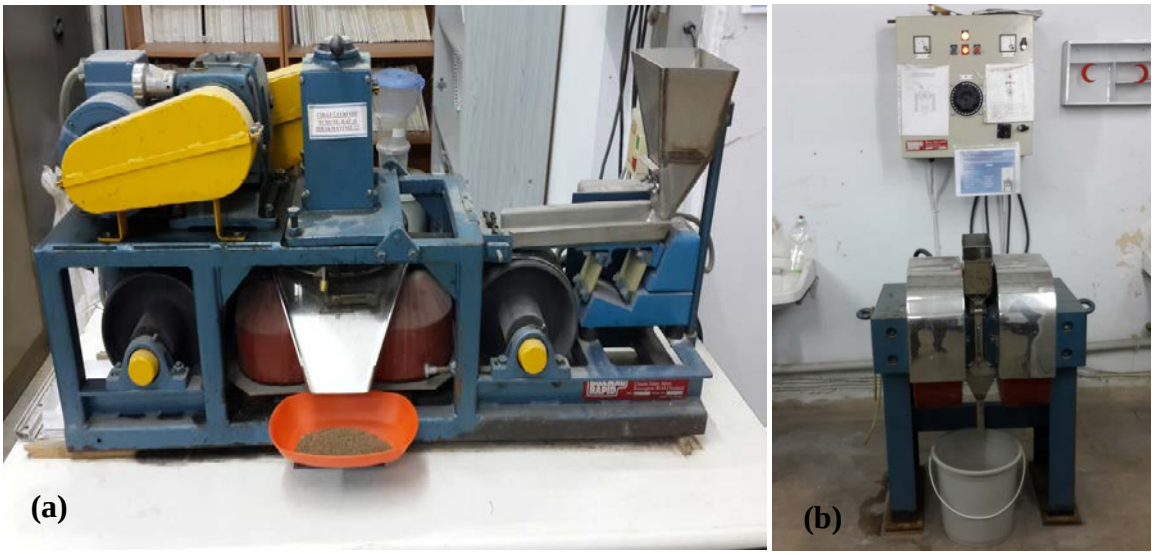
3.2.1.2. Yüzdürme-Batırma ve Manyetik Ayırma Deneyleri

Numunenin ağır ve manyetik mineral oranlarının ve içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yüzdürme-batırma ve manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. İşlemler öncesinde tüvenan numune ayırma veriminin arttırılması amacıyla -1000+212 µm ve -212+38 µm olmak üzere iki ayrı boyut grubuna sınıflandırılmıştır. -38 µm fraksiyonu ise çok ince tane boyut dağılımına sahip olması nedeniyle deneylerde kullanılmamıştır. Yüzdürme-batırma deneylerinde ağır ortam olarak Merck Bromoform (2,9 gr/cm^3) kullanılmış ve deneyler 1 L'lik cam beherler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında elde edilen fraksiyonlar tanelerin yüzeylerinde kalan bromoformun ortamdan uzaklaştırılması amacıyla elde edilen süzüntü 1 gr/cm3 yoğunluğa gelene kadar yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

Numunede bulunan manyetik (ferromanyetik ve paramanyetik) minerallerin mineralojik analizlerde incelenebilmesi amacıyla manyetik ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Manyetik ayırma işlemleri öncesinde tüvenan numune -1000+212 µm ve -212+38 µm üzere iki ayrı boyut grubuna sınıflandırılmıştır. -1000+212 µm boyut grubu yüksek alan şiddetli (YAŞ) döner diskli kuru manyetik ayırıcıda, -212+38 µm boyut grubu ise YAŞ hazne tipi yaş manyetik ayırıcıda manyetik ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Manyetik ayırma deney şartları Tablo 3. 1'de ve deneyde kullanılan manyetik ayırıcılar ise Şekil 3. 5'te verilmiştir.

Tablo 3. 1: Manyetik ayırma deneyi şartları.

Parametre	YAŞ Kuru Manyetik Ayırıcı	YAŞ Yaş Manyetik Ayırıcı
Disk Yüksekliği (ön / arka, mm)	(3 / 1)	-
Bant Hızı (cm/dk)	100	
Grid Sayısı ve Açıklığı	-	6 / 1,5 mm × 3 mm
Akım Şiddeti (A)	4	20
Manyetik Alan Şiddeti (Gauss)	(10.600 / 16.600)	(19.200)
Pülpte Katı Oranı (%)	-	25
Besleme Hızı (kg/sa)	0,6	4,8



Şekil 3. 5: Manyetik ayırma deneylerinde kullanılan YAŞ döner diskli kuru manyetik (a) ve YAŞ hazne tipi yaş manyetik (b) ayırıcılar.

3.2.2. Kimyasal Analizler

Numunenin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla ICP-ES (emisyon spektrometrisi), ICP-MS (kütle spektrometrisi) analiz cihazları ile komple kimyasal analiz, nadir toprak elementleri (NTE) fraksiyonel analizi için de ICP-MS yöntemi ile NTE analizleri yapılmıştır. Numunenin komple kimyasal analizi kapsamında; majör oksitlerin ve çeşitli minör elementlerin toplam içerikleri, 0,2 gr örnek üzerinde lityum metaborat/tetraborat füzyonu ve seyreltik nitrik asitte çözündürme işlemleri akabinde gerçekleştirilen ICP-ES analizi sonucu belirlenmiştir. Kızdırma kaybı ise numunenin 1000^{o}C'ye ısıtılması sonrasında hesaplanan ağırlık değişimi ile bulunmuştur.

NTE ve refrakter element içerikleri ise yine 0,2 gr örnek üzerinde lityum metaborat/tetraborat füzyonu ile nitrik asitte çözündürme işlemleri akabinde gerçekleştirilen ICP-MS analizi sonucu belirlenmiştir. Değerli ve baz metal içerikleri ise 0,5 gr'lık ayrı bir örnek kral suyu ile çözündürülerek yine ICP-MS analizi ile belirlenmiştir.

3.2.3. Mineralojik Analizler

Deneylere esas numunelerin mineralojik özellikleri hakkında bilgi edinilmesi amacıyla İstanbul Üniversitesi (İÜ) Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda ve İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Araştırmaları Laboratuvarı (JAL)'nda XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda en yüksek HNTE içeriğine sahip

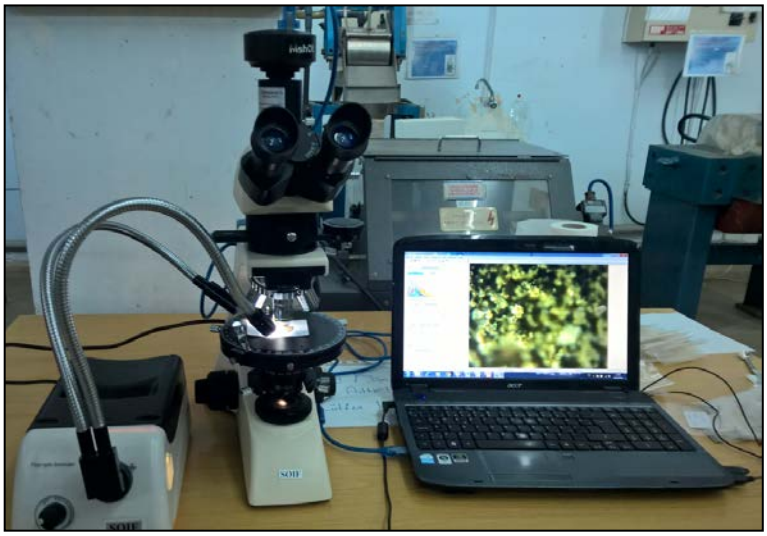
olan -106+75 µm tane boyut fraksiyonu, yüzdürme batırma deneyi sonucu elde edilen batan ağır mineral ürünü, manyetik ayırma deneyi sonucu elde edilen manyetik ürünün ve en yüksek ANTE içeriğine sahip olan -38 µm tane boyut fraksiyonunun XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizi yapılan bu numuneler bünyesindeki XRD tespit sınırı altında olan veya maskelenen diğer mineralleri de gözlemleyebilmek için tane boyut fraksiyonlarınının, batan ağır mineral fraksiyonlarının ve manyetik ayırma deneyi sonucu elde edilen ürünlerin mikroskop fotoğrafları çekilmiştir.

3.2.3.1. XRD Analizleri

XRD analizlerinde Rigaku D/Max-2200/PC ve D8 Advance Bruker XRD cihazları kullanılmıştır. XRD analizleri sonucunda numunelerin X-ışını kırınım verileri elde edilmiş olup, Jade yazılımı (MDF, Kaliforniya) kullanılarak PDF 2 veri tabanındaki yaklaşık 120.000 adet maddenin PDF (toz kırınım dosyası) verileri ile karşılaştırılması sonucu kalitatif mineral analizi yapılmıştır. XRD analizleri toz numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş olup analizlerde kullanılan numuneler %80'i -75 µm tane boyutuna sahip olacak şekilde agat havanda öğütülmüştür.

3.2.3.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

XRD analizlerinde yöntemin tespit sınırları altında olan veya maskelenen diğer mineralleri de gözlemleyebilmek için; tane boyut fraksiyonlarının, batan ağır mineral fraksiyonlarının ve manyetik ayırma deneyi sonucu elde edilen ürünlerin bağlı olarak mikroskop fotoğrafları çekilmiştir. Optik inceleme ve fotoğraflama çalışmalarında kullanılan SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop Şekil 3. 6'da gösterilmektedir.



Şekil 3. 6: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop.

3.2.3.3. Deskriptif Petrografik İncelemeler

Numunelerin petrografik özellikleri hakkında bilgi edinilmesi amacıyla İTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde deskriptif petrografik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Petrografik incelemelerde kullanılan Nikon LV100 polarize mikroskop Şekil 3. 7'de verilmiştir.

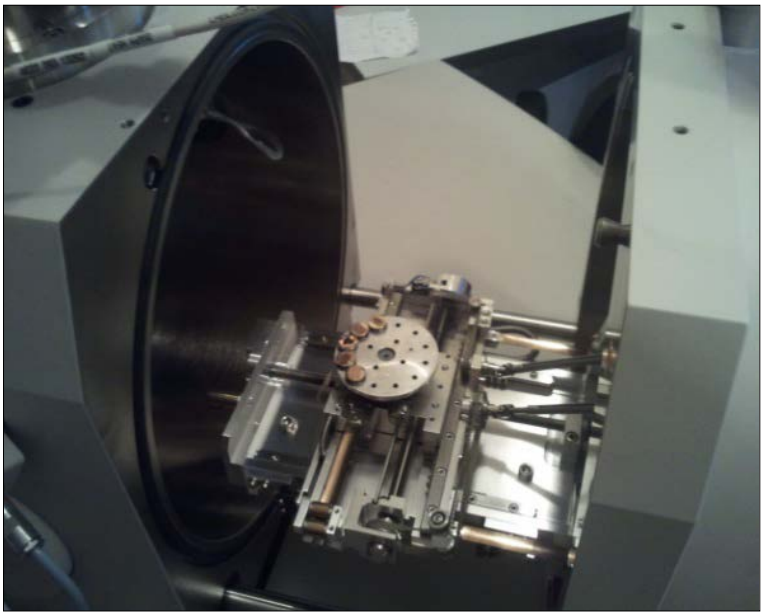


Şekil 3. 7: Nikon LV100 polarize mikroskop

3.2.3.4. SEM Analizleri

Deneylere esas numunelerdeki NTE taşıyan fazlar hakkında bilgi edinilmesi amacıyla İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM'de görüntüleme, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron

demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen sinyallerin uygun algılayıclarda toplanması esasına dayanmaktadır. Daha sonra bu sinyaller sinyal güçlendiricilerinden geçirilmekte ve dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. SEM analizleri öncesinde numunenin iletken hale getirilmesi için numuneye Au kaplama işlemi uygulanmıştır. SEM analizleri en yüksek HNTE içeriğine sahip olan -106+75 µm tane boyut fraksiyonu üzerinde gerçekleştirilmiş ve bu kapsamında yürütülen çalışmalarda Ce, La, Nd, Fe ve Ti elementlerinin ilişkilerini ortaya koymak amacıyla için elementel haritalama da yapılmıştır. SEM analizlerinde kullanılan Quanta FEG 450 markalı SEM cihazı Şekil 3. 8'de görülmektedir.



Şekil 3. 8: Quanta FEG SEM cihazı.

3.2.3.5. EPMA Analizleri

EPMA analizleri için numune hazırlanması noktasında yüzdürme batırma deneylerinden elde edilmiş olan -1000+212 µm boyut grubuna ait ağır mineral fraksiyonuna, deney şartları manyetik ayırma deneyleri bölümünde Tablo 3.1'de verilmiş olan YAŞ kuru manyetik ayırma prosesi uygulanmıştır.

Deneyler sonucunda Paramanyetik 1 (10.600 Gauss), Paramanyetik 2 (16.600 Gauss) ve Diamanyetik olmak üzere 3 adet farklı manyetik duyarlılığa sahip fraksiyon elde edilmiştir. Bu üç fraksiyona ek olarak SEM analizlerinde de kullanılmış olan en yüksek HNTE içeriğine sahip olan -106+75 µm tane boyut fraksiyonu ve -212+38 µm ağır mineral fraksiyonunun da ince

parlak kesitleri hazırlanarak EPMA analizleri için uygun hale getirilmiştir. Elektron mikroprob analizleri İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi (ATUM)'da gerçekleştirilmiş olup analizlerde kullanılmış olan Cameca SX100 EPMA cihazı Şekil 3. 9'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 9: Cameca SX100 EPMA cihazı.

3.2.3.6. QEMSCAN / MLA Analizleri

Numunedeki bulunan minerallerin numune içerisindeki oransal dağılımlarını ve NTE taşıyan fazların faz boyut dağılımlarını belirlemek amacı amacıyla Kanada, Ontario'da bulunan ActLabs laboratuvarlarında QUEMSCAN / MLA yöntemleri ile modal analiz ve tane serbestleşme analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler temsili olarak mikro Riffle Splitter kullanılarak hazırlanmış ve parlak kesitlerin hazırlanması amacıyla iki gram temsili numune epoksi reçinesine gömülmüştür. Mineralojik analizler, modal mineraloji için XMOD ve parçacık verileri için XBSE kullanılarak FEI MLA 650F cihazı ile yapılmıştır. Yöntemde mineraller ve diğer özellikler; atom numarasına göre kontrast görüntüleme (geri saçılmış elektron veya BSE-sinyal yoğunluğu) ve Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) kullanan bir görüntü analizi kombinasyonu ile Bruker 5010 SDD dedektörleri kullanılarak otomatik SEM sistemleri üzerinde doğrudan ölçülmüştür. BSE sinyal yoğunluğu, minerallerin ortalama atom numarası ile orantılıdır. Alan Emisyon Tabancası, 25 kV'lık bir hızlanma voltajında ve 5,8'lik

bir spot boyutunda kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan FEI MLA 650F cihazı Şekil 3. 10'da verilmektedir.

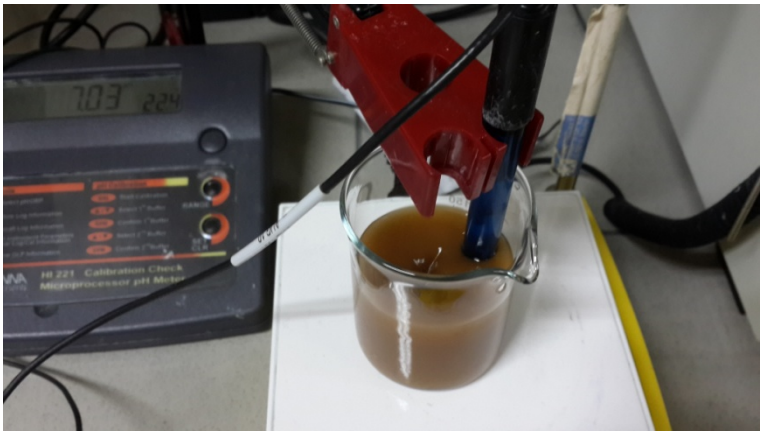


Şekil 3. 10: FEI MLA 650F cihazı

3.2.4. Elektrokinetik Analizler

3.2.4.1. pH Profili

Farklı derecelerde asitlik/alkalilik derecelerine sahip ortamlarda numuneden ortama iyon geçiş derecesinin, buna bağlı olarak da numunede tampon pH özelliği varlığının incelenmesi amacıyla zamana bağlı pH profili deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla %80'i -38 µm tane boyutuna öğütülen numune ve ultra saf (DI) su kullanılarak %1 katı oranında süspansiyonlar hazırlanmıştır. Asidik ortam için 0,1 M HCl ve alkali ortam için de 0,1 M NaOH ile hazırlanan süspansiyonlar, bir beher içerisinde manyetik karıştırıcı ile 500 dev/dk hızda karıştırılmış ve bu işlem esnasında belirli periyotlarla süspansiyonların pH değerleri okunmuştur. pH profili ölçüm düzeneği Şekil 3. 11'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 11: pH profili ölçüm düzeneği.

3.3. SARSINTILI MASA İLE YAPILAN ÖN ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ

Karakterizasyon deneylerinden elde edilen bulgular ışığında sarsıntılı masa ile zenginleştirme yöntemi kullanılarak ön zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş, yöntemin numuneden bir ön konsantre elde edilmesi için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sarsıntılı masa deneylerinde, farklı parametrelerin zenginleştirme üzerine etkilerinin belirlenmesi ve parametre optimizasyonu için faktöriyel tasarım uygulanmış olup, deney tasarımı Yates tekniği ile oluşturulmuş ve sonuçlar varyans analizi kullanılarak incelenmiştir.

3.3.1. Taggart Konsantrasyon Kriterinin (K) Belirlenmesi

Karakterizasyon deneyleri kapsamında 2,9 gr/cm^3 yoğunluktaki ayırma ortamında gerçekleştirilmiş olan yüzdürme-batırma deneyinden elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 3.3 uyarınca -1000+212 µm ve -212+38 µm boyut gruplarının Taggart konsantrasyon kriteri (K) hesaplanmıştır:

$$K = \frac{\sigma_A - \rho}{\sigma_H - \rho} \tag{3.3}$$

σ_A: Ağır fraksiyonun özgül ağırlığı (gr/cm^3)
σ_H: Hafif fraksiyonun özgül ağırlığı (gr/cm^3)
ρ: Ayırma ortamının yoğunluğu (gr/cm^3)

3.3.2. Sarsıntılı Masa Deneyleri

3.3.2.1. Sarsıntılı Masa Ön İşlemler

Sarsıntılı masa ile ön zenginleştirme işleminde; karakterizasyon deneyleri kapsamında yapılmış olan yüzdürme-batırma deneyleri ile de gravite ayırması ile zenginleştirilebilirliği ortaya konulmuş olan -1000+38 µm tane boyut fraksiyonu kullanılmıştır. Bununla beraber -1000+38 µm tane boyut fraksiyonunun nispeten geniş bir aralığa sahip olması ve bu durumun da sarsıntılı masa ile zenginleştirme veriminde düşüşe yol açma ihtimalinin minimize edilmesi amacıyla, -1000+38 µm boyut grubu -1000+212 µm (üst boyut/alt boyut oranı 4,717, tüvenan numune içerisindeki oranı:%29,79) ve -212+38 µm (üst boyut/alt boyut oranı 5,57 tüvenan numune içerisindeki oranı:%33,39) olmak üzere iki boyut grubuna sınıflandırılmış ve gravite deneyleri bu iki boyut grubu üzerinde ayrı olarak yürütülmüştür.

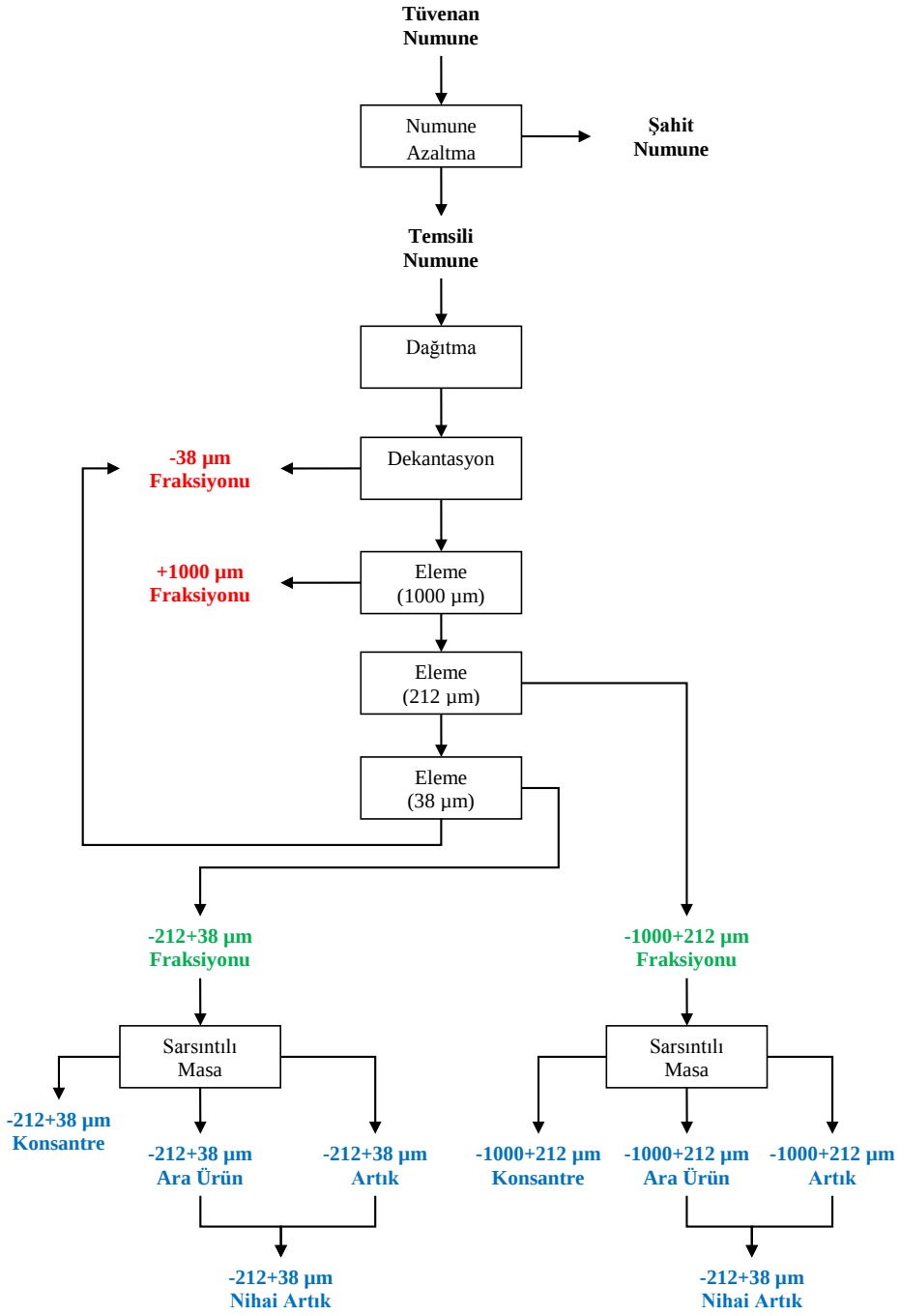
Sarsıntılı masa deneylerine esas olan fraksiyonun hazırlanması amacıyla; konileme dörtleme yöntemi ile numune azaltma, pervaneli karıştırıcı ile dağıtma, dekantasyon ve eleme işlemleri uygulanmıştır. Pervaneli karıştırıcı ile dağıtma işlemi %20 PKO ve 10 dk süre şartlarında gerçekleştirilmiş olup, dağıtılmış malzemenin -38 µm fraksiyonun Stokes yasasından hesaplanan çökme süresi uyarınca dekantasyon yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Çökme hızı formülasyonu Eşitlik 3.4'de verilmiştir.

$$V_t = \frac{g \times d^2 \times (\rho_p - \rho_m)}{18 \times \mu} \tag{3.4}$$

Yerçekimi ivmesi (g):	9,81 m/s^2
Tane çapı (d_p):	38×10^{-6} m
Tanenin yoğunluğu (ρ_p):	2,5 kg/m^3
Ortamın yoğunluğu (ρ_m) (Su @ 25°C):	1 kg/m^3
Ortamın viskozitesi (µ):	0,001 kg/m-sn

Eşitlik 3.4'te verilen eşitlik uyarınca 38 µm tane boyutunda ve tüvenan numune yoğunluğuna (2,5 gr/cm^3) eşit bir tanenin çökme hızı 7,2 cm/dk olarak hesaplanmıştır. Çöktürme süresi, çöktürme tankı yüksekliği (50 cm) ve emniyet katsayısı (%30:1,3) da hesaba katılarak 10 dk olarak alınmıştır. Çökme süresi sonunda dekantasyon işlemi uygulanmıştır. Akabinde, çöken malzeme sırasıyla, 1000 µm, 212 µm ve 38 µm eleklerden elenip sınıflandırılarak -1000+212 µm ve -212+38 µm boyut fraksiyonları elde edilmiştir. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme sonrasında elde edilen ara ürün ve artık bölgelerinden alınan ürünler birleştirilerek nihai artık

olarak sınıflandırılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme işlemlerine ait akım şeması Şekil 3. 12'de verilmiştir.



Şekil 3. 12: Sarsıntılı masa deneyleri akım şeması.

3.3.2.2. Sarsıntılı Masa Deneysel Tasarımı

Cevher hazırlama disiplininde deneysel tasarım amacıyla uygulanan 2^n faktöriyel tasarım (Özbayoğlu ve Atalay, 2000; Naik vd., 2004; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akcil, 2014), Taguchi

yöntemi (Demir ve Dönmez, 2008; Shojai vd., 2012) ve merkezi kompozit tasarım (Obeng vd., 2005; Aslan, 2008; Simate vd., 2009) gibi farklı modeller bulunmaktadır. Sarsıntılı masa ile ön zenginleştirme deneyleri için deneysel tasarımda kullanılacak yöntemin belirlenmesinde ilgili modeller incelenmiş olup, parametrelerin ana etkileri dışında aralarındaki etkileşimi de istatistiksel olarak ortaya koyabilmesi ve diğer modellere göre gerçekleştirilmesi gereken deney sayısının azaltılması gibi avantajları nedeniyle faktöriyel analizin kullanılmasına karar verilmiştir.

Yates Deneysel Düzen Tekniği

Kontrol edilmesi gereken birçok değişken parametrenin bulunduğu deneysel işlemler için matematiksel modeller gereklidir. İstatistiksel deney tasarımı, bir defada bir değişkeni inceleyen klasik yöntemlere göre avantajlara sahiptir. Faktöriyel deney tasarımı birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deneyin uygulanma şeklidir. Tam faktöriyel deney tasarımı, deney parametrelerinin temel ve sinerjik etkilerinin önemini incelemek için istatistiksel bir planlama ve analiz ile deney sonuçlarının değerlendirildiği bir deney tasarım yöntemidir. Özellikle, değişkenlerin ana etkilerini ve aralarındaki etkileşimini belirlemek için çeşitli faktörlerin araştırılması gerektiği durumlarda kullanılırlar. Faktöriyel tasarım aynı zamanda daha önceki deneylerde elde edilen bulguların yeni deney serilerinin tasarımında da kullanılabilmesine olanak sağlar (Özensoy, 1982; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akçil, 2014, Vapur vd., 2017) .

Deneysel tasarım uygulamasında, deneyler organize bir şekilde yürütülebilir ve gerekli bilgileri elde etmek için sistematik olarak analiz edilebilir. Gerekli toplam deney sayısı, Yates tekniği adı verilen faktöryel olarak tasarlanmış bir model kullanılarak azaltılabilir. Bu model tüm parametreler için değil, sadece deneysel etkin parametreleri için geliştirilmiştir, bu nedenle bu tekniğin ilk adımı, ön testler için makul parametrelerin seçilmesidir. Deneylerden elde edilen bulgular optimizasyon amacıyla kullanılabilir. Geçerli bir optimizasyon stratejisi, sonuç üzerinde etkili olan manipüle edilebilir değişkenlerin ayarlanmasına izin verir. Böylece, deney sonuçlarının istatistiksel analizleri ANOVA kullanılarak yapılabilir (Ozbayoglu ve Atalay, 1995; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Tuncuk ve Akçil, 2014)

Sarsıntılı masa ile ön zenginleştirme deneylerinde deneysel tasarım Yates deneysel düzen tekniği ve 2n faktöriyel tasarımı ile yapılmış olup, sarsıntılı masa ile zenginleştirmede temel

etken parametreler olan masa eğimi, masa hızı ve yıkama/besleme suyu miktarı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneylerde besleme hızı (6 kg/sa), besleme PKO (%25) ve genlik (15 mm) sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar -1000+212 µm ve -212+38 µm boyut grupları için sırasıyla Tablo 3. 2'de ve Tablo 3. 3'te, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise -1000+212 µm ve -212+38 µm boyut grupları için sırasıyla Tablo 3. 4'te ve Tablo 3. 5'te verilmiştir.

Tablo 3. 2: -1000+212 µm boyut grubu için değişken parametrelerin aralıkları.

Parametre	Deney Kodu	Düşük Değer	Orta Değer	Yüksek Değer	Artış Aralığı
Masa Eğimi (º)	A	8	9	10	1
Masa Hızı (dev/dk)	B	340	370	400	30
Y. Suyu (L/dk)	C	8	9	10	1

Tablo 3. 3: -212+38 µm boyut grubu için değişken parametrelerin aralıkları.

Parametre	Deney Kodu	Düşük Değer	Orta Değer	Yüksek Değer	Artış Aralığı
Masa Eğimi (º)	A	6	7	8	1
Masa Hızı (dev/dk)	B	400	430	460	30
Y. Suyu (L/dk)	C	6	7	8	1

Tablo 3. 4: -1000+212 µm boyut grubu için değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı.

Deney No	Yates Kodu	A	B	C
1	1	8	340	8
2	A	10	340	8
3	B	8	400	8
4	Ab	10	400	8
5	C	8	340	10
6	Ac	10	340	10
7	Bc	8	400	10
8	Abc	10	400	10
9	Orta Değer	9	370	9
10	Orta Değer	9	370	9
11	Orta Değer	9	370	9

Tablo 3. 5: -212+38 µm boyut grubu için değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı.

Deney No	Yates Kodu	A	B	C
1	1	6	400	6
2	A	8	400	6
3	B	6	460	6
4	Ab	8	460	6
5	C	6	400	8
6	Ac	8	400	8
7	Bc	6	460	8
8	Abc	8	460	8
9	Orta Değer	7	430	7
10	Orta Değer	7	430	7
11	Orta Değer	7	430	7

Yates deney düzeni sonuç tablolarında aşağıdaki sıra ile verilen hesaplama işlemleri kullanılmıştır;

Kolon 1: Yates düzenidir.

Kolon 2: Yates düzenine göre yapılan deneylerin sonuçlarıdır.

Kolon 3, 4, 5: Etki kolonlarıdır. Etki kolonlarının hesaplanmasında deney sonuçları sırasıyla çiftlere ayrılır. Bu çiftler yukarıdan aşağıya doğru toplanarak 3. kolonun ilk 4 sırasında, alt değer üst değerden çıkarılarak da 3. kolonun son 4 sırasına işlenir. Deneyler 3 değişkene (parametre) göre yapıldığı için bu işlem 3. kolondaki veriler 4. kolon için ve 4. kolondaki veriler 5. kolon için iteratif olarak tekrarlanır.

Kolon 6: Her bir toplam etki değerinin karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.

Kolon 7: Serbestlik derecesi kolonudur. Modeldeki popülasyon sayısı, gözlem sayısı ve güven aralığı ile ilişkili olarak alınır (1; 8; 0,05).

Kolon 8: F-hesap kolonudur. 6. kolonun 7. kolon ile standart hatanın (S2) çarpımına oranıdır.

Kolon 9: F-tablo kolonudur. F (1, 8, 0,05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur.

Kolon 10: Kolon 8 ve Kolon 9'daki değerlerin karşılaştırılması sonucu oluşturan karar kolonudur. F-hesap değerinin F-tablo değerine göre etkin olup olmadığı belirlenir.

Kolon 11, 12 ve 13: Kolonlar (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.

Kolon 14: Kolon oluşturulan modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton vd., 1995; Arslan, 2008).

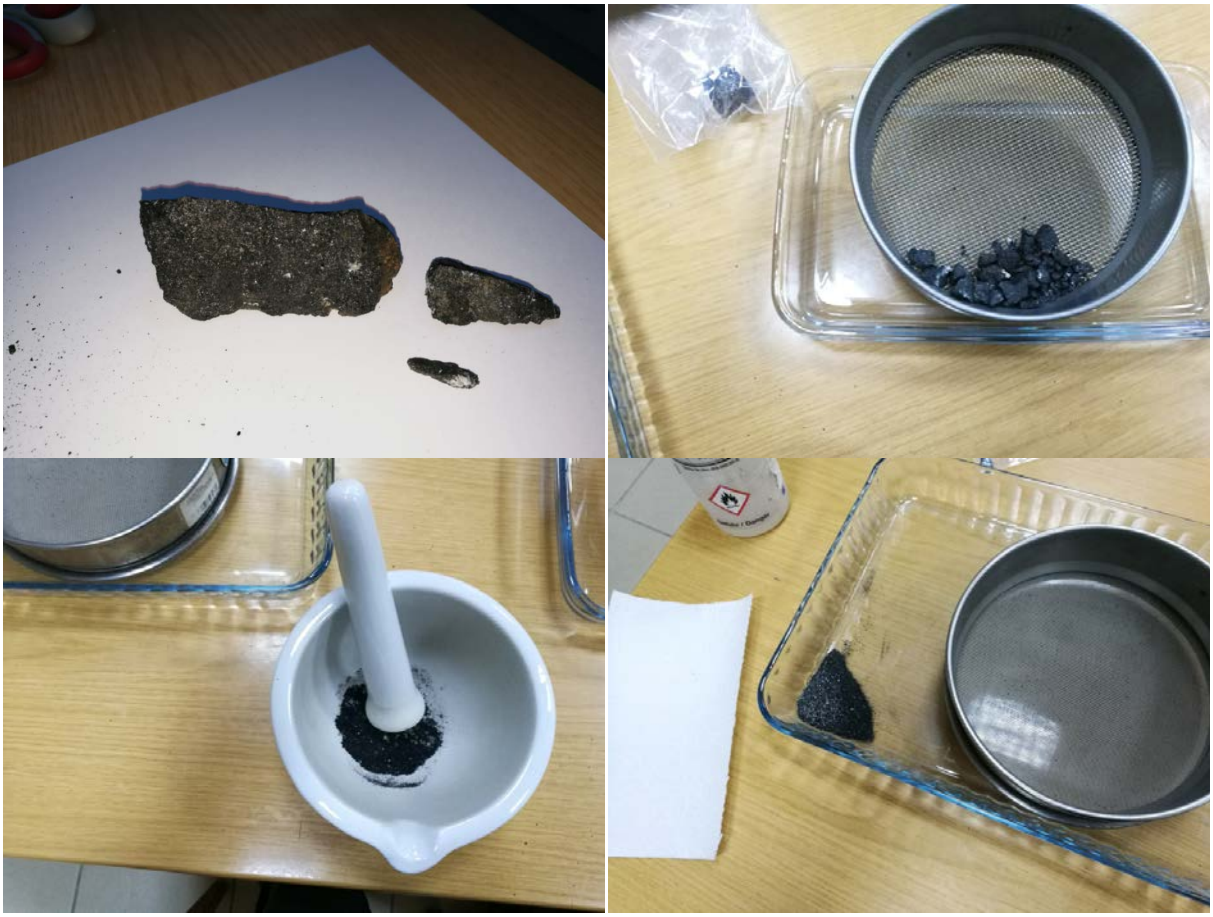
Yates deneysel düzen tekniğine göre elde dilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için Minitab yazılımı kullanılarak fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hatanın (S2) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yönteme başvurulmuş ve Tablo 3. 2'de ve Tablo 3. 3'te verilmiş olan orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır.

3.4. YÜZEY KİMYASI ÇALIŞMALARI VE FLOTASYON DENEYLERİ

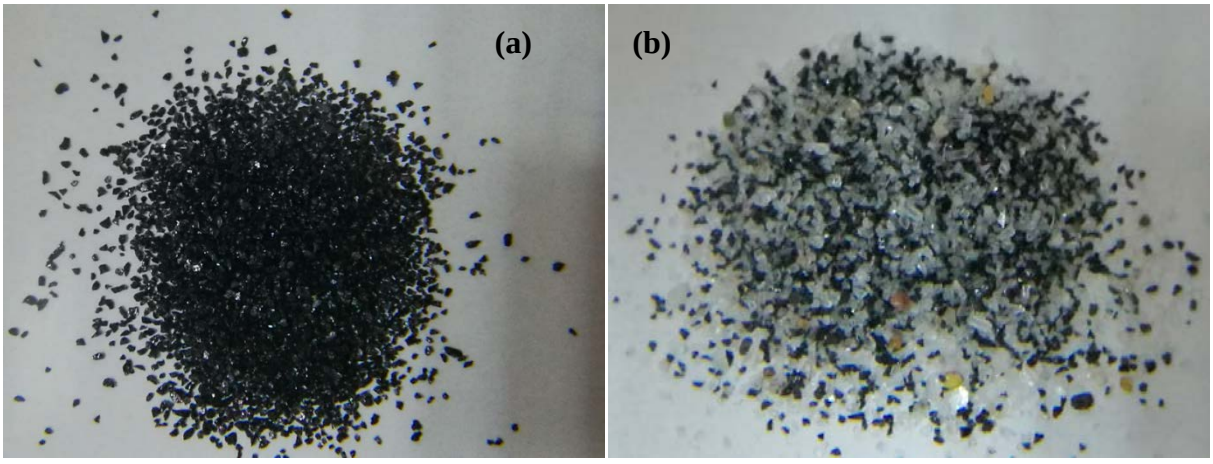
Yüzey kimyası çalışmaları kapsamında numunede flotasyon yöntemi ile kazanılması hedeflenen öncelikli NTE minerali olan saf allanit numunesi üzerinde amin grubundan bir katyonik kollektör olan Flotigam EDA (EDA) (Clariant, İsviçre), sülfo sükkinamat grubundan bir anyonik kollektör olan R845N (Cytec Solvay, Belçika) ve şelatlaştırıcı bir anyonik kollektör olan Benzohidroksamik Asit (BHA) (Sigma-Aldrich, ABD) olmak üzere üç farklı kollektör sistemi varlığında ve kollektörsüz olarak zeta potansiyeli, temas açısı, kabarcık-tane yapışma süresi ve mikro-flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda ise allanit mineralinin flotasyon özellikleri ortaya konulmuştur. Yüzey kimyası çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen deneylerde Merck Millipore Milli-Q Synthesis A10 cihazı ile saflaştırılan Tip 1 (25oC'de resistivite: 18,2 MΩ.cm) deiyonize (DI) su kullanılmıştır.

3.4.1. Yüzey Kimyası Çalışmalarında Kullanılan Numuneler

Yüzey kimyası çalışmalarında Aussie Minerals şirketinden temin edilmiş olan Mary Kathleen, Queensland, Avustralya masif allanit numunesi kullanılmıştır. Allanit numunesi hakkında tedarikçi firmadan alınan bilgi ve numunenin HCl ile test edilmesi sonucunda safsızlık olarak bir miktar kalsit içerdiği belirlendiğinden numunenin yüzey kimyası deneylerinde kullanılabilecek kadar saf hale getirilmesi amacıyla porselen havanda boyut küçültme ve kuru eleme yöntemi ile -500+212 μm boyutuna sınıflandırıldıktan sonra YAŞ manyetik ayırma prosesi uygulanmıştır. YAŞ manyetik ayırma deneylerinde EPMA analizinde de kullanılmış olan prosedür uygulanmıştır (Tablo 3.1). Numune hazırlama işlemleri Şekil 3. 13'te, manyetik ayırma prosesi sonrasında elde edilmiş olan numuneler ise Şekil 3. 14'te verilmiştir.

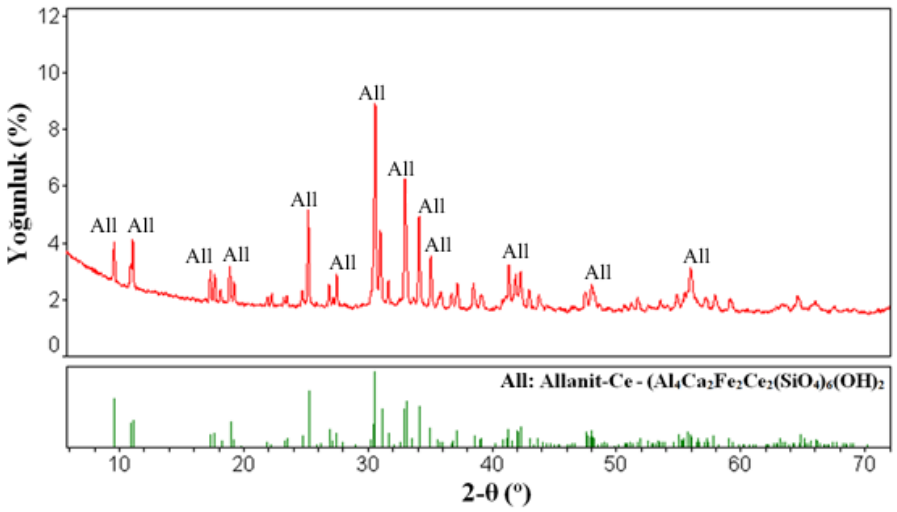


Şekil 3. 13: Allanit minerali hazırlama işlemleri.



Şekil 3. 14: Manyetik ayırma sonucu elde edilen (a) saf allanit ve (b) kalsit ağırlıklı gang mineralleri

Manyetik ayırma sonucu elde edilen manyetik allanit fraksiyonunun saflık derecesinin belirlenmesi amacıyla İTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Araştırmaları Laboratuvarı (JAL)'nda XRD analizi gerçekleştirilmiş olup numunenin XRD grafiği Şekil 3. 15'te verilmiştir.



Şekil 3. 15: Manyetik ayırma sonucu elde edilen allanit numunesine ait XRD grafiği.

Şekil 3. 15'te görüldüğü üzere numuneye ait XRD grafiğinde sadece Allanit-(Ce) piklerine rastlanmıştır. Bu sonuçlar da, Şekil 3.14'te görsel olarak da verilmiş olan manyetik allanit numunesinin (a) yüzey kimyası çalışmalarında kullanılabilecek oranda saf olduğunu ortaya koymaktadır.

3.4.2. Temas Açısı Ölçümleri

Tez kapsamında gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde KSV Attension Theta Lite Optik Gonyometre kullanılmıştır. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3. 16'da görülmektedir.



Şekil 3. 16: KSV Attension Theta Lite gonyometre.

Temas açısı ölçümlerinde kullanılan numune İstanbul Teknik Üniversitesi İnce Kesit Labortuvarı'nda hazırlanmıştır. Yaklaşık 2 cm × 4 cm × 1 cm boyutlarında bir allanit numunesi taş hızarında uygun geometride kesilerek numunenin bir yüzeyi ince parlak kesit parlatma prosedürü uygulanarak parlatılmıştır. Ölçümlerde "sessile drop" yöntemi kullanılmış olup su damlasının oluşturulması 1 mL cam şırınga (Dynatech Precision Sampling, ABD) kullanılarak manuel olarak sağlanmıştır. Ölçümlerde oluşturulan su damlalarının hacimleri, ilgili literatürde (Cansoy, 2013) çok küçük veya çok büyük su damlası oluşturmanın temas açısı ölçümü üzerinde etkisinin olmadığı ortaya konulmuş olan aralıklarda olacak şekilde 3-5 µL hacim aralığında standart olarak tutularak ölçüm hataları en aza indirilmeye çalışılmıştır. Uygulamada belirli bir boyuttan küçük damlaların kullanılmasının yaratacağı çizgisel gerilim interferansının ve belirli bir boyuttan büyük damlaların da yer çekimi deformasyonunun önüne geçilebilmesi amacıyla ıslatıcı faz olarak suyun kullanıldığı temas açısı ölçümlerinde 1-5 µL arasındaki damla hacimleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rupp vd., 2014).

Ölçümlerde her bir parametre için kesitin 10 farklı noktasından ölçüm alınmıştır. Farklı toplayıcılar ile yapılan ölçümler öncesinde ise numune yüzeyi sırasıyla 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri, distile su, DI su ile yıkanarak toplayıcı kalıntılarından arındırılmıştır.

3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Deneylerde allanit mineralinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilini elde etmek ve farklı reaktiflerin allanit minerali yüzeyine adsorbsiyonlarının yüzey yükü değişimleri açısından incelenmesi hedeflenmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri elektroforetik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde elektrik akımı tabi tutulan taneler elektrik yüklerine göre hareket etmekte, kullanılan cihaz ise tanelerin hareketinin hızını ölçmektedir. Zeta potansiyeli Eşitlik 3.2'de verilmiş olan denklem uyarınca hesaplanmaktadır.

$$\psi s = \frac{4\pi\eta v}{DV} \tag{3.2}$$

ψ_S = Zeta potansiyeli, mV

η = Suyun vizkozitesi, cP

D = Suyun dielektrik sabiti

v = Süspansiyonun hareket hızı, cm/sn

V = Potansiyel, V

Zeta potansiyel ölçümleri için Brookhaven Zetaplus zetametre kullanılmıştır. Cihaz ve deney düzeneği Şekil 3. 17'de görülmektedir.



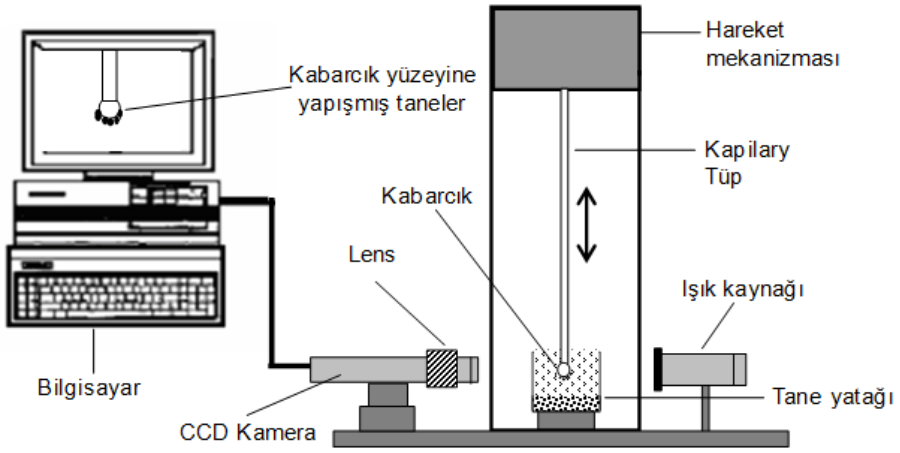
Şekil 3. 17: Brookhaven Zetaplus zetametre.

Zeta potansiyel ölçümleri %1 katı oranında yapılmıştır. Bu amaçla 0,3 gr -38 µm tane boyutundaki allanit numunesi 30 mL iyonlarından arındırılmış DI su ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 dev/dk hızda 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında iri tanelerin çökmesi ve stabil bir süspansion elde edilebilmesi için 10 dk beklenmiştir. Asidik ortam için 0,1 M HCl, bazik ortam için de 0,1 M NaOH kullanılarak istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Daha sonra da bu süspansiyonlar 5 dak. süre ile karıştırılarak sistemin pH açısından dengeye gelmesi sağlanmıştır. pH açısından dengeye ulaşan süspansiyonların yüzeylerinden yaklaşık 3 mL'lik alikotlar çekilerek 4 mL'lik ölçüm hücresi içerisinde zeta potansiyel ölçüm cihazına aktarılmış ve zeta potansiyeli ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir pH değeri için 20 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup ölçümlerin standart sapma değeri 2 altında tutulmuştur.

3.4.4. Kabarcık-Tane Yapışma Deneyleri

Literatürde kabarcık-tane etkileşimini incelemek için kabarcık-tane yapışma zamanı, tane düşürme tekniği, AFM kabarcık-tane ölçümleri, kabarcık ve tane zeta potansiyel ölçümleri ve flotasyon verimi deneyleri gibi çeşitli deney teknikleri kullanılmaktadır. Günümüzde bir tane yatağı ile hava kabarcığı arasındaki yapışma süresini belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi Glembotsky tasarım konseptine dayanmaktadır (Glembotsky, 1953;

Albijanic, 2010; Albijanic, 2014). Glembotsky tasarım konseptinde bir tane yatağı ile hava kabarcığı arasındaki yapışma süresinin belirlenmesinde kullanılan prosedürün adımları Şekil 3. 18'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 18: Kabarcık-tane yapışma zamanı ölçümü düzeneğinin şematik gösterimi (Ozdemir vd., 2009).

Yöntemde bilinen boyutta, cam bir kapilerin uç kısmında oluşturulan bir tutsak kabarcık tane yatağı ve sıvı fazın bulunduğu hücre boyunca aşağıya doğru itilmekte ve kabarcık ucunun kontrollü bir temas süresi boyunca tane yatağı ile temas halinde tutulması sağlanmaktadır. Bundan sonra kabarcık cam kapiler ile birlikte orijinal konumuna geri döndürülmektedir. Ardından kabarcık kontrollü temas süresi sonrasında yüzeyinde tanelerin yapışıp yapışmadıklarını belirlemek için bir mikroskop veya bir video kamera ile gözlemlenmektedir (Albijanic vd., 2010). Kabarcık-tane yapışma deneyleri İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Yüzey Kimyası Laboratuvarı'nda bulunan Bratton Engineering, ABD tarafından temin edilen kabarcık-tane yapışma süresi tayini cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kabarcık-tane yapışma zamanı ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3. 19'da görülmektedir.



Şekil 3. 19: Kabarcık-tane etkileşimi deney düzeneği.

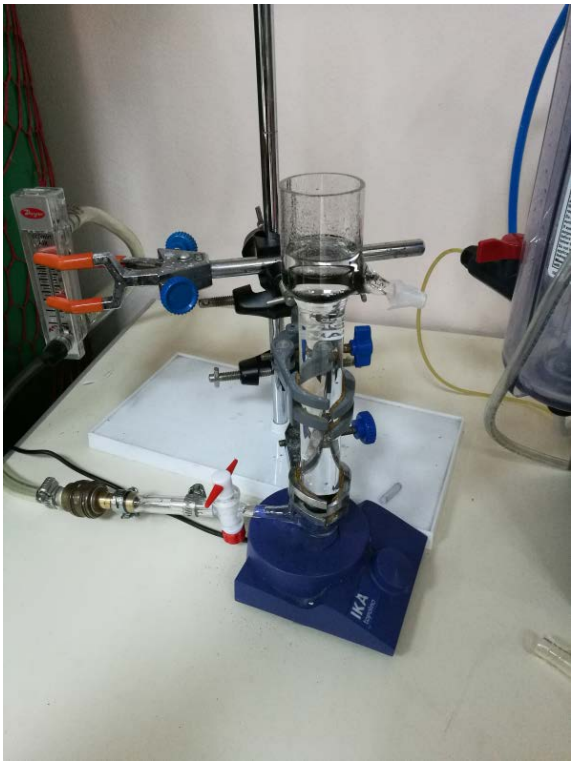
Ölçümler öncesinde kollektörün mineral yüzeyine etkin bir şekilde adsorplanmasını temin etmek amacıyla 0,5 gr allanit numunesi ile 50 mL kollektör çözeltisi (%1 katı oranı) 5 dk boyunca kondüsyonlanmıştır. Kondüsyonlama işleminden sonra süspansiyondan yeterli miktarda alınarak ölçüm hücresine konulmuştur. Hücredeki yatak kalınlığı yaklaşık 1 mm ve hücre hacmi ise 4 mL'dir.

Kabarcık-tane yapışma süresi ölçümlerinde 1 ms, 10 ms, 100 ms ve 1000 ms temas süreleri kullanılmıştır. Her bir süre için 10 adet ölçüm yapılmıştır.

3.4.5. Mikro-flotasyon Deneyleri

Mikro-flotasyon deneyleri, 10-16 µm gözenek açıklıklı seramik frite sahip, 65 mL hacimli mikroflotasyon hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikro-flotasyon deneylerinde 0,65 gr allanit numunesi ve 65 ml farklı derişimlerdeki kollektör çözeltileri ile %1 katı oranında hazırlanan süspansiyon, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla, 5 dk süresince 500 dev/dk karıştırma hızında kondisyonlanmıştır. Deneylerde köpürtücü kullanılmamış, 15 mL/dk hava debisinde 2 dk boyunca flotasyon gerçekleştirilmiştir. Flotasyon sonrasında taşma haznesinden alınan yüzen kısım ile hücrenin dibinde kalan batan kısım, filtre kağıdı vasıtasıyla susuzlandırılarak, 12 sa süre ile 60°C'de etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Deneylerde saf allanit numuneleri kullanıldığından, verim hesabında yüzen ve batan miktarları gravimetrik

olarak, tenör analizine ihtiyaç duyulmadan doğrudan kullanılmıştır. Kullanılan mikro-flotasyon deney düzeneği Şekil 3. 20'de, mikro-flotasyon deney koşulları ise Tablo 3. 6'da görülmektedir.



Şekil 3. 20: Mikro-flotasyon deney düzeneği.

Tablo 3. 6: Mikro-flotasyon deney koşulları.

Parametre	Koşul
Hücre hacmi	65 mL
Su	DI su
Mineral miktarı	0,65 gr
Tane boyutu	-106+38 µm
Katı oranı	%1
Kondisyon karıştırma hızı	~500 dev/dk
Gaz (N_2) debisi	15 mL/dk
pH	Doğal (EDA/BHA) – 4 (R854N)
Kollektör	EDA/R845N/BHA
Kollektör kondisyon süresi	5 dk
Köpürtücü	Yok
Flotasyon süresi	2 dk

3.4.6. Konvansiyonel Flotasyon Deneyleri

Yüzey kimyası çalışmaları sonucunda belirlenen şartlar altında konvansiyonel flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel flotasyon deneylerinde Denver marka flotasyon cihazı kullanılmıştır. Flotasyon deneylerinde kullanılan flotasyon cihazı ve deney düzeneği Şekil 3. 21'de, sabit deney koşulları ise Tablo 3. 7'de görülmektedir.



Şekil 3. 21: Deneylerde kullanılan Denver flotasyon cihazı ve deney düzeneği.

Tablo 3. 7: Konsansiyonel flotasyon deneyleri sabit koşulları.

Parametre	Koşul
Hücre hacmi	1 L
Su	Distile Su
Mineral miktarı	100 gr
Tane boyutu	-106+38 µm
PKO	%10
Kondisyon karıştırma hızı	1000 dev/dk
Hava debisi	10 L/dk
Bastırıcı kondisyon süresi	5 dk
Kollektör kondisyon süresi	5 dk
Köpürtücü kondisyon süresi	1 dk
Köpük alma süresi	1 dk

3.4.6.1. Flotasyon Deneyleri için Numune Hazırlama Prosedürü

Konvansiyonel flotasyon deneylerine esas olan -1000+38 µm tane boyut aralığındaki yüzdürme-batırma deneylerinden elde edilen ağır mineral konsantresi, çelik bilyalı değirmende kapalı devre olarak öğütülerek d_{90} -106 µm tane boyutuna indirilmiştir. Deneylerde, tez kapsamında yapılan mikro-flotasyon sonuçlarının ölçek büyültme sonucu elde edilecek sonuçlarla kıyaslanabilmesi ve NTE flotasyonu ile ilgili literatürde (Ren vd., 2000) tercih edilmiş olması ve şlamın NTE minerallerinin flotsyonundaki olumsuz etkileri (Xia vd., 2014)

nedenleriyle, saf allanit ve ağır mineral konsantresi mikro-flotasyon deneylerinde de kullanılan tane boyut aralığı olan -106+38 μm flotasyon besleme tane boyutu olarak tercih edilmiştir. Öğütülmüş numunenin -38 μm tane boyut aralığı ise deneylere dahil edilmemiştir. Öğütme işleminin şartları Tablo 3. 8'de verilmiştir.

Tablo 3. 8: Flotasyon öğütme şartları.

Parametre	Değer
Değirmen Dış Çap (cm) *[D_1]*	22
Et Kalınlığı (cm) *[EK]*	0,95
Değirmen İç Çap (cm) *[$D_2 = D_1 - EK \times 2$]*	20,1
Değirmen İç Yarıçap (cm) *[$R_D = D_2 / 2$]*	10,05
Değirmen İç Yükseklik (cm) *[H_1]*	16,7
Conta Yükseklik (cm) *[H_2]*	0,2
Toplam Yükseklik (cm) *[$H_T = H_1 + H_2$]*	16,9
Bilya Çapı (cm) *[D_B]*	3,1
Bilya Yarıçapı (cm) *[$R_B = D_B / 2$]*	1,55
Değirmen Hacmi (cm^3) *[$V_D = \pi \times R_D^2 \times H_T$]*	~5360
Bilya Hacmi (cm^3) *[$V_B = 4/3 \times \pi \times R_B^3$]*	~15,6
Bilya Şarj Miktarı (adet) *[$B_Ş = ((V_D \times 0,35) / V_B) / 1,35$]*	~90
Malzeme Şarj Miktarı (kg) *[$M_Ş = V_D \times 35 \times 1,5\ gr/cm^3$]*	2800 gr
Öğütme Süresi (dak)	10-60

3.5. KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME (LİÇ) DENEYLERİ

Kimyasal çözündürme (liç) deneylerinde numunede NTE taşıyan minerallerinin çözündürülmesinde farklı asitlerin farklı koşullarda NTE çözünme verimleri üzerine etkileri incelenmiş olup; NTE taşıyan minerallerin çözünme kinetikleri ortaya konulmuştur. Liç deneyleri tüvenan numune üzerinde gerçekleştirilen direkt liç deneyleri ve çözünme kinetiklerinin de incelendiği, ön konsantre üzerinde gerçekleştirilen liç deneyleri olmak üzere iki farklı grupta yürütülmüştür.

Direkt liç deneylerinde tüvenan numunede bulunan nadir toprak elementleri minerallerinin herhangi bir ön zenginleştirme işlemi uygulanmadan çözünebilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ön konsantre üzerinde gerçekleştirilen liç deneylerinde ise direkt liç deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar ışığında, sarsıntılı masa ve flotasyon işlemleri sonucunda elde edilen ön konsantre üzerinde, nihai zenginleştirme prosesi olarak liç prosesinin uygulanabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca flotasyon sonrası liç deneylerinde NTE minerallerinin çözünme kinetikleri de ortaya konulmuştur.

Liç deneylerinde Daihan Scientific MSH-20A ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 500 mL cam balon ve cam spiral soğutucudan oluşan deney düzeneği kullanılmıştır. Direkt liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22: Liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği.

Liç işlemi sonrasında ise çözeltiler 4 µm açıklığa sahip filtre kâğıtları (Whatman, ABD) ile filtre edilmiştir. Tüm deneylerde liç keki %1'lik asit çözeltisi ile 2 defa yıkanmıştır. Katı sıvı ayrımı sonrasında liç keki kurutulmuş ve analize hazır hale getirilerek kimyasal analize gönderilmiştir. Liç verimleri ise Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmıştır (L.V.: Liç Verimi, B: Besleme, K: Kalıntı).

$$\%L.V. = \frac{B_{(TNTE)} - K_{(TNTE)}}{B_{(TNTE)}} \times 100 \tag{3.5}$$

3.5.1. Direkt Liç Deneyleri

Direk liç deneylerinde çözücü kimyasal olarak, karakterizasyon çalışmaları sonucunda numunede NTE taşıyıcı mineraller olduğu ortaya konulmuş olan allanit ve çevkinit gibi NTE silikat-titanyum minerallerini çözündürme işlemlerinde kullanılabilirliği ilgili literatürde (Kalinkin vd., 2004; Kalinkin, 2007; Jun vd., 2010; Zhang ve Zhao, 2016) ortaya konulmuş

olan H_2SO_4, HNO_3 ve HCl tercih edilmiştir. Bu kapsamda deneylerde kullanılacak belirli konsantrasyonlardaki asit çözeltilerinin hazırlanmasında ise %98 derişimde H_2SO_4 (Tekkim, Türkiye), %55 derişimde HNO_3 (Tekkim, Türkiye) ve %37 derişimde HCl (Tekkim, Türkiye) kullanılmıştır.

3.5.1.1. Tane Boyutunun ve Çözücü Cinsinin Etkisi

Direkt liç deneylerinin ilk aşamasında tane boyutu çelik bilyalı değirmende kapalı devre öğütme ile temin edilen -500 µm, -106 µm ve -38 µm olmak üzere farklı tane boyutundaki numuneler kullanılmış, çözücü cinsinin ve tane boyutunun TNTE çözünme verimine üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Direkt liç deney şartları Tablo 3. 9'da verilmiştir.

Tablo 3. 9: Direkt liç deneyleri deney şartları.

Parametre	Değer
Tane Boyutu (d_{100}) (µm)	-500, -106 ve -38
Asit Konsantrasyonu (M)	1
PKO (%)	20
Liç Süresi (dk)	240
Pülp Sıcaklığı (°C)	20
Karıştırma Hızı (dev/dk)	500

3.5.1.2. Direkt Liç Deneyleri Deneysel Tasarım

H2SO4 deneyleri için parametre optimizasyonunda deneysel tasarım gravite deneylerinde de uygulanmış olan Yates deneysel düzen tekniği ve 2^n faktöriyel tasarımı ile yapılmış olup, liçte temel etken parametreler olan asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneylerde karıştırma hızı (500 dev/dk) ve PKO (%20) ise sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Tablo 3. 10'da, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise Tablo 3. 11'de verilmiştir.

Tablo 3. 10: Direkt liç deneylerinde incelenen değişken parametrelerin aralıkları.

Parametre	Deney Kodu	Düşük Değer	Orta Değer	Yüksek Değer	Artış Aralığı
H_2SO_4 Kons. (M)	A	1	3	5	2
Liç Süresi (sa)	B	1	3	5	2
Pülp Sıcaklığı (°C)	C	70	85	100	1,5

Tablo 3. 11: Direkt liç deneylerinde incelenen değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı.

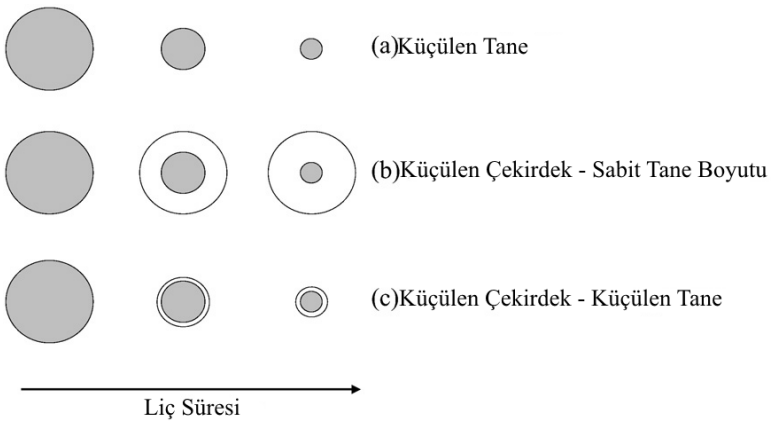
Deney No	Yates Kodu	A	B	C
1	1	1	1	70
2	A	5	1	70
3	B	1	5	70
4	Ab	5	5	70
5	C	1	1	100
6	Ac	5	1	100
7	Bc	1	5	100
8	Abc	5	5	100
9	Orta Değer	3	3	85
10	Orta Değer	3	3	85
11	Orta Değer	3	3	85

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde dilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için Minitab yazılımı kullanılarak fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hatanın (S2) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yönteme başvurulmuş ve Tablo 3. 10'da verilen orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır.

3.5.2. Nihai Liç Deneyleri ve Liç Kinetiği

Nihai liç deneylerinde, direkt liç deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak flotasyon konsantresi üzerinde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon sonrası liç deneylerinde NTE'lerin çözünme kinetikleri de ortaya konulmuştur.

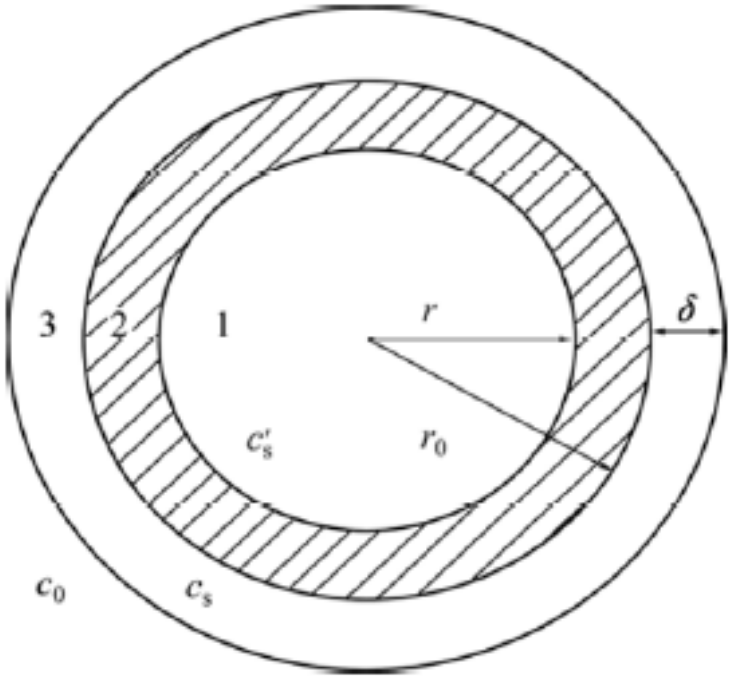
Katı parçacıkların çözünme kinetikleri ve liç prosesleri, katı parçacıkların yapısal özelliklerinin reaksiyon gelişimini ve optimizasyonunu önemli derecede etkilemeleri nedenleri ile endüstriyel uygulamalarla direkt olarak ilgili işlemlerdir (Velardo vd., 2002). Liç proseslerinin kinetik incelemesinde en yaygın olarak kullanılan modeller Şekil 3. 23'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 23: Kinetik liç modelleri (Safari vd., 2009).

Şekil 3. 23 (a)'da verilen küçülen parçacık modeli (SPM) reaksiyonun çözünen bir tanenin çözücüye maruz kalan yüzeyinde gerçekleştiği ve ürünün sıvıda tamamen çözündüğü durumlarda kullanılmaktadır. SPM, literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından sölestit, kurşun flotasyonu artıkları, saf MnO_2 gibi farklı malzemelerin liç işlemleri için incelenmiştir (Velardo vd., 2002; Espiari vd., 2006; Aydoğan vd., 2006). Bir başka durumda ise eğer ürün sıvı içinde çözülmezse, partikül boyutu değişmemekte ancak reaksiyona giren çekirdek parçacık içinde küçülmektedir. "Küçülen Çekirdek-Sabit Parçacık Boyutu" modeli olarak adlandırılan bu durum Şekil 3. 23 (b)'de görülmektedir. Bu model literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Liddell, 2005; Liu vd., 2006; Szubert vd., 2006). Şekil 3.23 (c)'de ise yaygın olarak kullanılan bir diğer model olan "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" modeli şematik olarak görülmektedir. Bu modelde reaksiyon ilerledikçe, parçacığın reaksiyona girmemiş çekirdeği küçülür ve çekirdek etrafında jelatinimsi bir tabaka oluşur. Bununla birlikte, bu tabaka yumuşak olduğundan, parçacıklar ile çarpıştığında parçalanır. Bununla birlikte, çekirdek etrafında ince bir tabaka kalır. Bu tabaka, çözeltiden çekirdeğin yüzeyine asit aktarımı sırasında bir direnç oluşturmaktadır. Mevcut çalışmada, NTE silikat mineralleri olan allanit ve çevkinitin asit çözeltisinde tamamen çözünmediği göz önünde bulundurularak "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" temel kinetik model olarak tercih edilmiştir. Bu nedenle jel filmi boyunca gerçekleşen iç difüzyon hesaba katılmalıdır (Safari vd., 2009).

Cevherde bulunan bir tane küresel olarak kabul edildiğinde, liç işlemi Şekil 3. 24'te gösterilen modelle açıklanabilmektedir.



Şekil 3. 24: Liç prosesinin diyagramı: 1- Reaksiyona girmemiş cevher tanesi; 2-Ürün/kül tabakası; 3-Çözücünün difüzyon bölgesi (c_0-Sıvı fazdaki liç reaktifinin konsantrasyonu; c_s-Tane yüzeyindeki liç reaktifinin konsantrasyonu; c_s'-reaksiyon alanındaki liç reaktifinin konsantrasyonu; r_0-ürün / kül tabakası yarıçapı; r-Çözünmemiş cevher tanesinin yarıçapı).

1. Reaksiyon dört basamakta gerçekleşmektedir:
2. Sıvı sınır tabakası boyunca liç reaktifinin dış difüzyonu;
3. Ürün/kül tabakası boyunca liç reaktifi veya sıvı ürünlerin iç difüzyonu;
4. Ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyon;
5. Sıvı ürünlerin liç sistemindeki sıvı faza difüzyonu.

Sıvı sınır tabakası boyunca liç reaktifinin efektif difüzyon katsayısı D_1, ürün / kül tabakası boyunca liç reaktifi veya sıvı ürünlerin etkin difüzyon katsayısı D_2, tanecik yüzeyindeki liç reaktifi tabakasının kalınlığı δ ve k_r reaksiyon hızı sabitleri olduğu durumda J'nin ise birim zaman başına ürün/kül tabakası boyunca gerçekleşen reaksiyonun mol akı olduğu varsayılmaktadır.

Bu durumda, difüzyon prosedürleri, katı film difüzyonu ve ara yüz kimyasal reaksiyon tarafından karışık kontrol edilen reaksiyon oran denklemi şöyle tanımlanabilir:

$$\frac{\delta}{3D_1}x + \frac{r_0}{3D_2}\left[1 - \frac{2}{3}x + (1-x)^{\frac{2}{3}}\right] + \frac{1}{k_r}J\left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}\right] = \frac{bc_0}{a\rho r_0}t \qquad (3.6)$$

Genel reaksiyon hızı, liç işlemlerinde uygulamada en yavaş kontrol basamağı tarafından belirlenir. Çözündürme işlemi kimyasal reaksiyon kontrolü altında olduğunda, kinetik denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$1-(1-\eta)^{\frac{1}{3}}=\frac{bk_rc_0}{a\rho r_0}t=k't \tag{3.7}$$

Çözündürme işlemi karışık kontrol altında olduğunda, kinetik denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$1-(1-\eta)^{\frac{1}{3}}=\frac{k_rD_2c_0}{\rho {r_0}^2}t=k"t \tag{3.8}$$

Çözündürme işlemi iç difüzyon kontrolü altında olduğunda ise kinetik denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$1-\frac{2}{3}\eta+(1-\eta)^{\frac{2}{3}}=\frac{2bk_rc_0}{a\rho {r_0}^2}t=k'''t \tag{3.9}$$

Eşitliklerde k′, k″ ve k‴ lineer reaksiyon sabitleri, η ise kütle değiştirme oranıdır (Feng vd., 2013).

Liç kinetiği incelemeleri kapsamında genel reaksiyon hızını kontrol eden basamağın belirlenmesi amacıyla liç işleminin kimyasal reaksiyon, iç difüzyon ve karışık kontrol altında olduğu durumlar ayrı olarak incelenmiştir. İncelenen kontrol durumları arasından deneylerde elde edilen çözünme verileri ile uyumlu modelin kimyasal reaksiyon kontrollü $1-(1-x)^{1/3}$ modeli olduğu belirlenmiştir.

Bu modelin entegre hız ifadesi Eşitlik 3.10'daki gibi ifade edilebilmektedir:

$$1-(1-\eta)^{1/3}=k\times\left[{D_p}^a\times{C_A}^b\times SR^c\times\exp(-\frac{E_a}{R}\times T)\right]\times t \tag{3.10}$$

Eşitlik 3.10'a göre tane boyutu (D_p), asit konsantrasyonu (C_A), pülpte katı oranı (SR) ve reaksiyon sıcaklığına ait parametreler sırası ile hesaplanarak Tablo 3. 12'de verilen hız sabitleri ve çözümleri elde edilebilmektedir.

Tablo 3. 12: Liç kinetiği üzerinde etkili olan hız sabitleri ve çözümleri.

Parametre	**Matematiksel İfade**	**Çözümü**
Tane Boyutu Hız Sabiti	$k_1 = k' \times D_p^a$	$\ln k_1 = \ln k' + a \times \ln D_p$
Asit Konsantrasyonu Hız Sabiti	$k_2 = k'' \times C_A^b$	$\ln k_2 = \ln k'' + b \times \ln C_A$
PKO Hız Sabiti	$k_3 = k''' \times SR^c$	$\ln k_3 = \ln k''' + c \times \ln SR$
Sıcaklık Hız Sabiti	$k_4 = A \times \exp(-E_a/RT)$	$\ln k_4 = \ln A - E_a/RT$

Çözünme kinetiği incelemelerinde farklı tane boyutları, H_2SO_4 konsantrasyonları, pülpte katı oranları, sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde çözündürme süresince 10 dk'lık periyotlarda pülp içerisinden 4 mL'lik alikotlar alınmıştır. Daha sonra bu alikotlar 46 mL destile su ile seyretilmiş ve çözeltiler 0,2 µm açıklığa sahip Whatman şırınga ucu filtreler ile filtre edilerek kimyasal analize hazır hale getirilmiştir. Liç kinetiği deneylerinde çözünme verimleri Eşitlik 3.6'daki denklem uyarınca hesaplanmıştır.

$$\%LV = \frac{Ç_{(TNTE)}}{B_{(TNTE)}} \times 100 \qquad (3.6)$$

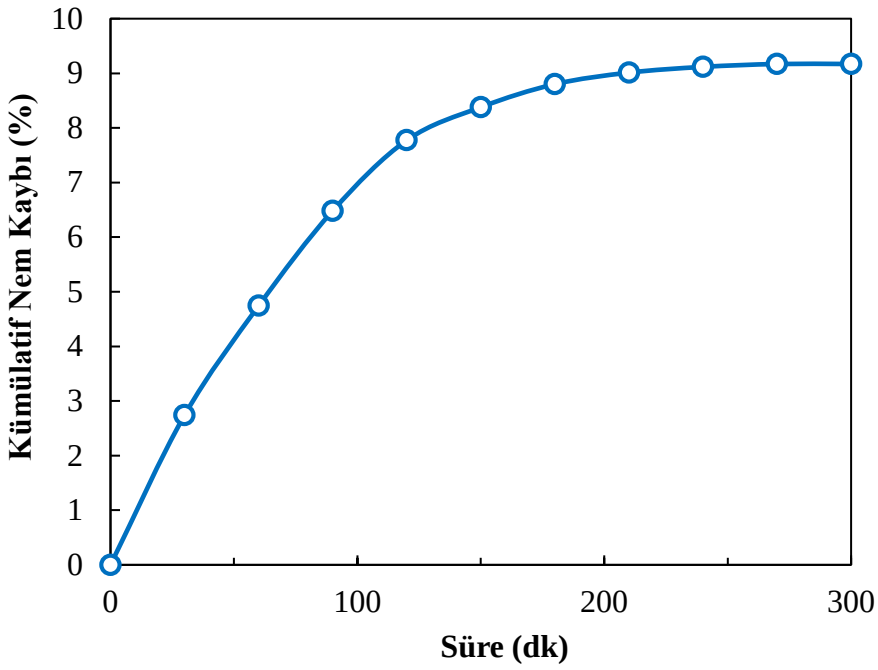
4. BULGULAR

4.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

4.1.1. Fiziksel Analizler

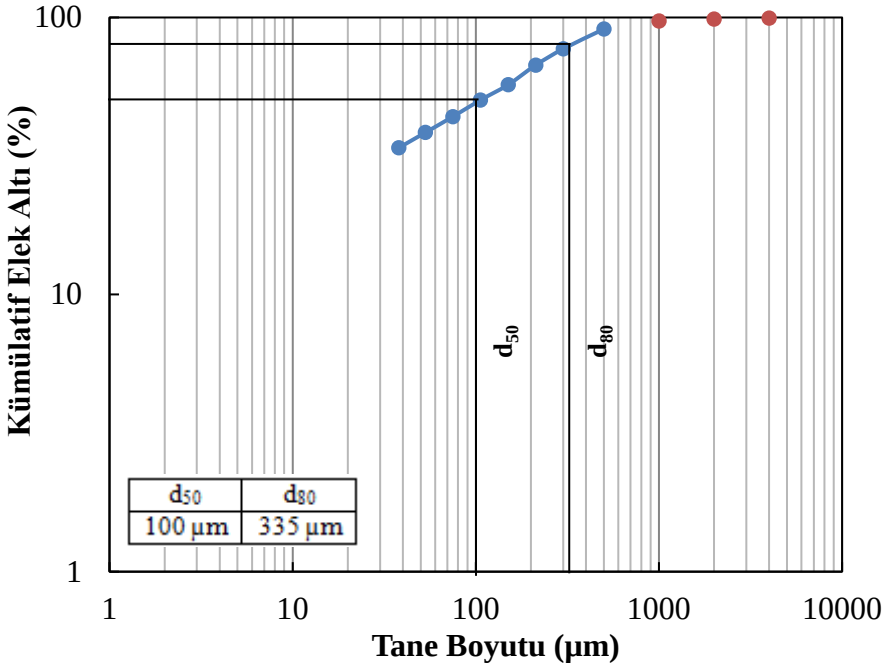
4.1.1.1. Nem Analizi, Tane Boyut Dağılımı Analizi ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Numune orijinal nem içeriğini kaybetmeden gerçekleştirilen nem analizi sonucunda, numunenin toplam % 9,17 nem içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan da 105ºC sıcaklıkta yaklaşık olarak 180 dk'lık bir kurutma süresi sonunda numunenin nem kaybı eğrisinin platoya ulaştığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında besleme numuneleri için gerekli numune ağırlıklarının hesaplanmasında ve direkt liç işlemleri için numune öğütme gibi numunenin önceden kurutulduğu işlemlerde nem analizleri sonucunda elde edilen veriler esas alınmıştır. Şekil 4. 1'de numuneye ait nem analizi grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 1: Numunenin zamana bağlı nem değişim grafiği.

Numuneye ait tane tane boyut dağılımı grafiği Şekil 4. 2'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2: Numunenin tane boyut dağılımı grafiği.

Şekil 4. 2'de verilen tane boyut dağılımı grafiğinden numunenin d_{50} boyutu 100 µm ve d_{80} boyutu 335 µm olarak bulunmuştur. Yine tane boyut dağılımı sonuçlarına göre numunenin yaklaşık %34'ünün 38 µm'den daha ince olduğu, 1000 µm'den daha iri tane boyutlarının oranının ise yaklaşık olarak %3 olduğu belirlenmiştir.

Deneyler sonucunda tüvenan numunenin ortalama gerçek yoğunluğu 2,52 gr/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

4.1.1.2. Yüzdürme-Batırma Deneyi Sonuçları

İki boyut grubu üzerinde ayrı olarak yapılan yüzdürme batırma deneyi sonuçları Tablo 4. 1'de verilmiştir.

Tablo 4. 1: Yüzdürme batırma deneyi sonuçları.

Ürünler	-1000+212 µm (%)	-212+38 µm (%)	-1000+38 µm Toplam (%)	Nadir Toprak Elementleri (ppm)	Dağılım (%)
Yüzen	93,03	89,53	91,18	423,15	43,26
Batan	6,97	10,47	8,82	5737,73	56,74
Toplam	100,00	100,00	100	891,90	100,00

Yüzdürme-batırma deneylerinin sonuçlarına göre numunenin -1000+38 µm boyut aralığındaki ağır mineral oranı ($\rho > 2,9$ gr/cm^3) yaklaşık olarak %8,82 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak batan miktarının arttığı gözlenmiştir. Yüzdürme-batırma sonucu elde edilen fraksiyonlar TNTE içerikleri açısından değerlendirildiğinde ise NTE içeriğinin %56,74'ünün batan ürün fraksiyonunda bulunması ve TNTE tenörü açısından yaklaşık 6,5 kat artış göstermesi sonucunda, numunede NTE taşıyan minerallerin konsantre edilmesinde gravite yöntemlerinin incelenebileceği sonucuna varılmıştır.

4.1.2. Kimyasal Analizler

4.1.2.1. ICP-MS Sonuçları

Tüvenan numunenin ICP-MS yöntemi ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 4. 2'de verilmiştir.

Tablo 4. 2: Tüvenan numunenin ICP-MS kimyasal analiz sonuçları.

Element	**(%)**	**Element**	**(ppm)**	**Element**	**(ppm)**	**Element**	**(ppm)**
SiO_2	57,09	Ni	53,00	Y	36,00	Mo	4,20
Al_2O_3	18,57	Sc	8,00	La	207,30	Cu	21,40
Fe_2O_3	6,61	Ba	2744,00	Ce	372,60	Pb	45,00
MgO	0,98	Be	4,00	Pr	35,09	Zn	90,00
CaO	1,70	Co	20,20	Nd	118,90	As	10,70
Na_2O	2,92	Cs	4,80	Sm	16,21	Cd	0,60
K_2O	4,60	Ga	24,10	Eu	4,13	Sb	0,50
TiO_2	0,82	Hf	14,40	Gd	11,89	Bi	0,50
P_2O_5	0,25	Nb	51,90	Tb	1,34	Ag	<0,10
MnO	0,19	Rb	146,80	Dy	6,85	Au (ppb)	1,70
Cr_2O_3	0,018	Sn	3,00	Ho	1,28	Hg	<0,01
Toplam/C	0,31	Sr	3202,20	Er	3,47	Tl	0,50
Toplam/S	<0,02	Ta	3,00	Tm	0,51	Se	<0,50
K.Kaybı	5,30	Th	40,80	Yb	3,40	W	4,20
Toplam	99,06	U	10,50	Lu	0,54	Zr	668,60
		V	144,00	**TNTE**	**819,51**		

Çalışma kapsamında NTE kazanımı araştırıldığı için, kimyasal analizler kapsamında öncelikli olarak numunenin HNTE ve ANTE içeriklerinin belirlenmesi ve fraksiyonel değişimlerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Numunenin komple kimyasal analizi sonucunda tüvenan numunenin 754,23 ppm oranında HNTE ve 65,28 ppm oranında da ANTE içerdiği belirlenmiştir. Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerinin ise sırasıyla %6,61 ve %0,82 olduğu görülmüştür.

4.1.2.2. Fraksiyonel Analiz

Kimyasal analizler kapsamında HNTE, ANTE ve diğer bazı iz elementlerin fraksiyonel değişimlerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen analizi sonuçlar, Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 3: HNTE fraksiyonel analiz sonuçları.

Boyut Aralığı (µm)	La İçerik (ppm)	Ce İçerik (ppm)	Pr İçerik (ppm)	Nd İçerik (ppm)	Sm İçerik (ppm)	Eu İçerik (ppm)	HNTE İçerik (ppm)	HNTE Dağılım (%)
-4000+2000	98,4	186,1	15,51	50,1	6,9	1,84	358,85	0,54
-2000+1000	117,2	217,9	16,72	54,6	7,42	2,24	416,08	0,88
-1000+500	141	245	21,36	73,8	9,81	2,83	493,8	3,80
-500+300	171,9	318,3	29,51	105,7	14,21	3,89	643,51	10,85
-300+212	207,3	379,1	37,77	129,4	18,56	4,7	776,83	9,32
-212+150	273,3	476	45,97	157,7	21,32	5,12	979,41	12,13
-150+106	282,7	485,2	48,9	169,7	23,46	5,57	1015,53	8,49
-106+75	300,9	506,9	48,57	168,1	23,25	5,31	1053,03	8,35
-75+53	288,6	495,3	46,43	153,9	20,95	4,8	1009,98	6,75
-53+38	251,6	419,4	40,03	136,3	19,06	4,25	870,64	4,87
-38	245	384,8	38,08	128	19,03	4,14	819,05	34,02
Toplam	232,45	392,55	37,93	129,67	18,31	4,33	815,25	100

Tablo 4. 4: ANTE fraksiyonel analiz sonuçları.

Boyut Aralığı (µm)	Y İçerik (ppm)	Gd İçerik (ppm)	Tb İçerik (ppm)	Dy İçerik (ppm)	Ho İçerik (ppm)	Er İçerik (ppm)	Tm İçerik (ppm)	Yb İçerik (ppm)	Lu İçerik (ppm)	ANTE İçerik (ppm)	ANTE Dağılım (%)
-4000+2000	15,6	4,84	0,58	2,98	0,59	1,72	0,25	1,59	0,24	28,39	0,52
-2000+1000	15,6	4,92	0,54	2,94	0,47	1,56	0,21	1,41	0,23	27,88	0,72
-1000+500	18,2	6,42	0,74	3,52	0,59	1,48	0,24	1,49	0,23	32,91	3,08
-500+300	22	9,42	1,01	4,8	0,79	2,06	0,32	1,88	0,28	42,56	8,73
-300+212	29,5	11,43	1,33	6,09	0,99	2,81	0,43	2,75	0,37	55,7	8,13
-212+150	33,9	13,57	1,48	7,14	1,24	3,32	0,47	3,2	0,48	64,8	9,76
-150+106	38,3	13,79	1,59	7,82	1,34	3,74	0,57	3,79	0,57	71,51	7,27
-106+75	40,8	14,13	1,61	7,92	1,38	3,99	0,59	4,12	0,62	75,16	7,25
-75+53	41,2	13,71	1,59	8,43	1,47	3,97	0,61	4,21	0,65	75,84	6,17
-53+38	43,3	11,69	1,45	7,58	1,46	4,4	0,67	4,32	0,68	75,55	5,14
-38	49,4	13,26	1,62	8,79	1,68	4,78	0,7	4,65	0,69	85,57	43,24
Toplam	37,13	11,95	1,39	7,11	1,28	3,58	0,53	3,51	0,52	67,02	100,00

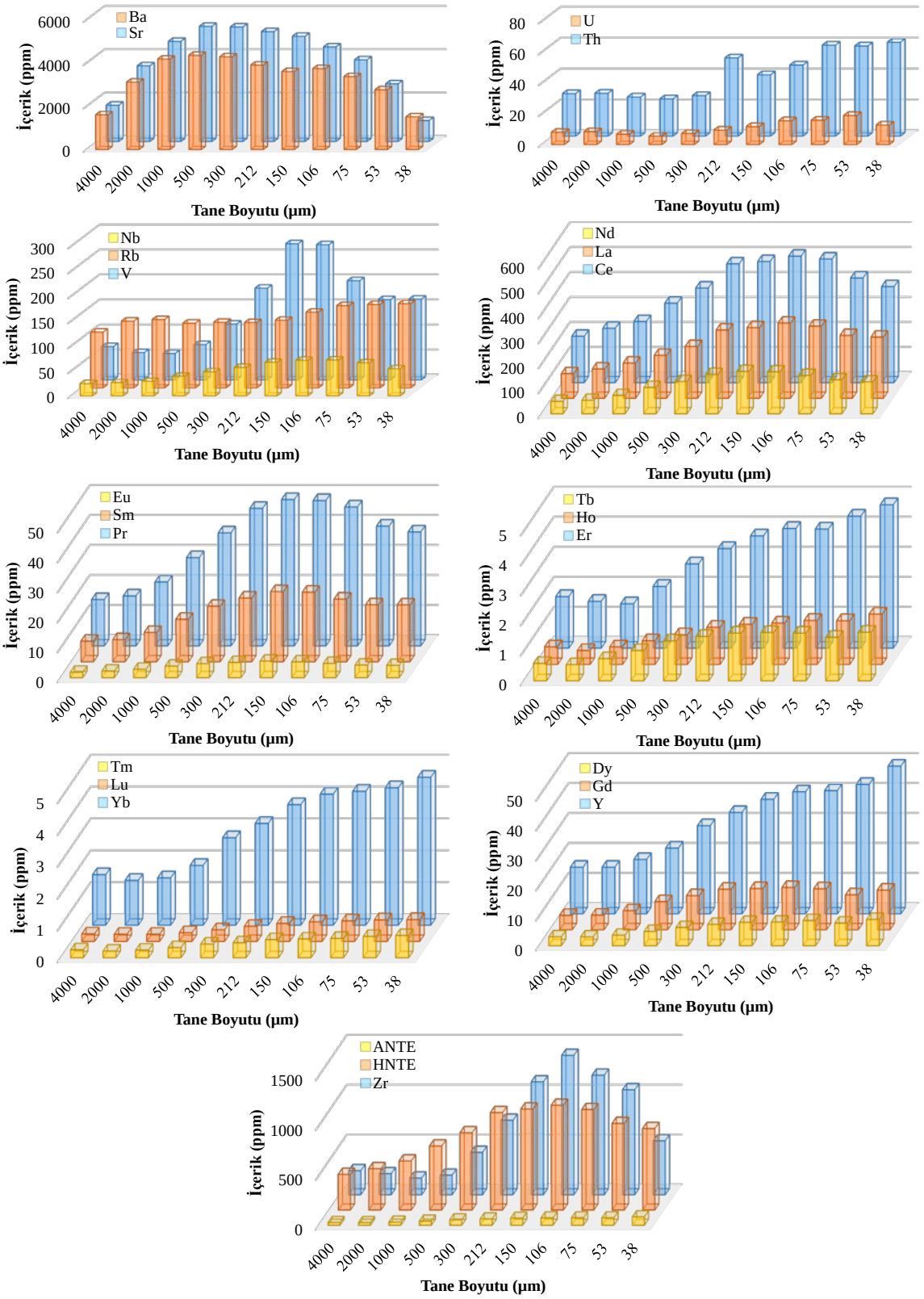
Tablo 4. 5: İz elementler fraksiyonel analiz sonuçları

Boyut Aralığı (µm)	Ba		Be		Co		Cs		Ga	
	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)
-4000+2000	1608	0,65	7	1,88	15	0,85	2,9	0,64	12,7	0,65
-2000+1000	3117	1,75	2	0,75	18	1,42	2,2	0,68	17	1,21
-1000+500	4179	8,58	11	15,03	17,3	4,99	2,4	2,70	19,9	5,17
-500+300	4353	19,58	4	11,98	17,3	10,93	2,7	6,65	21,9	12,48
-300+212	4283	13,70	1	2,13	19,9	8,94	2,1	3,68	23,2	9,40
-212+150	3902	12,89	4	8,80	21,5	9,97	2,8	5,06	25,3	10,59
-150+106	3605	8,04	4	5,94	26,7	8,36	3,5	4,27	26,5	7,49
-106+75	3743	7,92	7	9,86	28	8,32	5	5,79	25,4	6,81
-75+53	3370	6,01	4	4,75	26,8	6,71	6,1	5,96	23,4	5,29
-53+38	2761	4,12	2	1,99	22,2	4,65	7	5,72	23,3	4,40
-38	1512	16,76	5	36,89	22,4	34,86	9,7	58,85	26	36,50
Toplam	3055,81	100,00	4,59	100,00	21,76	100,00	5,58	100,00	24,12	100,00

Boyut Aralığı (µm)	Hf		Nb		Rb		Sn		Sr	
	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)
-4000+2000	5,2	0,48	24,7	0,57	111,9	0,92	2	0,40	1682,7	0,61
-2000+1000	4,8	0,62	26,7	0,86	133,9	1,54	1	0,28	3497,5	1,77
-1000+500	4,2	1,96	29,3	3,46	137,1	5,76	1	1,01	4625,7	8,53
-500+300	4,5	4,61	39,6	10,23	129,9	11,97	2	4,44	5319,8	21,49
-300+212	9,1	6,63	48,3	8,88	131,6	8,63	3	4,74	5291,2	15,21
-212+150	14,8	11,14	57,2	10,86	131,1	8,87	4	6,53	5075,2	15,06
-150+106	21,7	11,03	67,6	8,66	135,7	6,20	5	5,51	4861,2	9,74
-106+75	26,1	12,59	71,5	8,69	151,8	6,58	5	5,23	4369,6	8,31
-75+53	24,2	9,84	72	7,38	165,1	6,03	9	7,93	3774,7	6,05
-53+38	22,1	7,51	66,4	5,69	167,4	5,12	5	3,69	2664,2	3,57
-38	13,3	33,59	54,5	34,71	169	38,37	11	60,24	971,9	9,67
Toplam	13,41	100,00	53,18	100,00	149,16	100,00	6,18	100,00	3402,03	100,00

Boyut Aralığı (µm)	Ta		Th		U		V		W		Zr	
	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)	İçerik (ppm)	Dağılım (%)
-4000+2000	1,2	0,47	27,6	0,74	8	0,90	67	0,54	7,7	1,82	242,9	0,48
-2000+1000	1,5	0,83	27,8	1,05	8,4	1,33	55	0,62	8	2,65	212,6	0,58
-1000+500	1,9	3,83	25,4	3,49	6,8	3,91	53	2,16	5,6	6,75	168,8	1,69
-500+300	2,6	11,47	24,2	7,29	5,5	6,93	71	6,35	3,7	9,78	197,4	4,33
-300+212	2,7	8,48	26,3	5,64	7,2	6,46	112	7,13	3,2	6,02	426,8	6,65
-212+150	3,9	12,64	50,7	11,22	9,4	8,70	184	12,09	3,1	6,02	749,4	12,06
-150+106	4,1	8,97	39,8	5,94	11,7	7,31	273	12,12	3,9	5,11	1135,2	12,34
-106+75	4,4	9,14	46,1	6,53	15,5	9,19	271	11,41	4,1	5,10	1400,9	14,45
-75+53	4,5	7,88	59	7,05	15,8	7,90	199	7,07	5,4	5,66	1202,3	10,45
-53+38	4	5,86	58,5	5,85	18,9	7,91	161	4,78	4,8	4,21	1055,8	7,68
-38	2,8	30,44	60,9	45,20	12,7	39,45	162	35,73	7,2	46,89	542,5	29,30
Toplam	3,11	100,00	45,63	100,00	10,90	100,00	153,56	100,00	5,20	100,00	627,11	100,00

Numunede bulunan belli başlı elementlerin elek fraksiyonlarına göre değişim grafikleri Şekil 4. 3'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 3: Elementlerin elek fraksiyonlarına göre değişim grafikleri.

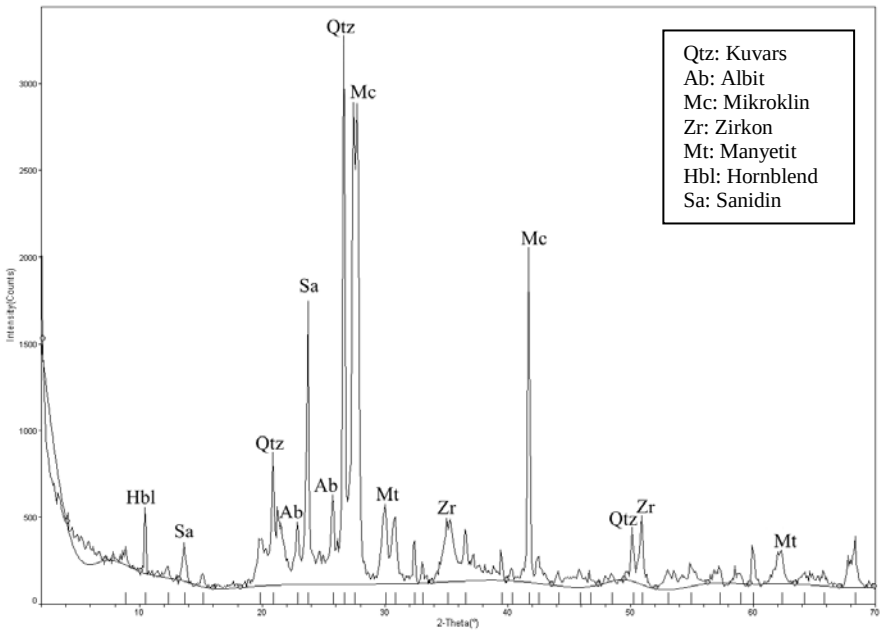
Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek HNTE tenörüne sahip tane boyutun 1053,03 ppm ile -106+75 µm olduğu ve bu elementlerin ise dağılım açısından %34,02'sinin ise

-38 µm tane boyut fraksiyonunda bulunduğu görülmektedir. ANTE'lerin tane boyut fraksiyonlarındaki tenörleri ve dağılımlar incelendiğinde ise 85,57 ppm tenör ve %43,24 dağılım ile -38 µm tane boyut fraksiyonunda yoğunlaştıkları söylenebilmektedir. Bu sonuçlar ve ayrıca Şekil 4. 3'de verilmiş olan HNTE/ANTE değişim grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, HNTE ve ANTE'lerin tane boyut fraksiyonlarındaki dağılımlarında gözlenen trendlerin birbirlerinden farklı olmalarına da bağlı olarak numunede hafif ve ağır nadir toprak elementleri taşıyıcı minerallerin farklı mineraller olduğu söylenebilir. NTE'ler haricinde dağılımları incelenen elementlerden Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Th, U, V, W ve Zr'nin -500+300 µm ve daha ince tane boyut fraksiyonlarında yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ba ve Sr elementleri ise hem tenör hem de dağılım açısından en yüksek oranda -500+300 µm tane boyut fraksiyonunda bulunmaktadır.

4.1.3. Mineralojik Analizler ve İncelemeler

4.1.3.1. XRD Analizi Sonuçları

Tüvenan numunenin XRD grafiği Şekil 4. 4'te verilmiştir.

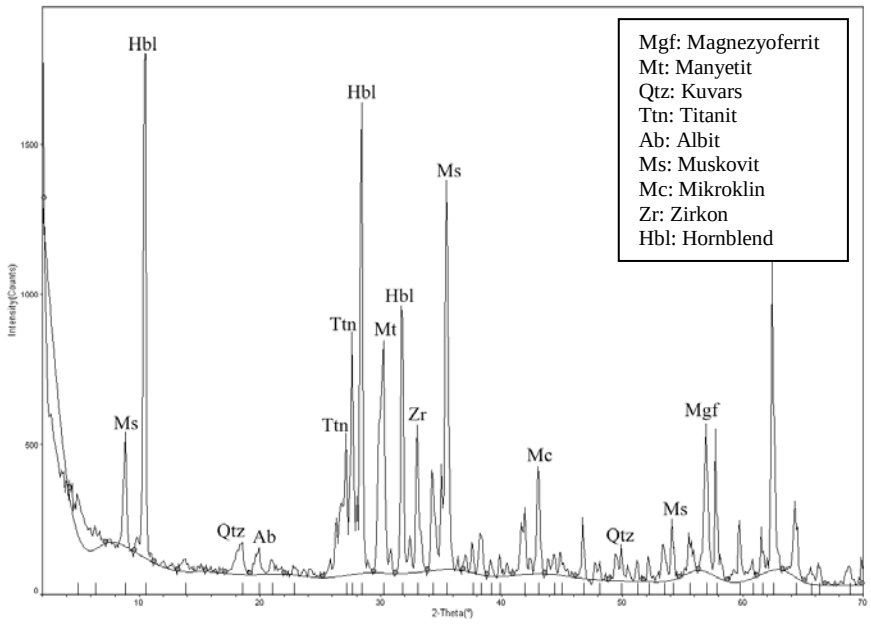


Şekil 4. 4: Tüvenan numunenin XRD grafiği.

Şekil 4. 4'den de görülebileceği üzere tüvenan numunede bulunan baskın mineral fazları; kuvars (SiO_2), albit ($NaAlSi_3O_8$), mikroklin ($KAlOSi_3O_8$), zirkon ($Zr(SiO_4)$), manyetit (Fe_3O_4),

hornblend ($(Ca,Na)_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}$ $(OH)_2$) ve sanidin ($KNaAlSi_3O_8$) olarak belirlenmiştir.

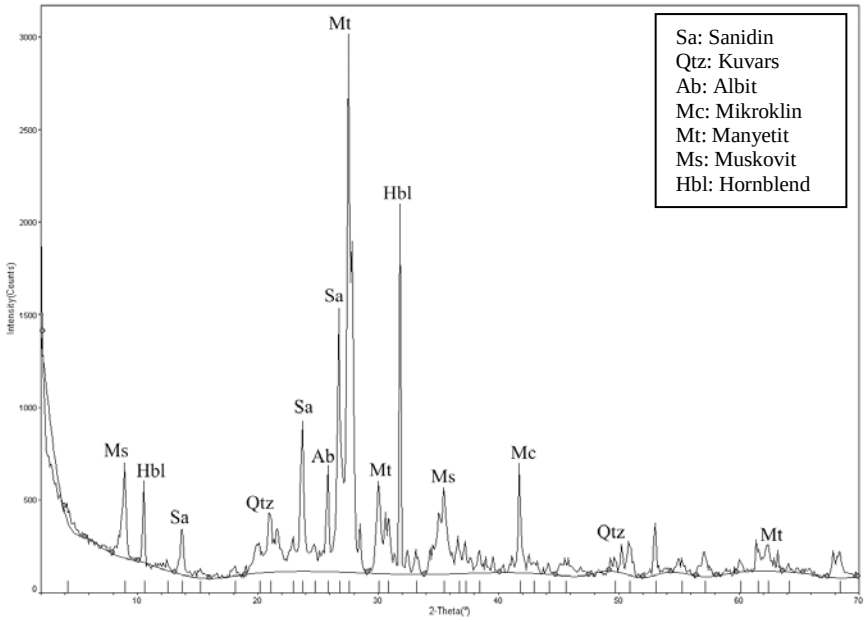
Yüzdürme batırma deneyi sonucu elde edilen ağır mineral ürününün XRD grafiği Şekil 4. 5'te verilmiştir.



Şekil 4. 5: Ağır mineral ürününün XRD grafiği.

Şekil 4. 5'ten de görülebileceği üzere ağır mineral ürününde bulunan baskın mineral fazları; magnezyoferrit ($MgFe_2O_4$), manyetit (Fe_3O_4), kuvars (SiO_2), titanit ($CaTiSiO_5$), albit ($NaAlSi_3O_8$), muskovit $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, mikroklin ($KAlOSi_3O_8$), zirkon ($Zr(SiO_4)$) ve hornblend ($(Ca,Na)_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}$ $(OH)_2$) olarak belirlenmiştir. Ağır mineral ürününün XRD sonuçları tüvenan numune XRD sonuçları ile kıyaslandığında ise tüvenan numunede baskın olarak gözlenen kuvars ve çeşitli feldspat minerallerine ait piklerin şiddetinin ağır mineral ürünü içerisinde azaldığı, bununla birlikte tüvenan numune içerisinde düşük oranlarda bulunmaları nedeniyle piklerine rastlanamayan magnezyoferrit, titanit, muskovit ve hornblend minerallerinin yüksek şiddette pikler verdiği görülmektedir. Bununla beraber yüzdürme-batırma deney sonuçlarında da verildiği üzere ağır mineral ürününün NTE içeriğindeki önemli bir artış olmakla birlikte, numunedeki NTE taşıyan minerallerin konsantrasyonunun ağır mineral ürünününde de XRD tespit sınırlarının (~%2) altında kaldığı görülmüştür.

Manyetik ayırma deneyi sonucu elde edilen manyetik ürününün XRD grafiği Şekil 4. 6'da verilmiştir.



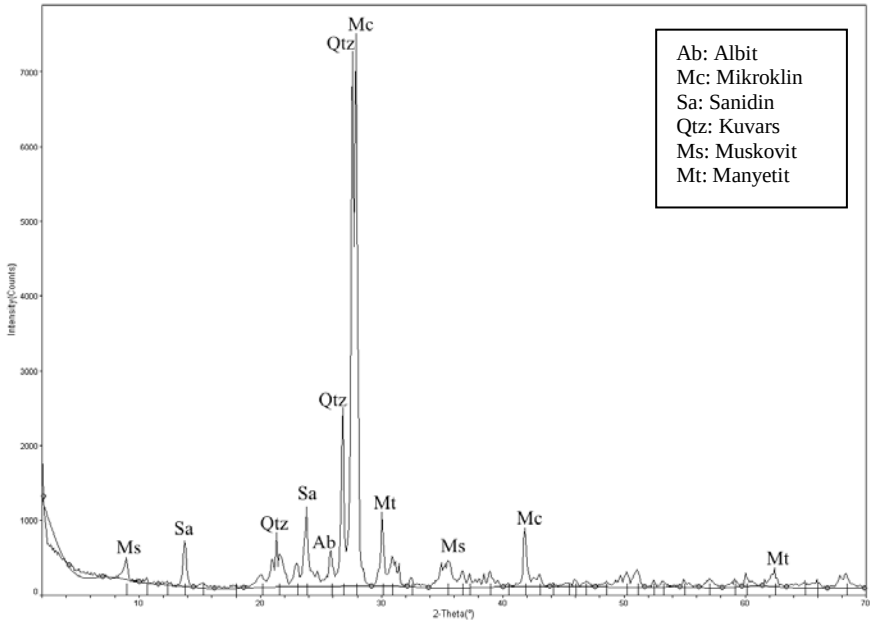
Şekil 4. 6: Manyetik ürünün XRD grafiği.

Şekil 4. 6'dan da görülebileceği üzere manyetik üründe bulunan baskın mineral fazları; sanidin ($KNaAlSi_3O_8$), kuvars (SiO_2), albit ($NaAlSi_3O_8$), mikroklin ($KAlOSi_3O_8$), manyetit (Fe_3O_4), muskovit ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) ve hornblend ($((Ca,Na)_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$) olarak belirlenmiştir. Manyetik ürünün XRD sonuçları tüvenan numunenin XRD sonuçları ile kıyaslandığında ise tüvenan numunede baskın olarak gözlenen kuvars ve çeşitli feldspat minerallerine ait piklerin şiddetinin yine ağır mineral ürününe benzer şekilde azaldığı görülmüştür. Bununla beraber düşük manyetik özelliğe sahip mineraller olan feldspat minerallerinin manyetik fraksiyonda yer alma nedenini ise petrografik analizlerde de ortaya konulmuş olan bir bulgu olan numunedeki özellikle alkali feldspat minerallerinin kısmi olarak bozuşması sonucu klivaj düzlemleri ve bazı mineral eksenleri boyunca gelişen killeşme ve limonitleşme, buna bağlı olarak da dış yüzeylerinde ve bünyelerinde yer yer demirce zengin fazların bulunması ile açıklanabilmektedir.

Manyetitin ise manyetik fraksiyonda hem tüvenan hem de ağır numuneye göre daha yüksek şiddette pikler verdiği görülmektedir. NTE taşıyan minerallerin konsantrasyonunun manyetik ürün fraksiyonunda da XRD tespit sınırının altında olması nedeniyle NTE spesifik mineral

pikleri görülememiştir. Ayrıca HNTE ve ANTE yoğunlaşmalarının olduğu boyut fraksiyonları üzerinde de XRD analizleri yapılmıştır.

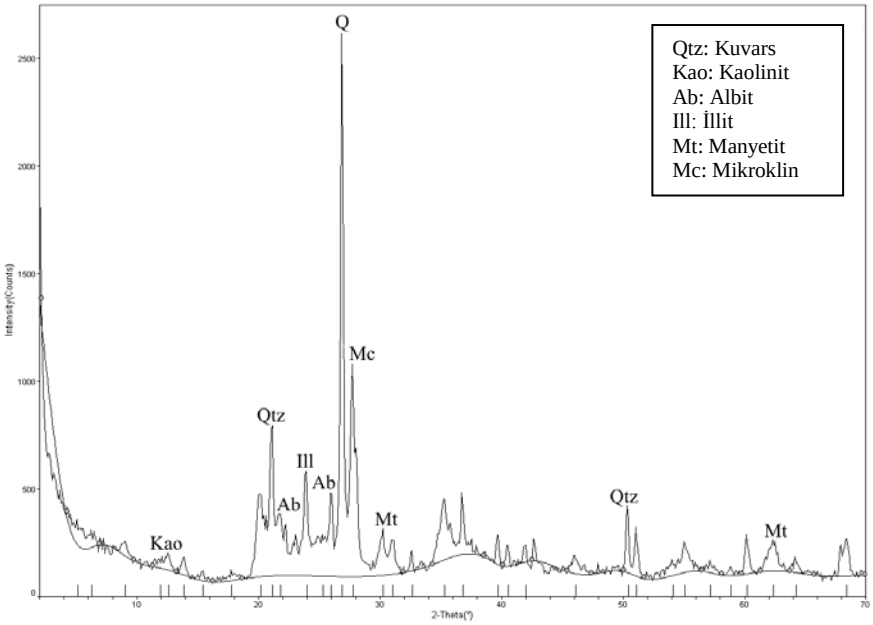
En yüksek HNTE içeriğine sahip olan -106+75 µm tane boyut fraksiyonunun XRD grafiği Şekil 4. 7'de verilmiştir.



Şekil 4. 7: -106+75 µm tane boyut fraksiyonunun XRD grafiği.

Şekil 4. 7'den da görülebileceği üzere -106+75 µm tane boyut fraksiyonunda bulunan baskın mineral fazları; albit ($Na(Si_3Al)O_8$), mikroklin ($KAlOSi_3O_8$), sanidin ($KNaAlSi_3O_8$), kuvars (SiO_2), muskovit ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) ve manyetit ($Fe_3O_4$) olarak belirlenmiştir. Bu açıdan -106+75 µm tane boyut fraksiyonun mineral pik şiddetlerindeki farklılık haricinde tüvenan numune ile büyük ölçüde benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu durum optik mikroskop incelemelerinde de ortaya konulmuş olan numuneyi oluşturan minerallerin belirli bir boyut fraksiyonunda yoğunlaşmadığı ve nispeten homojen bir dağılım gösterdiği bulgusunu desteklemektedir.

-38 µm tane boyut fraksiyonunun XRD kırınım deseni Şekil 4. 8'de verilmiştir.

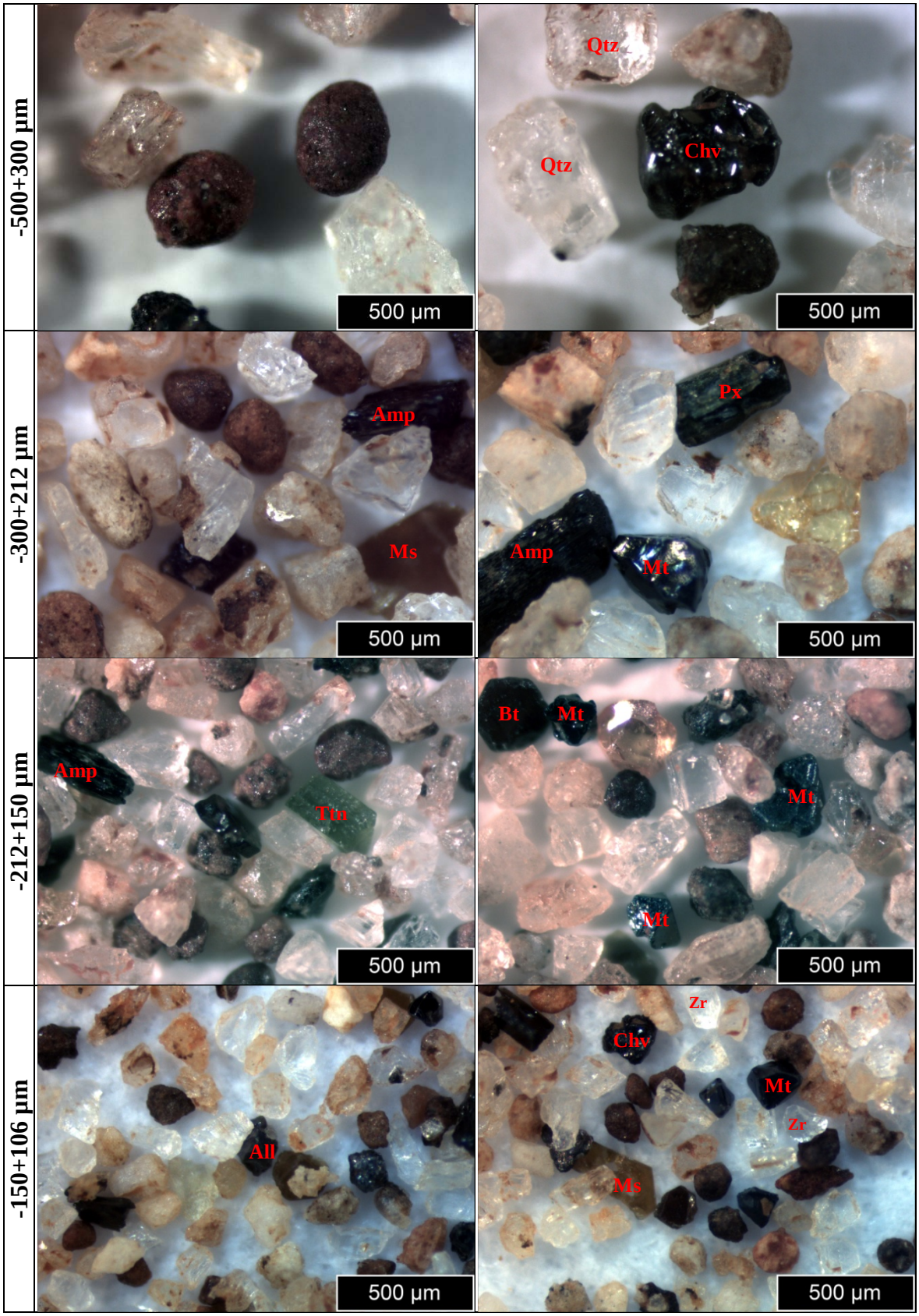


Şekil 4. 8: -38 µm tane boyut fraksiyonunun XRD grafiği.

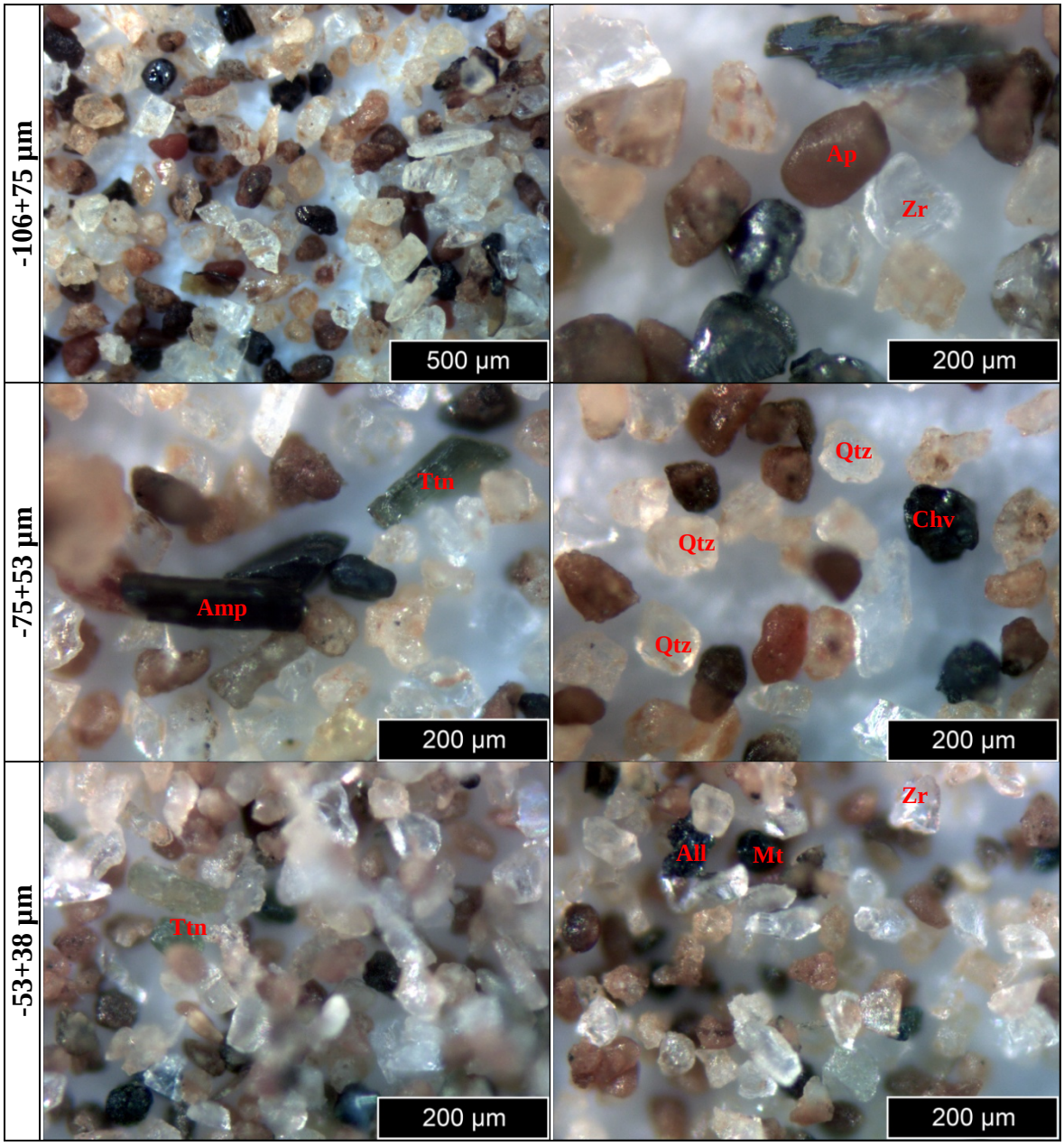
Şekil 4. 8'den de görülebileceği üzere -38 µm tane boyut fraksiyonunda bulunan baskın mineral fazları; kuvars (SiO_2), kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), albit ($NaAlSi_3O_8$), illit ($K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2$) manyetit ($Fe_3O_4$) ve mikroklin ($KAlOSi_3O_8$) olarak belirlenmiştir. Bu açıdan -38 µm tane boyut fraksiyonun mineral pik şiddetlerindeki değişim haricinde tüvenan numune ile büyük ölçüde benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bununla beraber -38 µm tane boyut fraksiyonunda diğer fraksiyonlardan farklı olarak kaolinit ve illit olmak üzere iki farklı kil mineraline ait piklere de rastlanmıştır. Bu sonuç ilgili fraksiyon üzerinde gerçekleştirilen deneyler sırasındaki yüksek şişme kapasitesi ve süspansiyonda uzun süre askıda kalma gibi fiziksel gözlemleri de desteklemektedir. Sonuç olarak -106+75 µm ve -38 µm tane boyut fraksiyonları XRD grafiklerinin esasen tüvenan numune XRD grafiğini alt kümeleri olacak şekilde desteklediği belirlenmiştir.

4.1.3.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

Tane boyut fraksiyonlarının mikroskop fotoğrafları Şekil 4. 9'da gösterilmektedir.



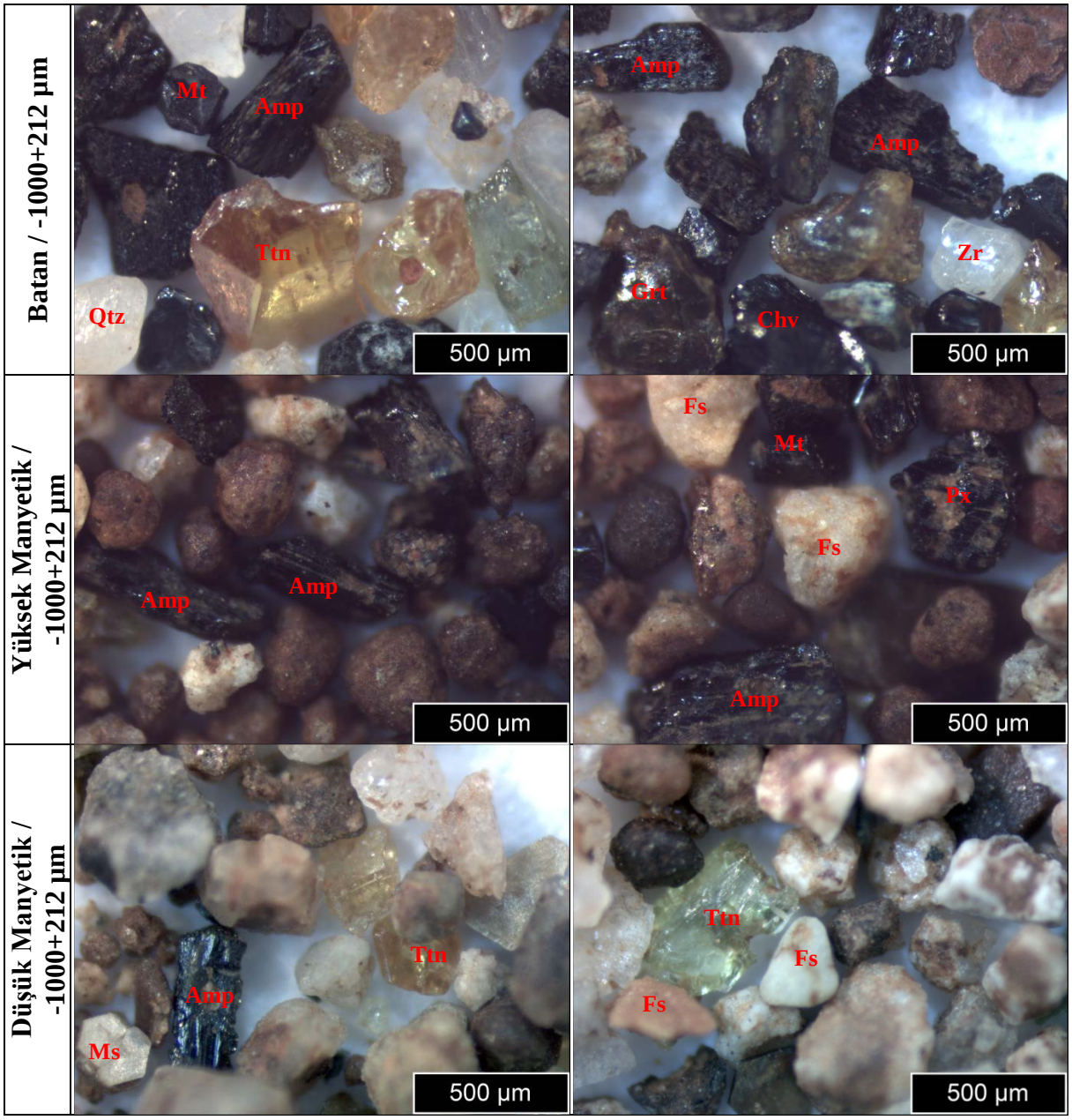
Şekil 4. 9: Tane boyut fraksiyonlarının optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet).



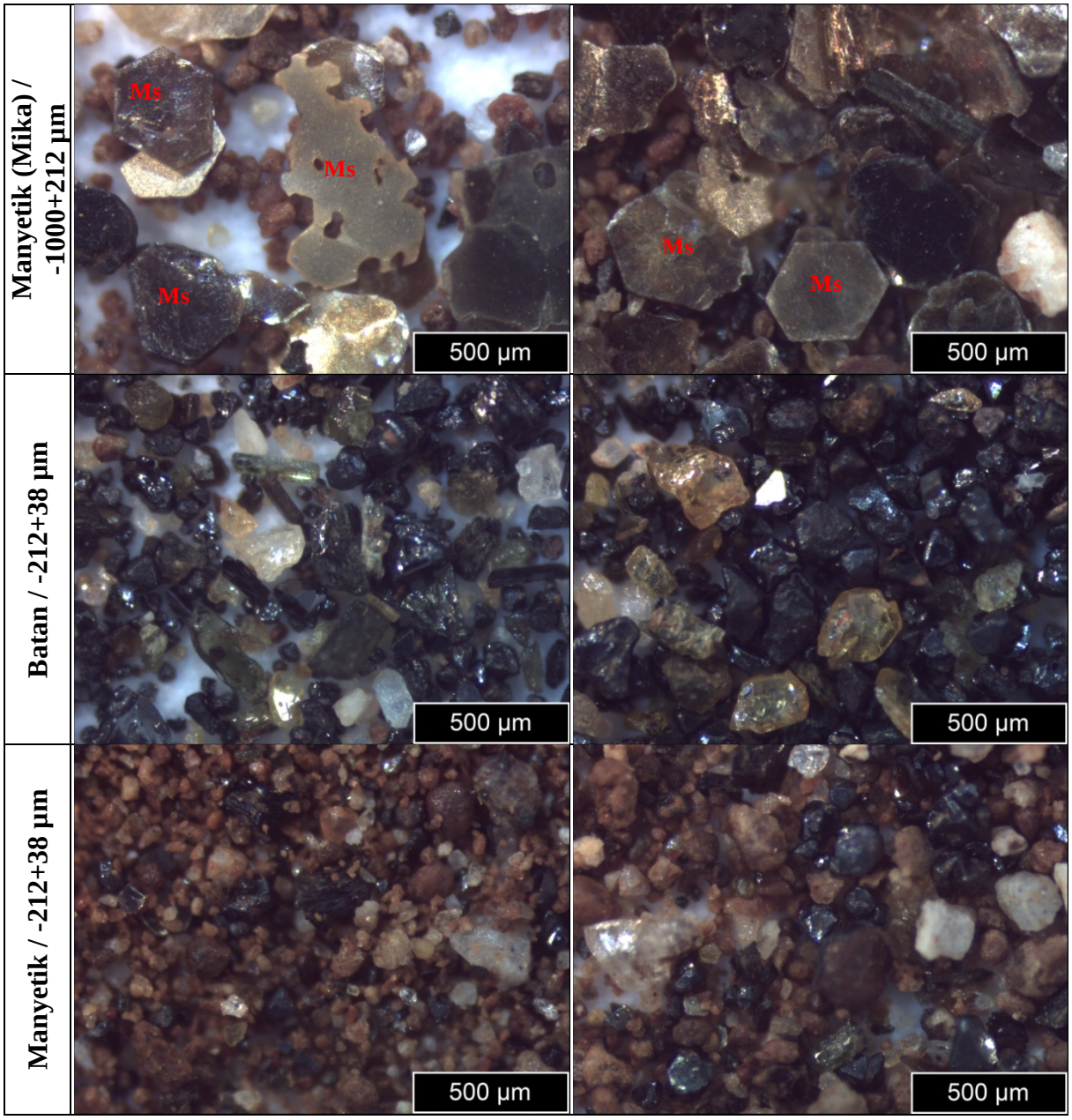
Şekil 4. 9: Tane boyut fraksiyonlarının optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet).

Tane boyut fraksiyonlarının mikroskop fotoğraflarında görülebileceği gibi numuneyi oluşturan mineraller belirli bir boyut fraksiyonunda yoğunlaşmamaktadır ve nispeten homojen bir dağılım söz konusudur. -500+106 µm tane boyut aralığına kadar kısmen bağlı tanelere rastlamakta, -106+75 µm tane boyut aralığından itibaren ise bağlı tane oranı azalmaktadır. Özellikle -500+212 µm tane boyut aralığında gözlenen ve manyetik ayırma deneyinden elde edilen ürünlerde baskın fazı oluşturması ile yüksek manyetik duyarlılığa sahip olduğu tespit edilen küresel bağlı taneler ince boyutlarda çok daha az oranlarda gözlenmektedir.

Ağır ve manyetik ürünlerin mikroskop fotoğrafları Şekil 4. 10'da gösterilmektedir.



Şekil 4. 10: Ağır mineral ve manyetik ürünlerin optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet).



Şekil 4. 10: Ağır mineral ve manyetik ürünlerin optik mikroskop fotoğrafları (Ap: apatit, All: allanit, Qtz: kuvars, Chv: çevkinit, Px: piroksen, Amp: amfibol, Mt: manyetit, Ttn: sfen, Zr: zirkon, Ms: muskovit, Bt: biyotit, Fs: feldspat grubu, Grt: garnet).

Gerek -1000+212 µm gerekse -212+38 µm fraksiyonları batan ürünlerinde, tüm boyutlarda gözlenen manyetit, amfibol, piroksen gibi mafik ve saydam mineral fazlarının baskın olarak bulunduğu gözlenmiştir. -1000+212 µm yüksek manyetik ürününün büyük çoğunluğunu manyetit, amfibol, piroksen mineralleri ve küresel bağlı taneler oluşturmaktadır. -1000+212 µm düşük manyetik ürününde ise yine bir miktar bağlı taneler göze çarpmakla birlikte bağlı tanelerdeki, çoğluğu çeşitli feldspat minerallerinden oluşan non-manyetik mineral oranının artış gösterdiği izlenmiştir. -1000+212 µm baskın olarak gözlenen titanit saydam mineral fazlarının

düşük manyetik duyarlılığa sahip olduğu ve düşük manyetik üründe yoğunlaştığı görülmektedir. -1000+212 µm tane boyut fraksiyonunun her iki manyetik ürününde de mika minerallerinin varlığına rastlanmış ve mikaların bir bölümünün alterasyon sonucu öz şekillerini kaybettikleri görülmüştür. -212+38 µm manyetik ürünününde de -1000+212 µm manyetik ürünlerine benzer bir kompozisyona sahip olduğu gözlenmiştir.

4.1.3.3. Deskriptif Petrografik Analiz Sonuçları

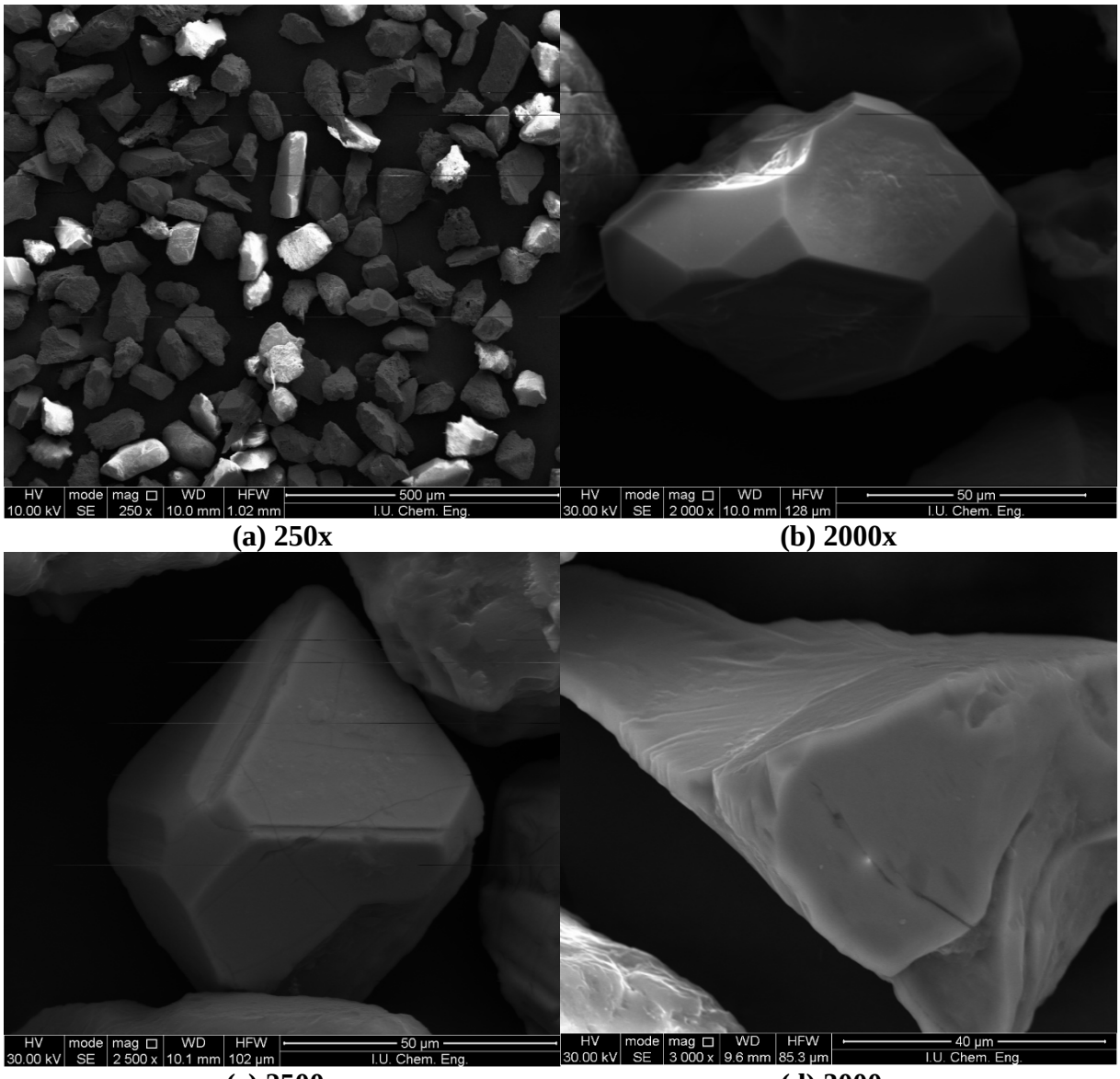
Farklı fraksiyonlar üzerinde gerçekleştirilen deskriptif petrografik analiz sonuçları Tablo 4. 6'da verilmiştir.

Tablo 4. 6: Deskriptif petrografik analiz sonuçları.

Numune	Gözlenen Fazlar	Açıklamalar
Para-manyetik Ağır Mineral Fraksiyonu (-1000+212 µm)	• Biyotit • Amfibol • Piroksen • Muskovit • Alkali Feldspat[1] • Olivin • Titanit[2]	1: Feldspatların dış yüzeylerinde demirce zengin opak fazlar da gözlenmiştir. 2: Titanit fraksiyonda diğer fazlara oranla bol miktarda ve farklı renklerde gözlenmiştir. Fazda yer yer manyetit ve bazı mineraller içerisinde pirit varlığına da rastlanmıştır.
Ferro-manyetik Ağır Mineral Fraksiyonu (-1000+212 µm)	• Amfibol[1] • Piroksen[1] • Biyotit • Feldspat[2]	1: Fazdaki amfibol/piroksen oranının yaklaşık 2 civarında olduğu görülmüştür. 2: Feldspatlar içerisinde demirce zengin opak fazlar gözlenmiştir.
Diamanyetik Ağır Mineral Fraksiyonu (-1000+212 µm)	• Amfibol • Alkali Feldspat • Kuvars • Piroksen	Fazda bulunan minerallerin kenarlarında, kontakt noktalarında ve bünyelerinde kalıntı miktarda opak mineral varlığına rastlanmıştır.
Ağır Mineral Fraksiyonu (-212+38 µm)	• Manyetit[1] • Hematit[1] • Amfibol • Piroksen • Epidot[2] • Sfen	1: Manyetit ve hematit birlikte bağlı olarak gözlenmiştir. 2: Epidot varlığı çok düşük oranda gözlenmiştir. Fazdaki opak mineral oranı yaklaşık %25 olarak gözlemlenmiştir.
Tüvenan Numune Elek Fraksiyonu (-106+38 µm)	• Piroksen • Amfibol • Plajiyoklaz • Kuvars	Fazda opak mineraller ve volkanik kayaç matriksine sahip kirli peletimsi oluşumlar da gözlemlenmiştir.

4.1.3.4. SEM Sonuçları

-106+75 µm tane boyut fraksiyonun SEM altındaki genel görüntüsü ve NTE taşıyan fazların görüntüleri farklı büyütmeler halinde Şekil 4. 11'de verilmiştir.

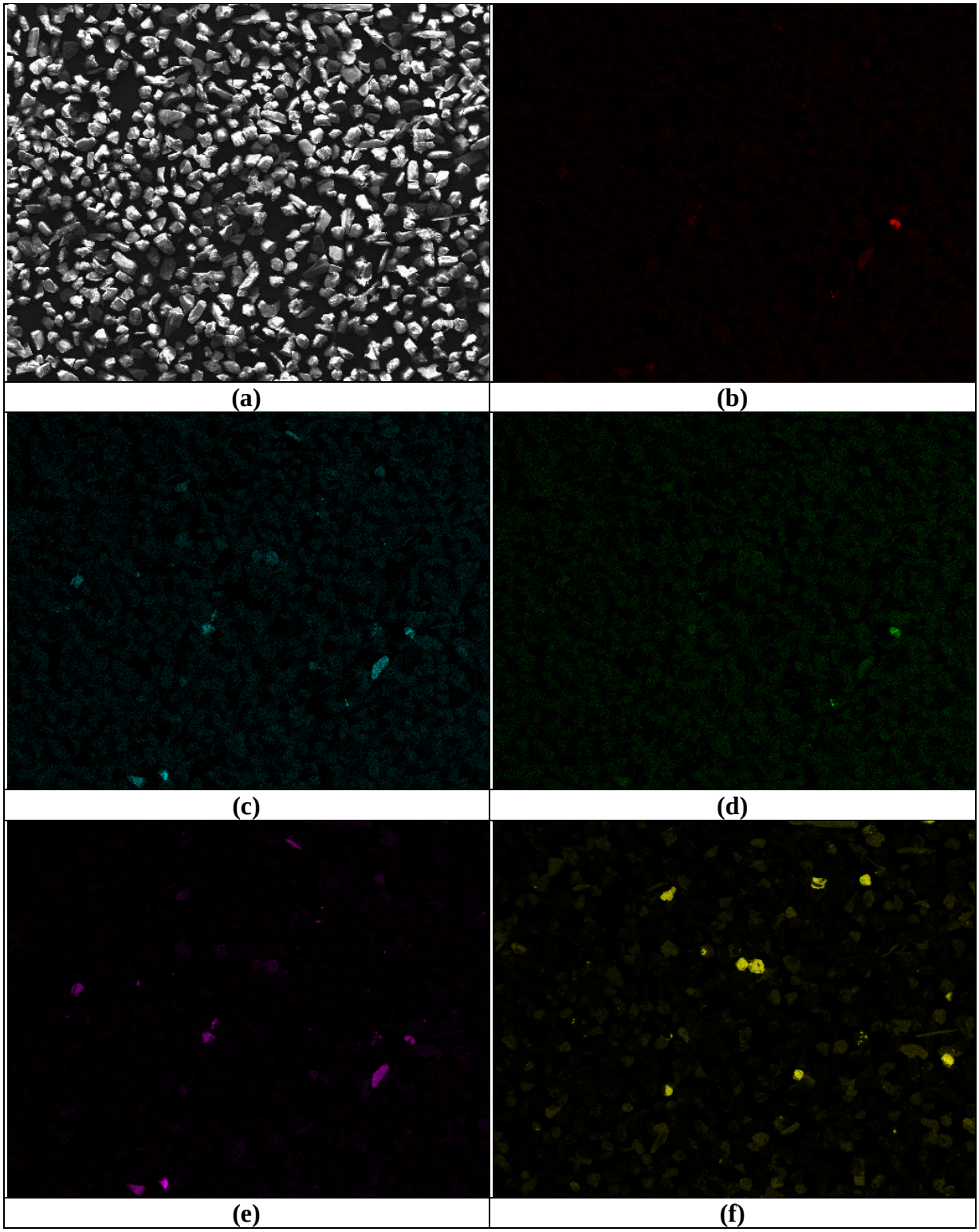


(a) 250x **(b) 2000x**

(c) 2500x **(d) 3000x**

Şekil 4. 11: SEM genel görünüm (a), NTE Faz 1 (b), NTE Faz 2 (c), NTE Faz 3 (d).

-106+75 µm tane boyut fraksiyonun yüksek HNTE içeriğine bağlı olarak yapılan EDX kontrollerinde Şekil 4. 11'de örnekleri görülen yüksek Ce, La, Nd ve Ti piklerine sahip NTE fazları belirlenmiştir. Bu nedenle ilgili fraksiyon üzerinde 100x büyütme oranında Ce, Nd, La ve Ti elementlerinin haritalaması yapılmıştır. Haritalama sonucu elde edilen yoğunluk görüntüleri Şekil 4. 12'de verilmiştir.



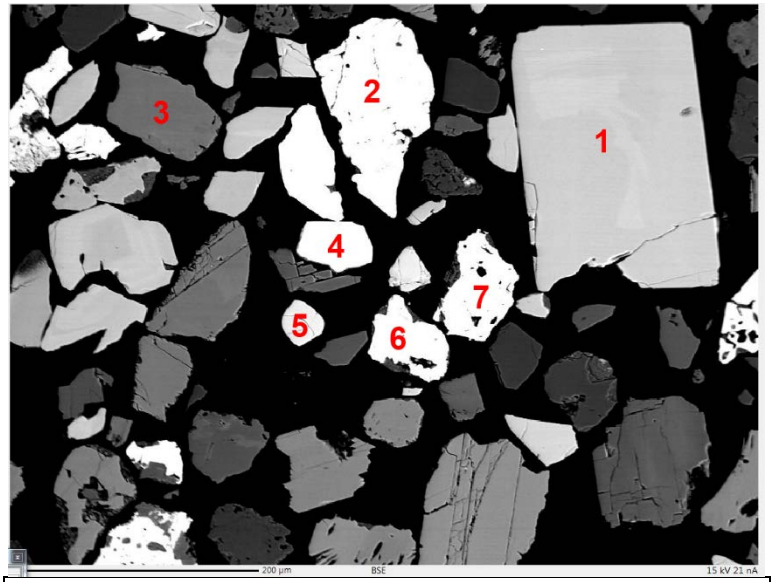
Şekil 4. 12: SEM-EDX elementel haritalamada genel görünüm (a) ve Ce (b), La (c), Nd (d), Ti (e) ve Fe (f) dağılımları.

Şekil 4. 12'den da görülebileceği üzere haritalanan tüm elementler belirli fazlarda yoğunlaşma göstermektedirler. Özellikle Ce, Nd, La ve Ti elementlerinin yoğunlaştığı fazlar farklı derecelerde olmakla beraber birbirleri ile örtüşmektedirler. Numunede yoğun olarak bulunan

Fe'in dağılımı ise yine belirli bölgelerde yüksek yoğunluk göstermekle birlikte, NTE'lerin dağılımı ile paralellik göstermemektedir. Tüm bu bulgular ise numunede Ti-NTE içerikli mineral veya mineraller olduğuna işaret etmektedir.

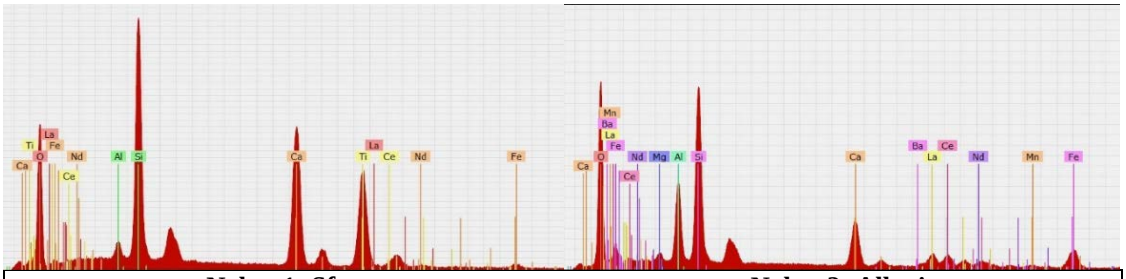
4.1.3.5. EPMA Sonuçları

-212+38 µm tane boyutlu ağır fraksiyonun elekron mikroprop ile analiz edilen kesit görüntüleri ve bu kesit görüntülerindeki noktaların EDS verileri ile muhtemel mineral sınıflandırmaları sırasıyla Kesit I için Şekil 4. 13 ve Şekil 4. 14'te, Kesit II için Şekil 4. 15 ve Şekil 4. 17'de, Kesit III için Şekil 4. 16'da ve yine Şekil 4. 17'de verilmiştir.



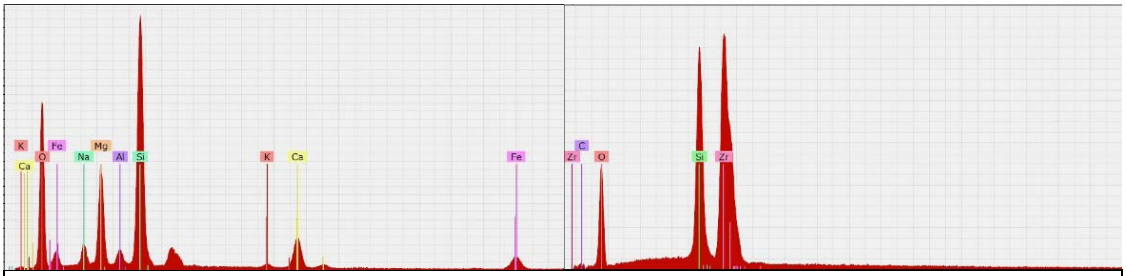
1: Sfen	**2: Allanit**
3: Amfibol/Piroksen	**4: Zirkon**
5: Kromit	**6: Manyetit**
7: İlmenit	

Şekil 4. 13: -212+38 µm ağır fraksiyonun EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I).

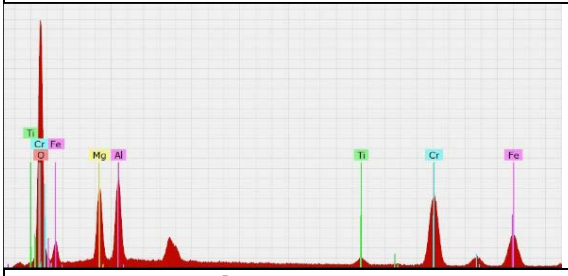


Nokta 1: Sfen	**Nokta 2: Allanit**

Şekil 4. 14: -212+38 µm ağır fraksiyon EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).



Nokta 3: Amfibol/Piroksen | **Nokta 4: Zirkon**



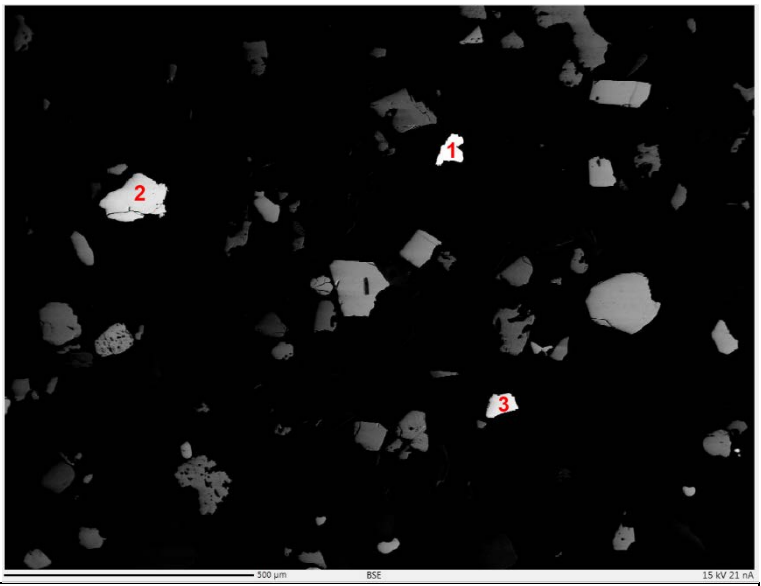
Spektrum Alınmamıştır

Nokta 5: Kromit | **Nokta 6: Manyetit**

Spektrum Alınmamıştır

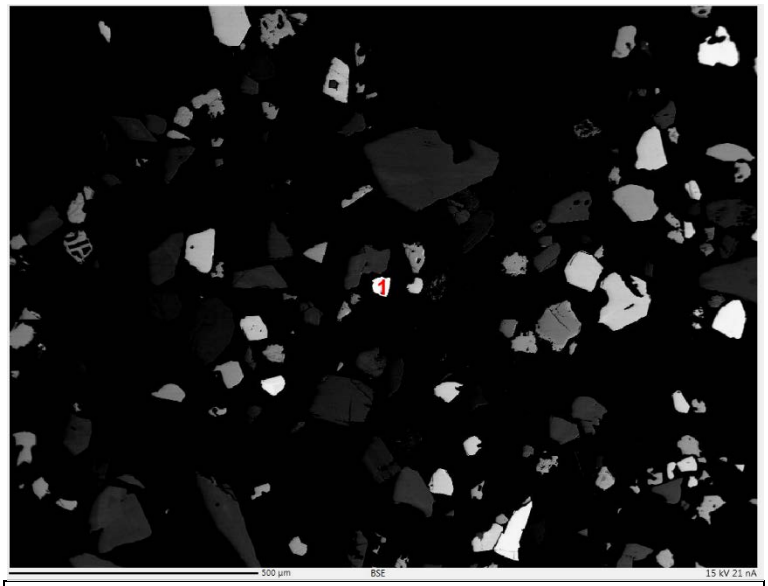
Nokta 7: İlmenit

Şekil 4. 14: -212+38 µm ağır fraksiyon EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).



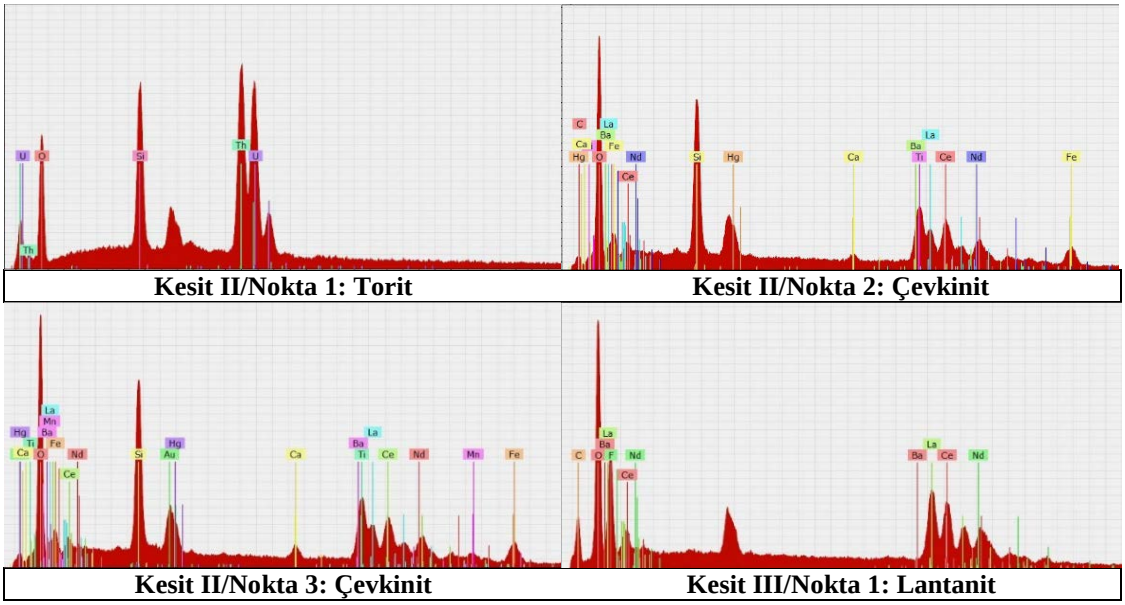
1: Torit | **2: Çevkinit**
3: Çevkinit

Şekil 4. 15: -212+38 µm ağır fraksiyon EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II).



1: Lantanit

Şekil 4. 16: -212+38 µm ağır fraksiyon EPMA-BSE görüntüsü (Kesit III).

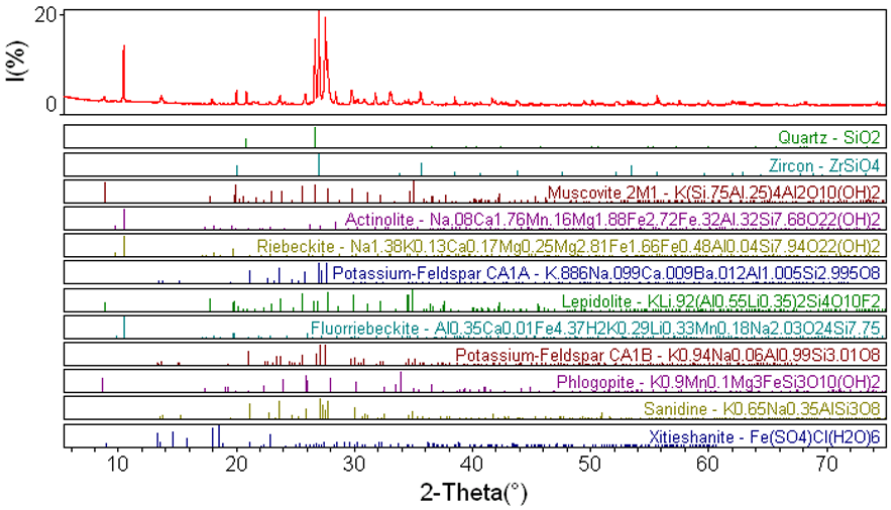


Kesit II/Nokta 1: Torit | **Kesit II/Nokta 2: Çevkinit**

Kesit II/Nokta 3: Çevkinit | **Kesit III/Nokta 1: Lantanit**

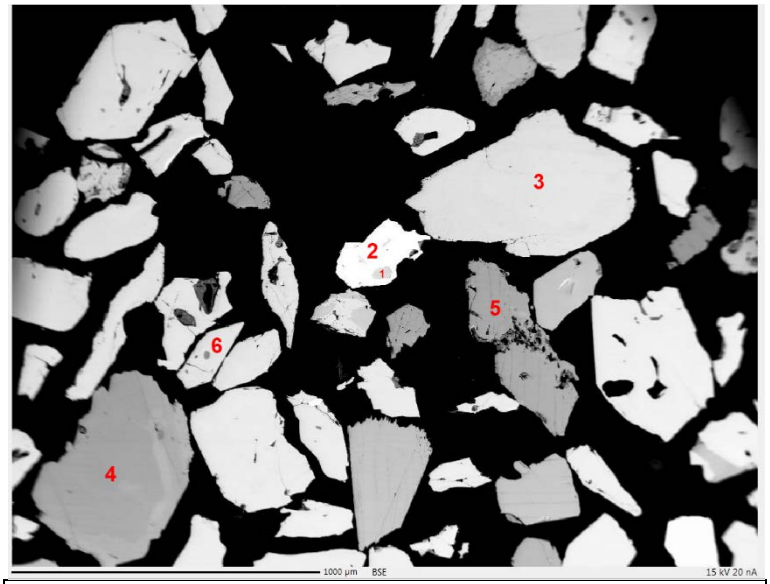
Şekil 4. 17: -212+38 µm ağır fraksiyon EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II ve Kesit III).

-212+38 µm tane boyutlu ağır mineral fraksiyonuna ait XRD grafiği Şekil 4. 18'de verilmiştir.



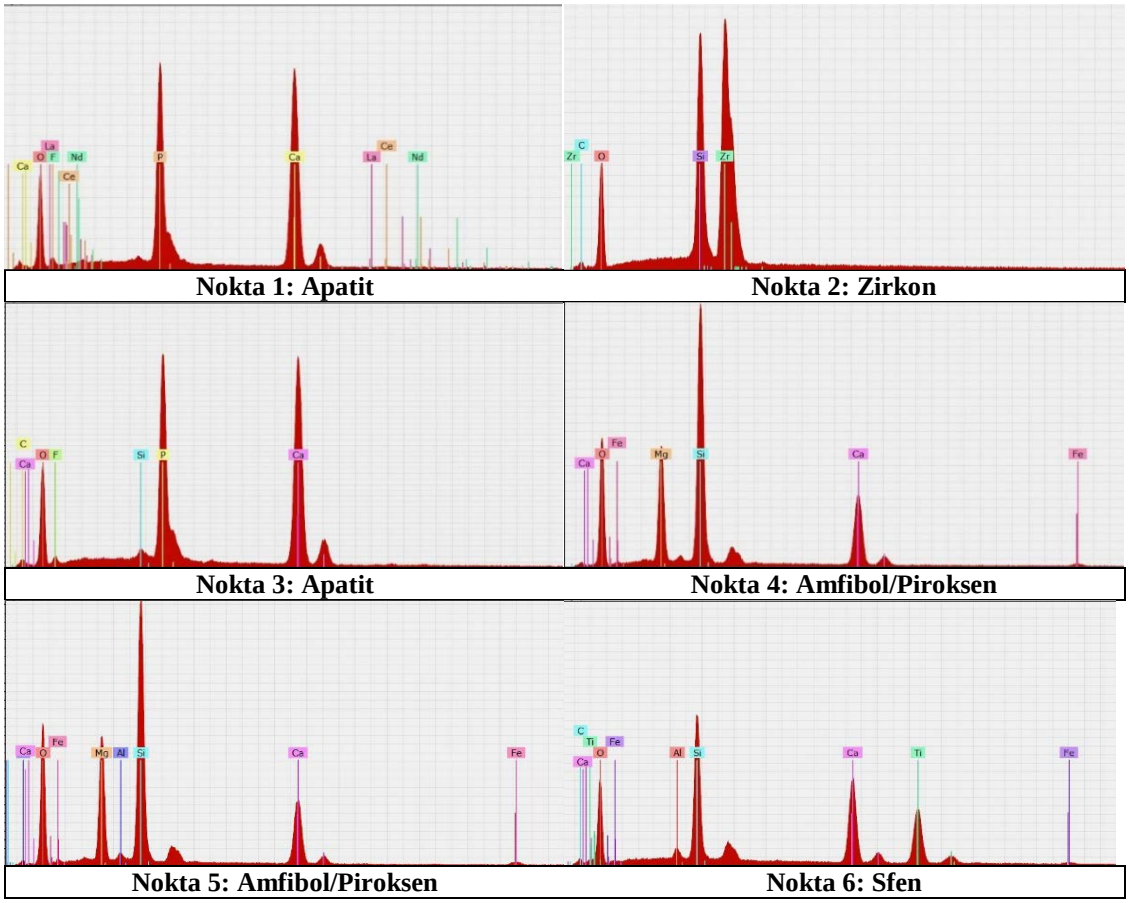
Şekil 4. 18: -212+38 µm tane boyutlu ağır mineral fraksiyonuna ait XRD grafiği.

-1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 2 fraksiyonunun elekron mikroprob ile analiz edilen kesit görüntüleri ve bu kesit görüntülerindeki noktaların EDS verileri ile muhtemel mineral sınıflandırmaları sırasıyla Kesit I için Şekil 4. 19 ve Şekil 4. 20'de Kesit II için Şekil 4. 21 ve Şekil 4. 23'te ve Kesit III için Şekil 4. 22'de ve Şekil 4. 23'te verilmiştir.



1: Apatit	**2: Zirkon**
3: Apatit	**4: Amfibol/Piroksen**
5: Amfibol/Piroksen	**6: Sfen**

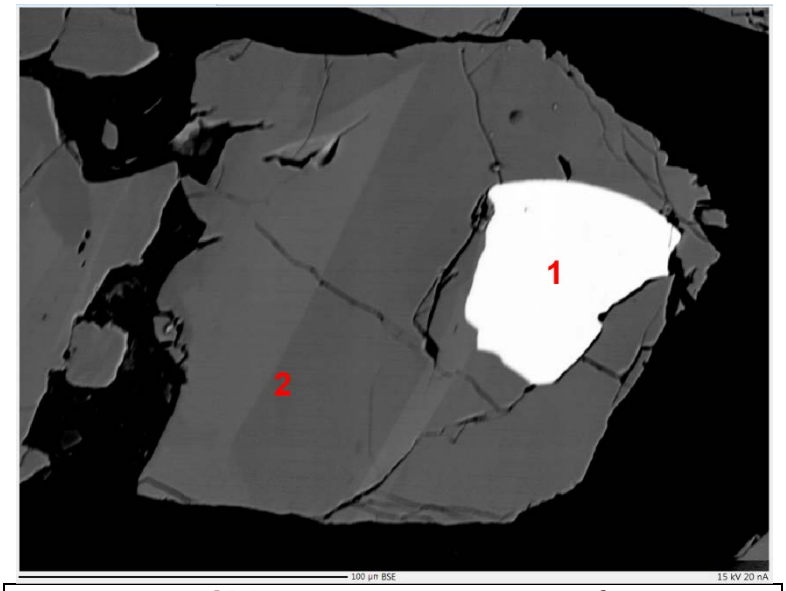
Şekil 4. 19: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I).



Şekil 4. 20: Paramanyetik 2 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).



Şekil 4. 21: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II).



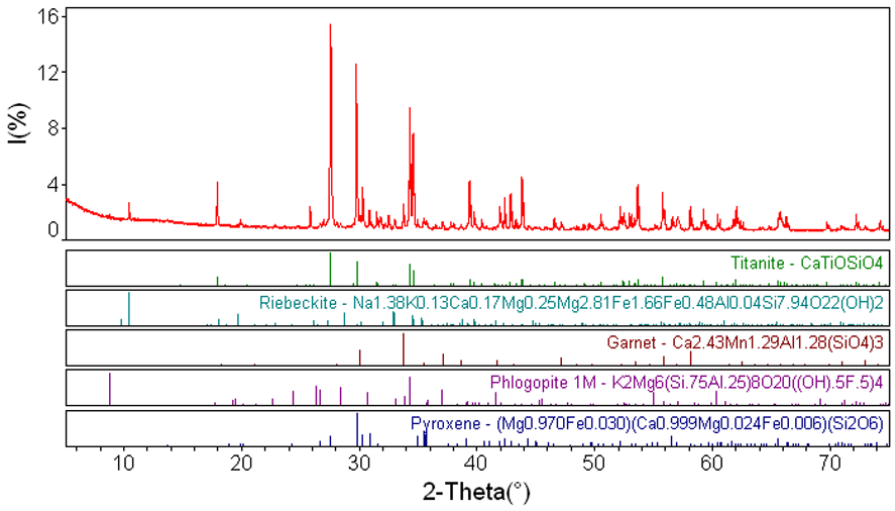
1: Çevkinit	2: Sfen

Şekil 4. 22: Paramanyetik 2 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit III).

Spektrum Alınmamıştır	Spektrum Alınmamıştır
Kesit II/Nokta 1: Zirkon	**Kesit II/Nokta 2: Zirkon**
Kesit II/Nokta 3: Lantanit	**Kesit III/Nokta 1: Çevkinit**
Kesit III/Nokta 2: Sfen	

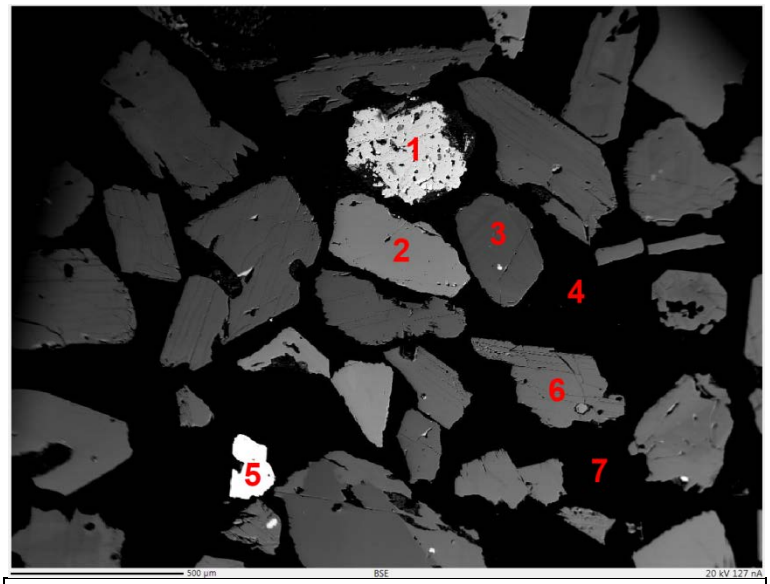
Şekil 4. 23: Paramanyetik 2 fraksiyonu EDS spektrumları ve muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II ve Kesit III).

-1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 2 fraksiyonununa ait XRD grafiği Şekil 4. 24'te verilmiştir.



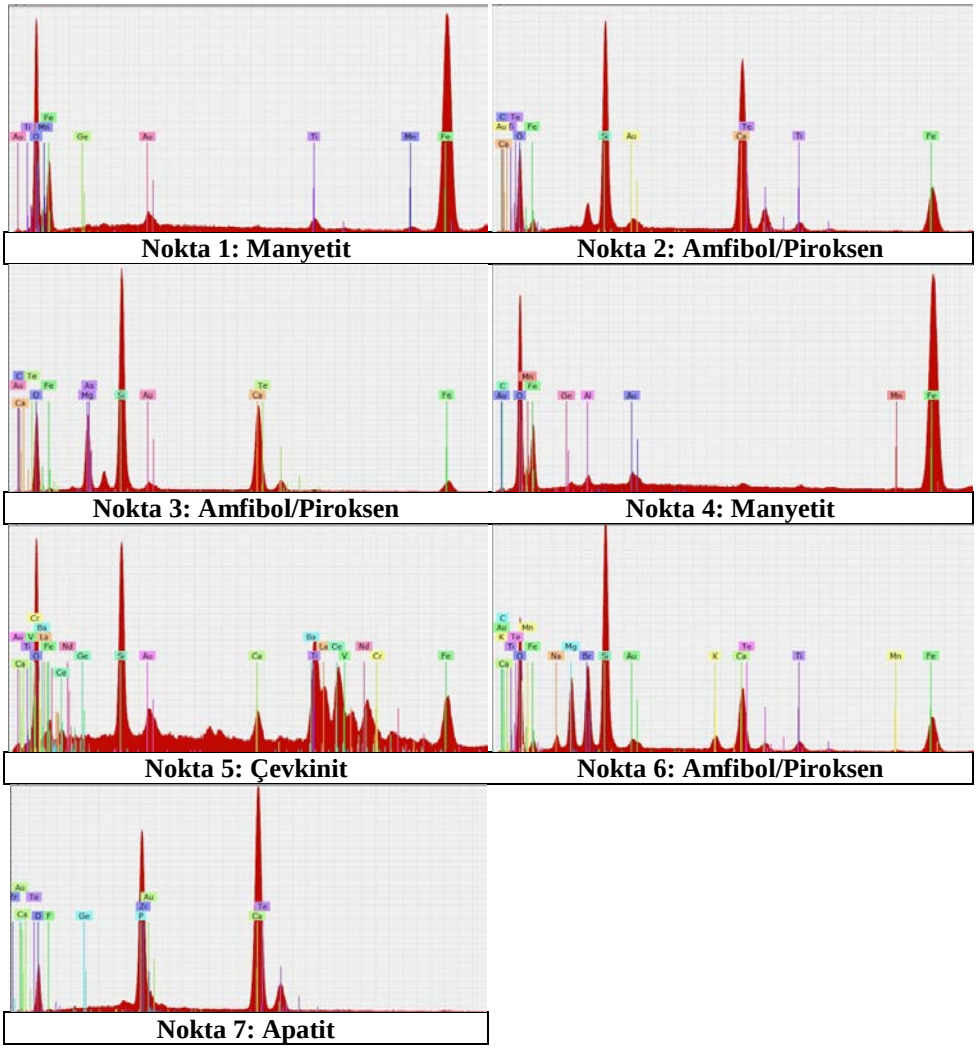
Şekil 4. 24: -1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 2 fraksiyonununa ait XRD grafiği

-1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 1 fraksiyonunun elekron mikroprob ile analiz edilen kesit görüntüleri ve bu kesit görüntülerindeki noktaların EDS verileri ile muhtemel mineral sınıflandırmaları sırasıyla Kesit I için Şekil 4. 25'de ve Şekil 4. 26'da ve Kesit II için Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

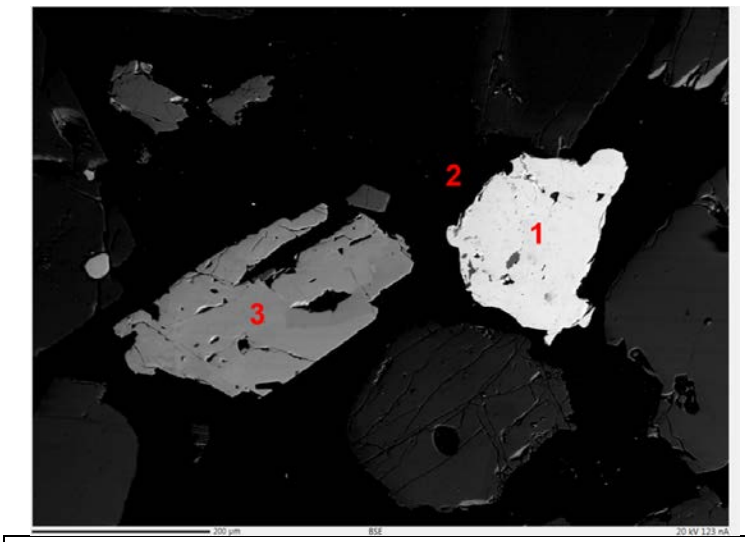


1: Manyetit	**2: Amfibol/Piroksen**
3: Amfibol/Piroksen	**4: Manyetit**
5: Çevkinit	**6: Amfibol/Piroksen**
7: Apatit	

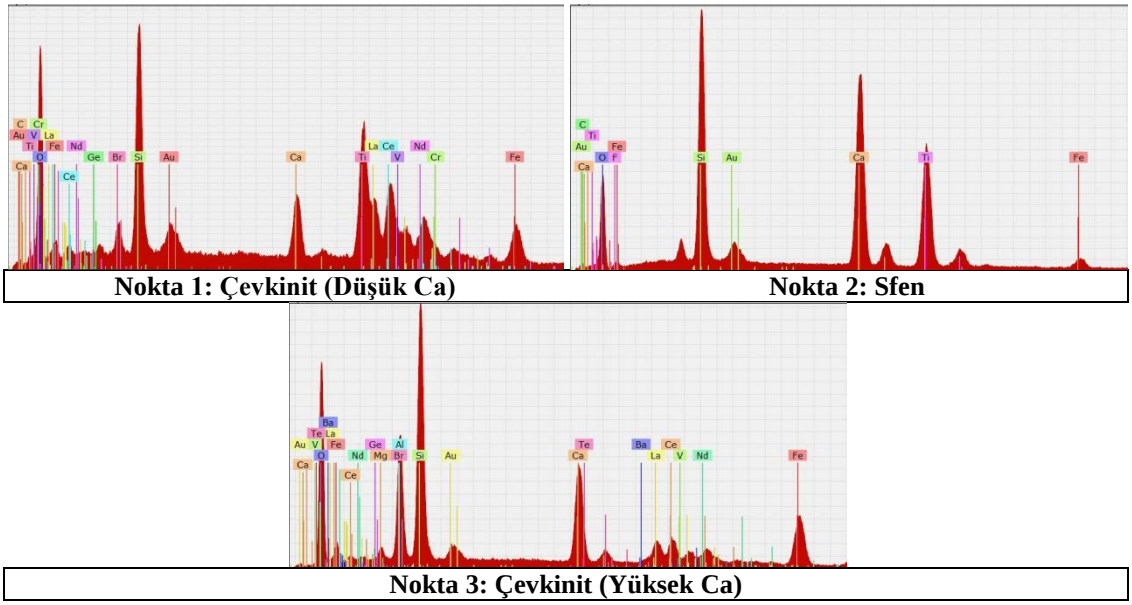
Şekil 4. 25: Paramanyetik 1 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I).



Şekil 4. 26: Paramanyetik 1 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).

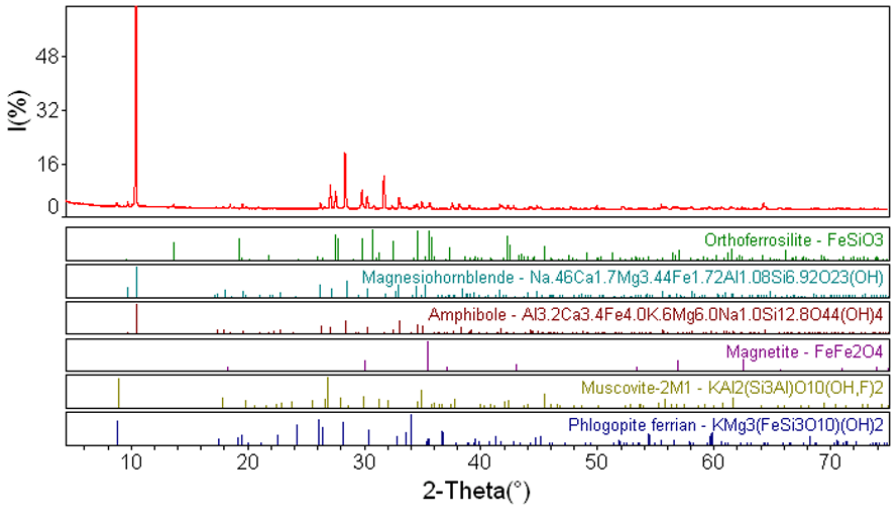


Şekil 4. 27: Paramanyetik 1 fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II).



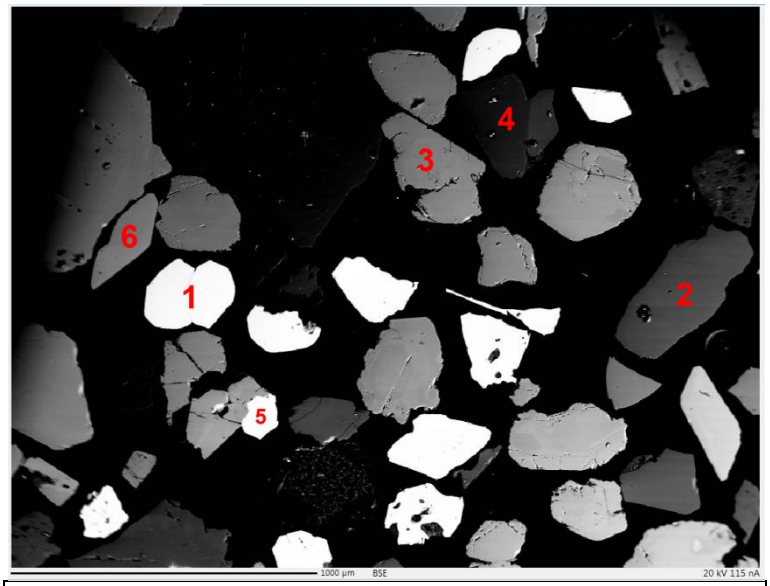
Şekil 4. 28: Paramanyetik 1 fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II).

-1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 1 fraksiyonununa ait XRD grafiği Şekil 4. 29'da verilmiştir.



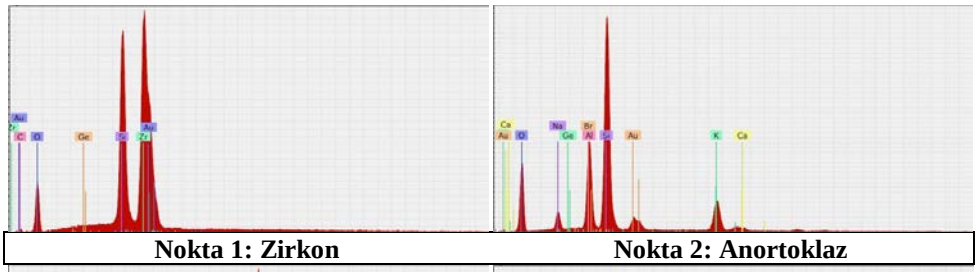
Şekil 4. 29: -1000+212 µm tane boyutlu paramanyetik 1 fraksiyonununa ait XRD grafiği.

-1000+212 µm tane boyutlu diamanyetik fraksiyonunun elekron mikroprob ile analiz edilen kesit görüntüleri ve bu kesit görüntülerindeki noktaların EDS verileri ile muhtemel mineral sınıflandırmaları sırasıyla Şekil 4. 30'da ve Şekil 4. 31'de verilmiştir.

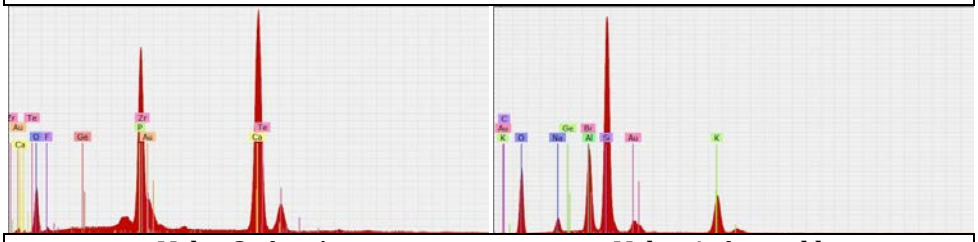


1: Zirkon	**2: Anortoklaz**
3: Apatit	**4: Anortoklaz**
5: Zirkon	**6: Sfen**

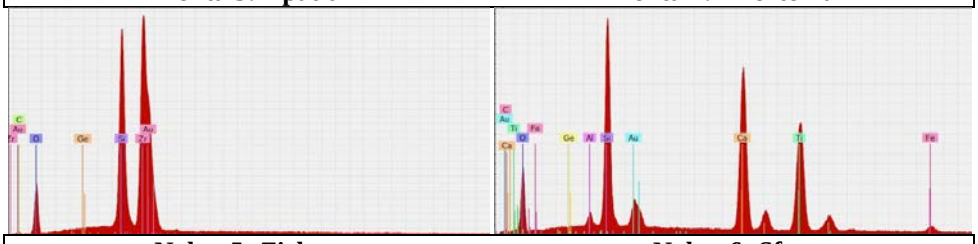
Şekil 4. 30: Diamanyetik fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü.



Nokta 1: Zirkon | **Nokta 2: Anortoklaz**



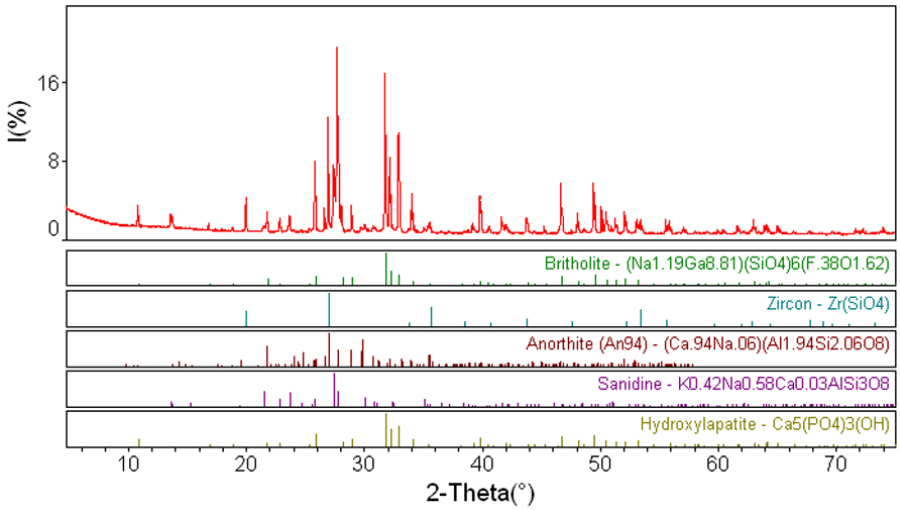
Nokta 3: Apatit | **Nokta 4: Anortoklaz**



Nokta 5: Zirkon | **Nokta 6: Sfen**

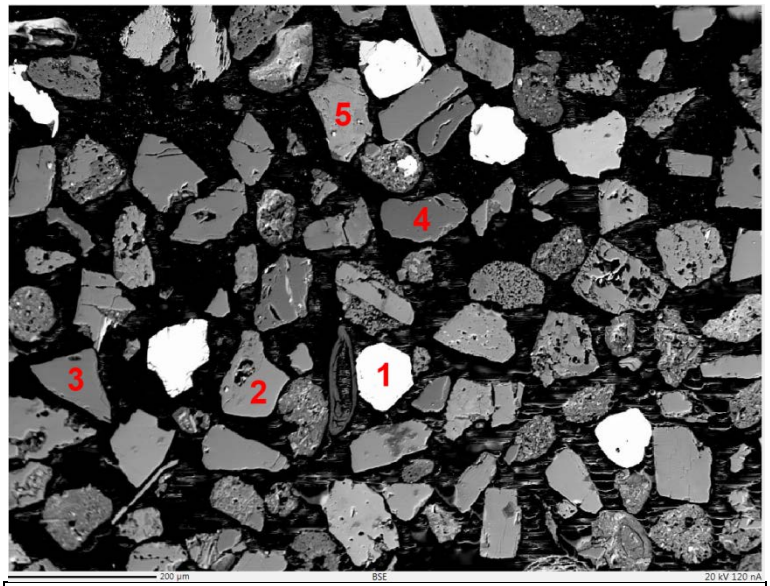
Şekil 4. 31: Diamanyetik fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları.

-1000+212 µm tane boyutlu diamanyetik fraksiyonununa ait XRD grafiği Şekil 4. 32'de verilmiştir.



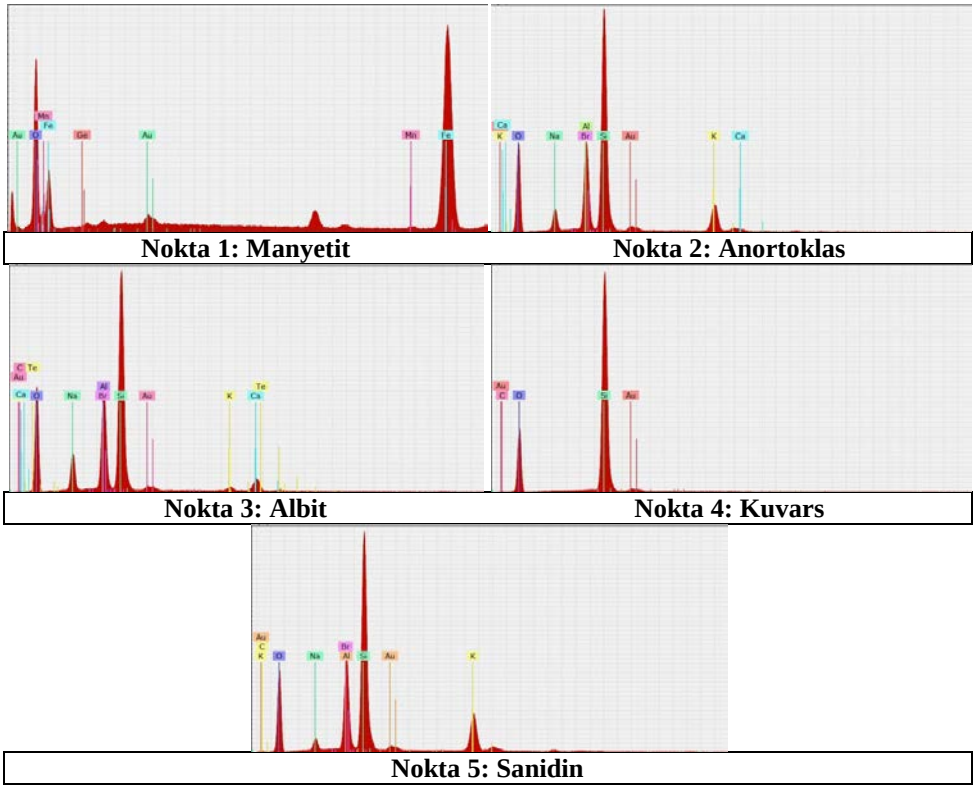
Şekil 4. 32: -1000+212 µm tane boyutlu diamanyetik fraksiyonununa ait XRD grafiği

-106+75 µm fraksiyonunun elekron mikroprob ile analiz edilen kesit görüntüleri ve bu kesit görüntülerindeki noktaların EDS verileri ile muhtemel mineral sınıflandırmaları sırasıyla Kesit I için Şekil 4. 33'te ve Şekil 4. 34'te ve Kesit II için Şekil 4. 35'de ve Şekil 4. 36'da verilmiştir.

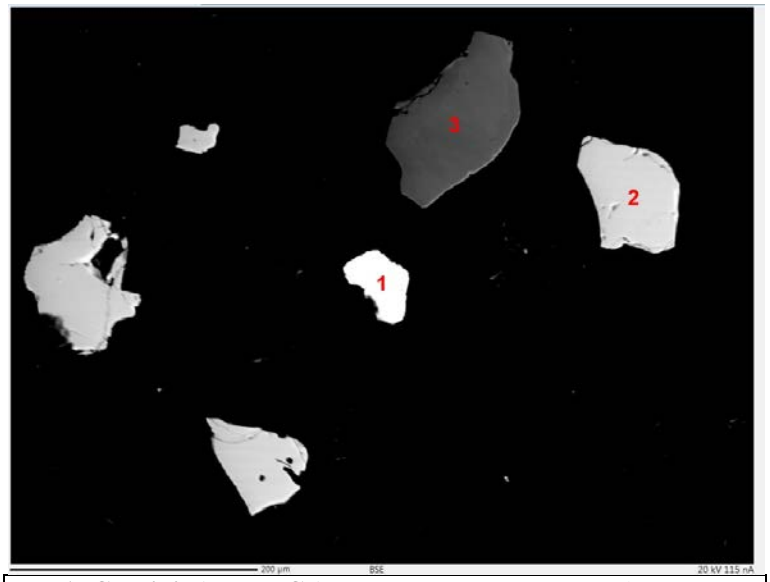


Nokta 1: Manyetit	**Nokta 2: Anortoklas**
Nokta 3: Albit	**Nokta 4: Kuvars**
Nokta 5: Sanidin	

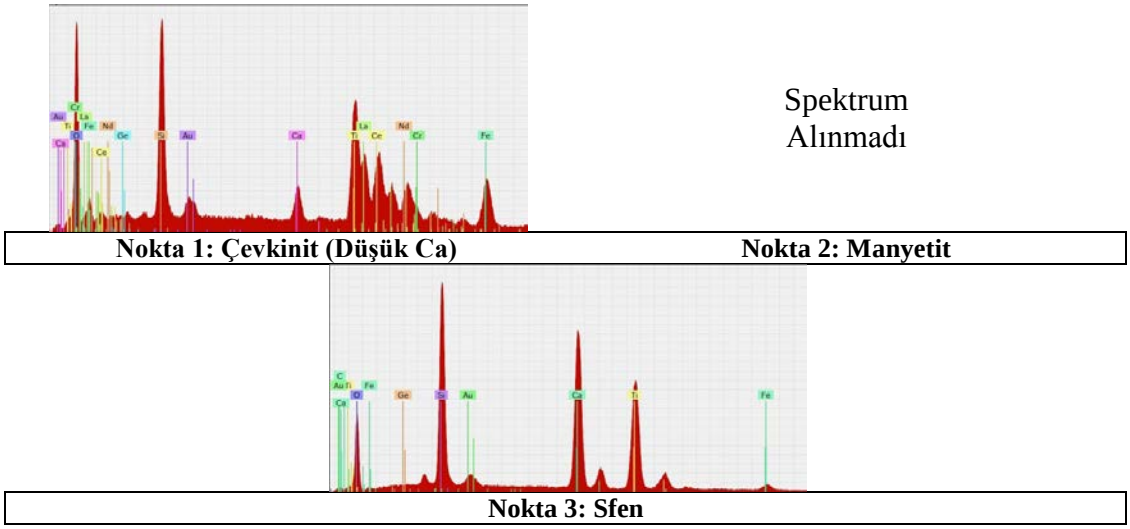
Şekil 4. 33: -106+75 µm fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit I).



Şekil 4. 34: -106+75 µm fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit I).



Şekil 4. 35: -106+75 µm fraksiyonu EPMA-BSE görüntüsü (Kesit II).



Şekil 4. 36: -106+75 µm fraksiyonu EDS verileri ve nispi element dağılımlarına dayalı muhtemel mineral sınıflandırmaları (Kesit II).

4.1.3.6. QEMSCAN/MLA Analizi Sonuçları

Ağır numunede QEMSCAN analizi kapsamında yapılan modal analiz sonucunda belirlenen mineral fazları Tablo 4. 7'de verilmiştir.

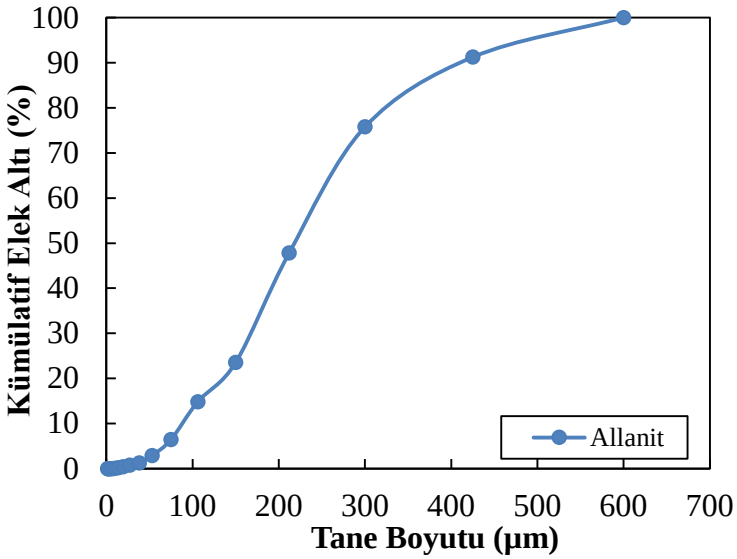
Tablo 4. 7: Ağır numunedeki mineral dağılımları.

Mineral	Dağılım (%)	Mineral	Dağılım (%)
Fosfatlar		***Silikatlar***	
Apatit	9,26	Torit	0,07
Ksenotim	-	Brannerit	0,04
Monazit	0,02	Çevkinit	0,31
Karbonatlar		Çevkinit (Düşük Ca)	0,36
Bastnazit	0,01	Allanit	2,02
Kalsit	-	Zirkonolit (Düşük Nd)	0,07
Ankerit	-	Zirkon	5,30
Oksitler ve Hidroksitler		Kuvars	3,71
Manyetit	4,63	K-Feldspat	14,64
İlmenit	0,39	Biyotit	0,28
Ti-Fe Oksit	0,16	Flogopit	0,05
Rutil	0,23	Muskovit/İllit	0,25
Kromit	0,07	Klorit (Altere)	0,01
Kromit Spinel	1,02	Kil (Yüksek Si)	0,34
Spinel	0,02	Fe-Al Kil	0,66
Fe Oksi/Hidroksit	1,86	Al Kil (Düşük Fe)	0,58
Fe-Mg Oksi/Hidroksit	0,04	Al Kil (Düşük NaK)	0,02
Fe Oksi/Hidroksit Kil	0,61	Garnet	4,35
Diğerleri		Orto/klino piroksen	15,00
Fe Sülfit	0,01	Amfibol	20,25
Diğerleri	0,12	Turmalin	0,09
Toplam	100	Titanit	13,14

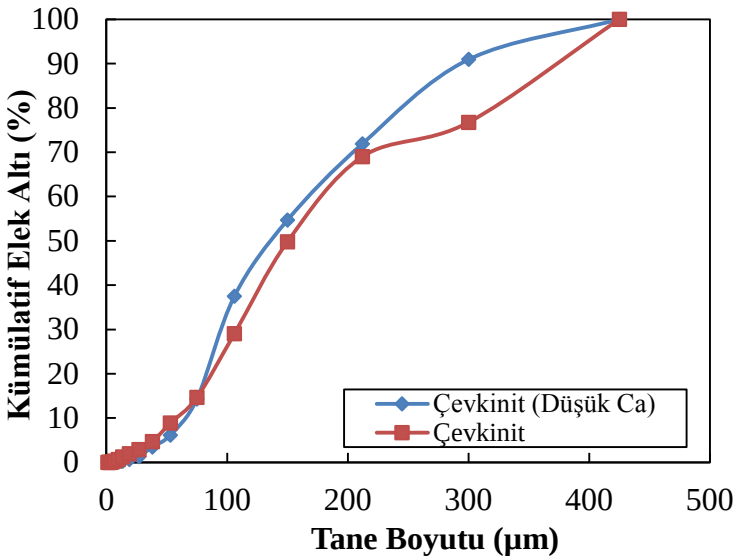
QEMSCAN analizleri sonucunda ağır numune içerisinde en yüksek oranda bulunan minerallerin sırasıyla tümü silikat minerali olmak üzere %20,25 ile amfibol, %15 ile orto/klino piroksen, %14,64 ile K-feldspat ve %13,14 ile titanit mineralleri olduğu görülmektedir. Bu mineralleri fosfat grubundan %9,26 ile apatit, %7,92 ile çeşitli demir ve titanyum oksit mineralleri ve %4,35 ile çeşitli garnet mineralleri izlemektedir. Numunede bulunan bu mineraller ise numunenin yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır. Bu oranın içerisinde silikat minerallerinin payı ise yaklaşık %71'dir. Bu nedenle ağır mineral konsantresinin bir silikat konsantresi olarak nitelendirilmesi mümkündür.

Yine QEMSCAN analizleri sonucunda numunede NTE taşıyan 4 farklı mineral belirlenmiştir. Bu mineraller numunedeki oranları açısından sırasıyla %2,02 ile allanit, %0,67 ile iki farklı Ca-NTE silikat minerali ve %0,04 oranı ile Ti-Ca-U-Nb silikat mineralidir. Farklı kalsiyum oranlarına sahip Ca-NTE silikat minerallerinin çevkinit grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Ti-Ca-U-Nb silikat mineralinin ise brannerit minerali olduğu düşünülmektedir.

QEMSCAN analizleri kapsamında numunede NTE taşıdığı belirlenen minerallerden allanit ve iki farklı çevkinit mineralinin faz boyut dağılımları Şekil 4. 37 ve Şekil 4. 38'de verilmiştir.



Şekil 4. 37: Allanit mineralinin faz boyut dağılımı.



Şekil 4. 38: Çevkinit grubu minerallerinin faz boyut dağılımı.

Allanit mineralinin faz boyut dağılımı incelendiğinde tamamının 600 µm boyutundan daha ince olduğu görülmektedir. Analiz sonucunda allanit mineralinin d_{10}, d_{50} ve d_{90} boyutları ise sırasıyla 88 µm, 219 µm ve 415 µm olarak belirlenmiştir.

Çevkinit grubu minerallerinin faz boyut dağılımları incelendiğinde ise hem çevkinit silikat hem de çevkinit (düşük Ca) minerallerinin tamamının 425 µm tane boyutundan daha ince olduğu görülmektedir. Kümülatif elek altı eğrileri incelendiğinde her iki mineralin tane boyut dağılımının da benzer trendlere sahip olduğu, bununla beraber 75 µm tane boyutundan itibaren çevkinit (düşük Ca) mineralinin aynı fraksiyonlardaki elek altı oranının çevkinit mineraline kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir.

Analiz sonucunda çevkinit mineralinin d_{10}, d_{50} ve d_{90} boyutları sırasıyla 57 µm, 151 µm ve 371 µm; çevkinit (düşük Ca) mineralinin d_{10}, d_{50} ve d_{90} boyutları ise 63 µm, 138 µm ve 296 µm olarak belirlenmiştir.

QEMSCAN analizleri kapsamında allanit ve iki farklı çevkinit mineralinin diğer minerallerle tekli veya çoklu bağlılık durumları ve buna bağlı olarak serbestleşme dereceleri incelenmiş olup sonuçlar Tablo 4. 8 ve Tablo 4. 9'da verilmiştir.

Tablo 4. 8: NTE minerallerinin diğer minerallerle bağlılık oranları.

Bağlı Olduğu Mineral	**Çevkinit**		**Çevkinit (Düşük Ca)**		**Allanit**	
	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu
Apatit	-	-	-	-	-	-
Monazit	-	-	-	-	0,26	-
Bastnazit	-	-	0,03	-	0,10	-
Çevkinit	-	-	0,52	0,09	-	-
Çevkinit (Düşük Ca)	0,34	0,14	-	-	0,17	-
Allanit	0,02	-	0,67	0,53	-	-
Zirkon	0,06	0,16	5,80	-	0,02	-
Kuvars	-	-	0,92	-	-	-
K-Feldspat	-	0,03	2,57	0,25	2,27	0,05
Biyotit	-	-	-	-	0,13	-
Muskovit/İllit	-	-	-	-	-	-
Kil (Yüksek Si)	-	-	-	-	0,22	-
Fe-Al Kil	-	-	-	-	0,33	-
Al Kil (Düşük Fe)	-	0,03	0,33	0,31	0,38	0,01
Al Kil (Düşük NaK)	-	-	-	-	-	-
Garnet (Grossular)	0,01	-	-	-	0,07	-
Garnet (Andradit)	0,10	0,01	-	-	0,03	0,06
Garnet-Altere	0,06	-	-	-	-	0,01
Klinopiroksen	0,29	-	-	-	0,01	0,01
Amfibol	-	0,05	-	-	0,02	0,01
Turmalin	-	-	-	0,01	-	-
Titanit	1,44	0,98	6,80	0,98	0,05	0,04
Fe-Ti Oksit	0,31	0,11	-	0,13	-	-
İlmenit	-	0,02	0,02	-	-	-
Kromit Spinel	-	-	-	-	-	-
Ti-Fe Oksit	-	0,02	-	-	-	-
Ti Oksit	-	-	-	-	-	-
Fe Oksi/Hidroksit	1,82	0,04	0,02	-	-	-
Fe-Mg Oksi/Hidroksit	-	-	-	-	-	-
Fe Oksi/Hidroksit Kil	-	-	-	-	-	-
Diğerleri	-	-	-	-	-	0,01
Toplam	4,43	1,60	17,69	2,29	4,08	0,21
İkili/Çoklu Toplamı	6,03		19,97		4,28	
Serbest Tane Oranı	**93,97**		**80,03**		**95,72**	

Tablo 4. 8'deki veriler incelendiğinde tüm minerallerin serbestlik derecesinin %80'den fazla olması nedeniyle yeterli serbestlik derecesine sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla beraber özellikle allanit ve çevkinit mineralinin serbestlik dereceleri çevkinit (düşük Ca) mineraline göre daha yüksek olup sırasıyla, %95,72 ve %93,97'dir.

Allanit minerali ile en çok bağlanma durumu gösteren mineral %2,27 ikili bağlılık oranı ile K-feldspat olup toplam bağlılık oranına yaptığı katkı yaklaşık %53,04'tür.

Çevkinit minerali ile en çok bağlanma durumu gösteren mineraller ise %1,82 ikili bağlılık oranı ile Fe Oksi/Hidroksit ve %1,44 ikili bağlılık oranı ile titanittir. Bu minerallerin toplam bağlılık oranına yaptığı katkı yaklaşık %54,06'dır.

Düşük Ca oranına sahip çevkinit mineralinin ise özellikle yüksek ikili bağlanma derecelerine sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek bağlılık oranına sahip olduğu mineraller sırasıyla titanit, zirkon, K-feldspat, kuvars ve allanit olup, bu mineraller ile bağlılık dereceleri sırasıyla %6,80, %5,80, %2,57, %0,92 ve %0,67'dir. Çevkinit (düşük Ca) minerali ayrıca %0,52 oranında yüksek kalsiyumlu çevkinit minerali ile de bağlılık göstermektedir. Bu mineralin allanit ve çevkinitte kıyasla daha yüksek oranlarda zirkon ve kuvars ile bağlı halde bulunduğu belirlenmiştir. Bu sonuç mineralin tane boyut dağılımı sonuçları ile irdelendiğinde mineralin önemli bir bölümünün titantit ve zirkon içerisinde ince boyutlu kapanımlar halinde bulunduğuna işaret etmektedir.

Tablo 4. 9: NTE minerallerinin serbestleşme dereceleri.

	Serbestleşme Oranı					
	%0	%0 - %20	%20 - %50	%50 - %80	%80 - %95	%95 - %100
Çevkinit	–	3,9	0,45	0,56	1,13	93,97
Çevkinit (Düşük Ca)	–	0,21	1,29	8,13	10,35	80,03
Allanit	–	0,14	0,02	0,82	3,31	95,72

Tablo 4. 9'da verilmiş olan sonuçlara göre allanit mineralinin neredeyse tamamının yeterli serbestleşmeye (<%80) sahip olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak allanit mineralinin tane serbestleşme boyutunun da mineralin en iri faz boyutu olan 600 µm olduğu söylenebilmektedir.

Çevkinit minerali de yine allanite benzer şekilde bir şekilde yaklaşık %95 gibi yüksek bir serbestleşme derecesine sahiptir. Bununla beraber düşük Ca oranına sahip çevkinit mineralinin diğer iki minerale oranla daha düşük oranda serbestleştiği görülmektedir. Bu durum ise Tablo 4.9'da verilmiş olan bağlılık oranları ve tane boyut dağılımı sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, çevkinit mineralinin bir bölümünün özellikle titanit ve zirkon içerisinde ince boyutlu kapanımlar halinde bulunduğuna işaret etmektedir. Buna bağlı olarak çevkinit ve çevkinit (düşük Ca) minerallerinin tane serbestleşme boyutlarının da bu minerallerin en iri faz boyutu olan 425 µm olduğu söylenebilmektedir.

QEMSCAN sonuçları proses mineralojisi açısından bir arada irdelendiğinde tez kapsamında zenginleştirilmesi hedeflenen NTE minerallerinin herhangi bir boyut küçülte işlemine tabi tutulmadan yeterli derecede serbestlik derecelerine sahip oldukları görülmektedir.

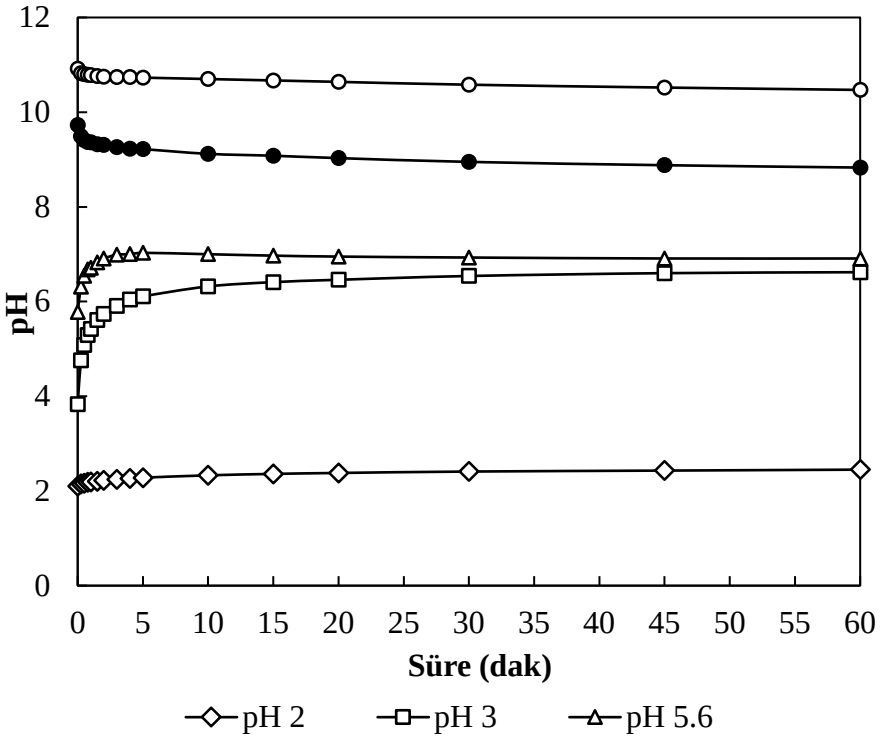
4.1.4. Elektrokinetik Analizlerin Sonuçları

4.1.4.1. pH Profili Sonuçları

Numunenin pH profilinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler numunenin kendi doğal pH'sı olan 5,6 ve sonrasında pH 2,08, 3,15, 9,97 ve 11'de yapılmıştır. Tablo 4. 10'da numunenin zamana bağlı pH ölçüm sonuçları, Şekil 4. 39'da ise bu veriler kullanılarak oluşturulan pH profili eğrileri görülmektedir.

Tablo 4. 10: Numunenin zamana bağlı pH ölçüm sonuçları.

Süre	**pH**				
(dk)	**2,08**	**3,15**	**5,6 (Doğal)**	**9,97**	**11**
0,00	2,10	3,83	5,78	9,73	10,92
0,25	2,15	4,76	6,31	9,49	10,82
0,50	2,16	5,08	6,54	9,41	10,80
0,75	2,18	5,29	6,68	9,37	10,79
1,00	2,19	5,42	6,71	9,36	10,78
1,50	2,20	5,61	6,83	9,32	10,76
2,00	2,22	5,74	6,91	9,31	10,75
3,00	2,24	5,91	6,99	9,26	10,74
4,00	2,26	6,04	7,00	9,23	10,74
5,00	2,28	6,11	7,03	9,22	10,73
10,00	2,33	6,32	7,00	9,12	10,70
15,00	2,36	6,41	6,97	9,08	10,67
20,00	2,38	6,46	6,95	9,03	10,64
30,00	2,41	6,54	6,93	8,95	10,58
45,00	2,43	6,60	6,91	8,88	10,52
60,00	2,45	6,62	6,91	8,83	10,47



Şekil 4. 39: Numuneye ait pH profil eğrileri.

Elde edilen pH profilleri incelendiğinde 3,15, 5,6, 9,97 ve 11'de numunenin pH değerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Deneylerde incelenen en yüksek asidik pH değeri olan pH 2,08'de ise zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüksek asidik ortamda numuneden çözünerek çözeltiye geçen anyonların kısıtlı miktarda olması ile açıklanabilmektedir.

4.2. GRAVİTE YÖNTEMİ İLE ÖN ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ

4.2.1. Taggart Konsantrasyon Kriteri (K) Hesaplama Sonuçları

Taggart konsantrasyon kriterinin hesaplanması sonucu elde edilen bulgular Tablo 4. 11'de ve Tablo 4. 12'te verilmiştir.

Tablo 4. 11: Yüzdürme batırma sonuçlarına göre Taggart konsantrasyon kriteri hesaplama sonuçları.

Ürünler	-1000+212 µm		-212+38 µm	
	Miktar (%)	ρ (gr/cm^3)	Miktar (%)	ρ (gr/cm^3)
Yüzen	93,03	2,59	89,53	2,59
Batan	6,97	3,13	10,47	3,70
Toplam	100,00	2,63	100,00	2,71
Taggart (K)	1,34		1,70	

Tablo 4. 12: Mineralojik inceleme sonuçlarına göre Taggart konsantrasyon kriteri hesaplama sonuçları (Webmin, 2017; Mindat, 2017).

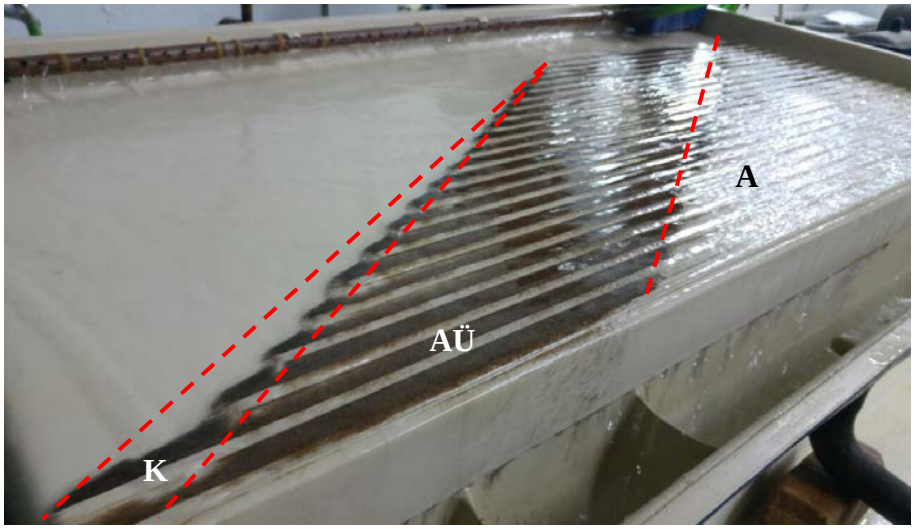
Hafif Mineraller ($\rho < 2,9$ gr/cm^3)	**Miktar (%)**	**ρ (gr/cm^3) (Min-Maks.-Ort)**	**Ağır Mineraller ($\rho > 2,9$ gr/cm^3)**	**Miktar (%)**	**ρ (gr/cm^3) (Min-Maks.-Ort)**
Albit	24	2,60-2,65 (2,62)	Apatit	12,98	3,10-3,20 (3,15)
Mikroklin	24	2,54-2,57 (2,55)	Titanit	16,87	3,48-3,60 (3,54)
Anortoz	24	2,57-2,60 (2,58)	Manyetit	9,09	5,10-5,20 (5,15)
Kuvars	24	2,65-2,66 (2,65)	Allanit	2,60	3,50-4,20 (3,85)
Muskovit	4	2,77-2,88 (2,82)	Zirkon	6,50	4,60-4,70 (4,65)
			Çevkinit	1,30	4,50-4,50 (4,50)
			Garnet	5,20	3,80-3,90 (3,85)
			Augit	19,47	3,19-3,56 (3,37)
			Hornblend	26,00	3,00-3,40 (3,20)
Toplam	100	2,61	Toplam	100	3,60
Taggart (K)			1,62		

Tablo 4. 11'de verilen sonuçlardan da görülebileceği üzere -1000+212 µm fraksiyonunun ve -212+38 µm mm fraksiyonunun K değerleri sırasıyla 1,34 ve 1,70 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4. 12'de verilmiş olan sonuçlara göre ise -1000+38 µm fraksiyonunun ortalama K değeri 1,62'dir. Bu sonuçlara göre her iki fraksiyondan da özgül ağırlık yöntemi kullanılarak ön konsantre alınabilmesinin mümkün ancak zor olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. Sarsıntılı Masa ile Zenginleştirme Sonuçları

4.2.2.1. -1000+212 µm Boyut Grubu Masa Eğimi, Su Debisi, Masa Hızının Etkisi

-1000+212 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma örneği Şekil 4. 40'de deney sonuçları ise Tablo 4. 13'te verilmiştir.

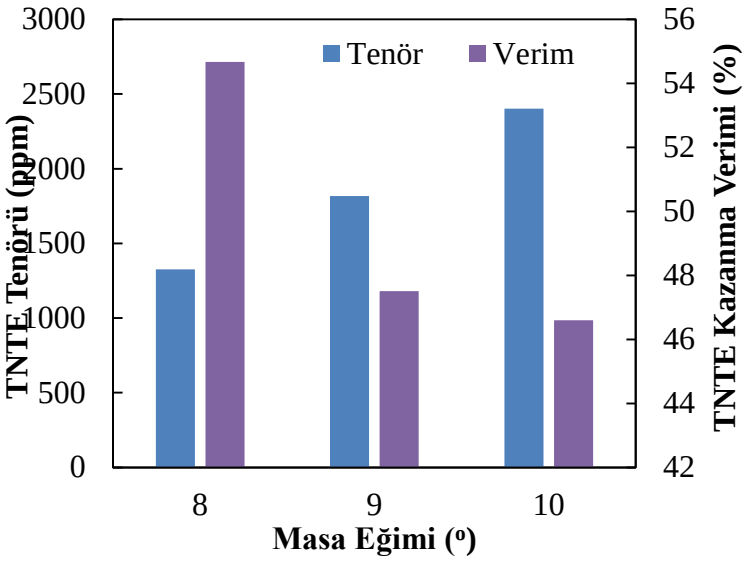


Şekil 4. 40: -1000+212 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma (K: konsantre, AÜ: ara ürün, A: artık).

Tablo 4. 13: -1000+212 µm boyut grubu sarsıntılı masa deney sonuçları.

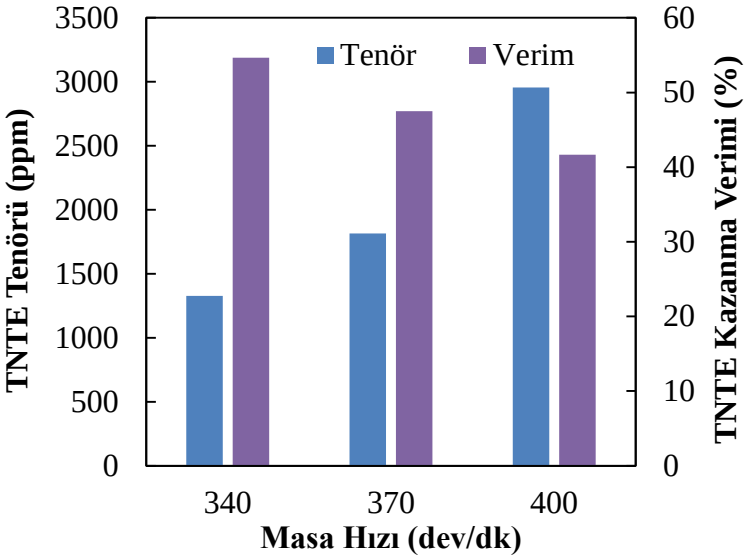
Yates Deney No	Deney Koşulları	Ürün	Ağırlık (%)	TNTE (ppm)	Verim (%)
1	M. Eğimi: 8º M. Hızı: 340 dev/dk Su Debisi: 8 L/dk	Konsantre Artık Toplam	23,70 76,30 100,00	1326,81 341,60 575,06	54,67 45,33 100,00
5	M. Eğimi: 8º M. Hızı: 340 dev/dk Su Debisi: 10 L/dk	Konsantre Artık Toplam	25,71 74,29 100,00	1370,39 299,75 575,06	61,28 38,72 100,00
3	M. Eğimi: 8º M. Hızı: 400 dev/dk Su Debisi: 8 L/dk	Konsantre Artık Toplam	26,89 73,11 100,00	1065,63 394,63 575,06	49,83 50,17 100,00
7	M. Eğimi: 8º M. Hızı: 400 dev/dk Su Debisi: 10 L/dk	Konsantre Artık Toplam	17,98 82,02 100,00	1768,46 313,41 575,06	55,30 44,70 100,00
9	M. Eğimi: 9º M. Hızı: 370 dev/dk Su Debisi: 9 L/dk	Konsantre Artık Toplam	14,59 85,41 100,00	1666,42 388,61 575,06	42,28 57,72 100,00
10	M. Eğimi: 9º M. Hızı: 370 dev/dk Su Debisi: 9 L/dk	Konsantre Artık Toplam	12,89 87,11 100,00	2187,12 336,60 575,06	49,01 50,99 100,00
11	M. Eğimi: 9º M. Hızı: 370 dev/dk Su Debisi: 9 L/dk	Konsantre Artık Toplam	18,46 81,54 100,00	1595,40 344,01 575,06	51,22 48,78 100,00
2	M. Eğimi: 10º M. Hızı: 340 dev/dk Su Debisi: 8 L/dk	Konsantre Artık Toplam	11,16 88,84 100,00	2401,69 345,66 575,06	46,60 53,40 100,00
6	M. Eğimi: 10º M. Hızı: 340 dev/dk Su Debisi: 10 L/dk	Konsantre Artık Toplam	6,52 93,48 100,00	2844,80 416,68 575,06	32,27 67,73 100,00
4	M. Eğimi: 10º M. Hızı: 400 dev/dk Su Debisi: 8 L/dk	Konsantre Artık Toplam	8,10 91,90 100,00	2956,49 365,11 575,06	41,65 58,35 100,00
8	M. Eğimi: 10º M. Hızı: 400 dev/dk Su Debisi: 10 L/dk	Konsantre Artık Toplam	12,69 87,31 100,00	2107,97 352,19 575,06	46,53 53,47 100,00

Elde edilen verilere göre -1000+212 µm boyut grubunda TNTE tenörü açısından en iyi sonuç 4 numaralı deneyde (10º masa eğimi, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi), TNTE zenginleştirme verimi açısından da en iyi sonuç 5 numaralı deneyde (8º masa eğimi, 340 dev/dk masa hızı, 10 L/dk su debisi) elde edilmiştir. -1000+212 µm boyut grubuna masa eğimi, masa hızı ve su debisinin etkileri sırasıyla Şekil 4. 41, Şekil 4. 42 ve Şekil 4. 43'te gösterilmiştir.



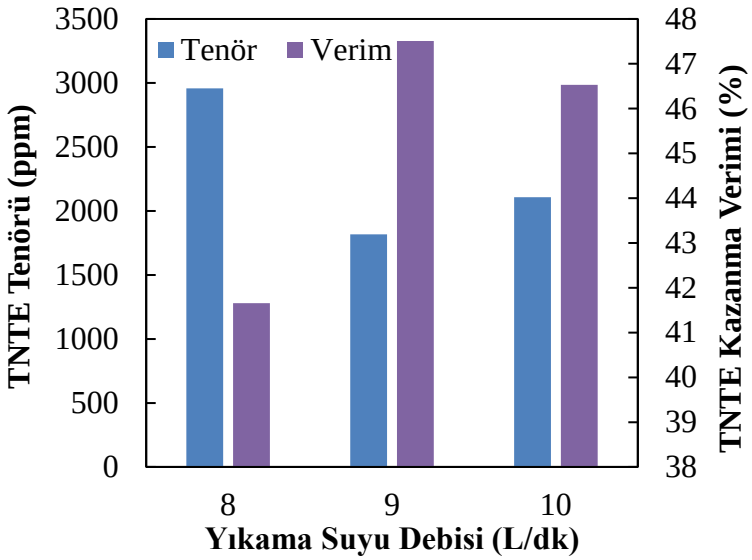
Şekil 4. 41: -1000+212 µm boyut grubu masa eğiminin etkisi.

-1000+212 µm boyut grubunda masa eğimi arttıkça TNTE tenörü doğrusal olarak artmış, TNTE zenginleştirme verimi ise belirli bir noktaya kadar azalmış ve akabinde sabitlenmiştir.



Şekil 4. 42: -1000+212 µm boyut grubu masa hızının etkisi.

Masa hızının etkisi hem TNTE tenörü ve hem TNTE zenginleştirme verimi üzerinde doğrusal olmuş, masa eğimine benzer şekilde TNTE tenörü hız artışına bağlı olarak yükselmiş, TNTE zenginleştirme verimi ise azalmıştır.

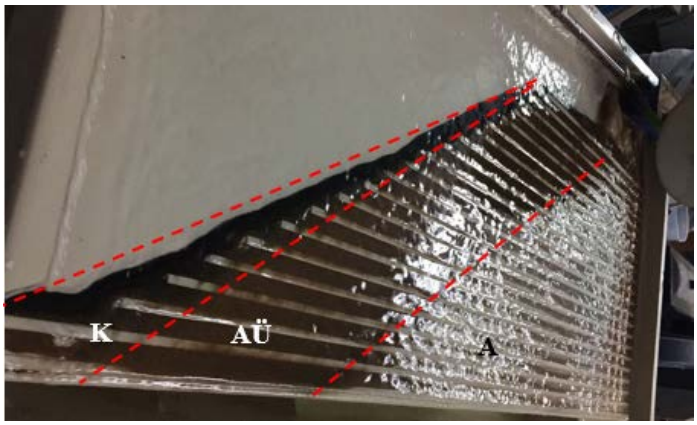


Şekil 4. 43: -1000+212 µm boyut grubu su debisinin etkisi.

Su debisindeki artış ise TNTE tenörü üzerinde belirli noktaya kadar azalma ve sabitlenme, TNTE zenginleştirme verimi üzerinde ise tam tersi bir mekanizma ise belirli noktaya kadar artma ve sabitlenme etkisi göstermiştir. -1000+212 µm boyut grubu sarsıntılı masa deneylerinin sonuçları zenginleştirme proses tasarımı açısından irdelendiğinde; ön zenginleştirme deneylerinin ana hedefi olan TNTE tenörü yükseltilmiş bir ön konsantrenin yüksek bir TNTE verimi ile kazanılması noktasında optimum sonuca 8º masa eğimi, 340 dev/dk masa hızı, 10 L/dk su debisi şartlarında yaklaşılabildiği belirlenmiştir. Özellikle yüksek masa eğimi, yüksek masa hızı ve düşük yıkama suyu şartlarında elde edilen TNTE verimi değerleri bir ön zenginleştirme kademesi için yeterli olmayan seviyelerde olmuştur. Bununla beraber -1000+212 µm boyut grubunda elde edilen en yüksek TNTE veriminin %61,28 olması mineralojik karakterizasyon çalışmalarında ortaya konulan numunede NTE mineralleri açısından yeterli bir serbestleşmenin (numunedeki allanit ve çevkinit minerallerinin serbestleşme derecelerinin %80'den fazla olduğu belirlenmiştir) mevcut olmamasından ziyade, Taggart zenginleştirme kriteri hesaplamalarında ortaya konulan numunedeki NTE mineralleri ile gang mineralleri arasındaki özgül ağırlık farkının yaklaşık 0,54 gr/cm^3 oluşu ile açıklanabilmektedir.

4.2.2.2. -212+38 µm Boyut Grubu Masa Eğimi, Su Debisi, Masa Hızının Etkisi

-212+38 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma örneği Şekil 4. 44'te deney sonuçları ise Tablo 4. 14'te verilmiştir.



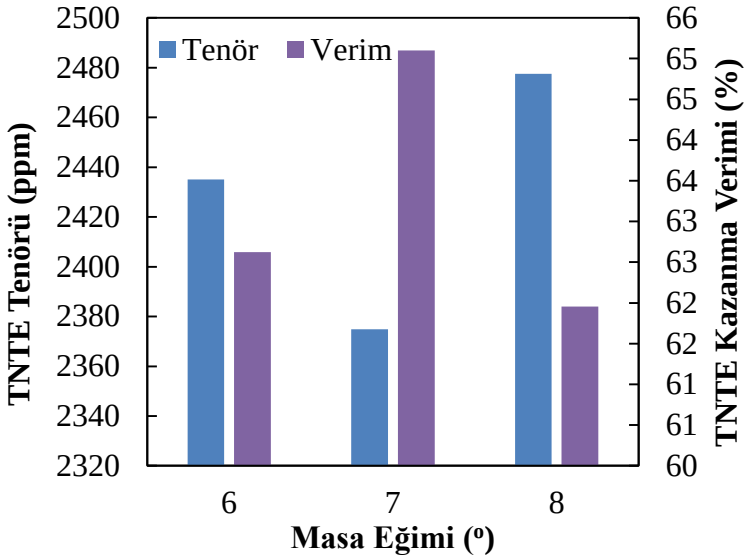
Şekil 4. 44: Sarsıntılı masa deneyleri -212+38 µm boyut grubunda elde edilen bantlaşma (K: konsantre, AÜ: ara ürün, A: artık).

Tablo 4. 14: -212+38 µm boyut grubu sarsıntılı masa deney sonuçları.

YatesDeney No	Deney Koşulları	Ürün	Ağırlık (%)	TNTE (ppm)	Verim (%)
	M. Eğimi: 6º	Konsantre	19,01	2435,09	62,62
1	M. Hızı: 400 dev/dk	Artık	80,99	341,24	37,38
	Su Debisi: 6 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 6º	Konsantre	20,59	2521,59	70,21
5	M. Hızı: 400 dev/dk	Artık	79,41	277,35	29,79
	Su Debisi: 8 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 6º	Konsantre	26,04	1896,67	66,79
3	M. Hızı: 460 dev/dk	Artık	73,96	331,97	33,21
	Su Debisi: 6 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 6º	Konsantre	26,14	2060,68	72,87
7	M. Hızı: 460 dev/dk	Artık	73,86	271,64	27,13
	Su Debisi: 8 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 7º	Konsantre	20,34	2349,46	64,64
9	M. Hızı: 430 dev/dk	Artık	79,66	328,22	35,36
	Su Debisi: 7 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 7º	Konsantre	19,17	2486,85	64,48
10	M. Hızı: 430 dev/dk	Artık	80,83	324,89	35,52
	Su Debisi: 7 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 7º	Konsantre	21,38	2288,43	66,18
11	M. Hızı: 430 dev/dk	Artık	78,62	318,05	33,82
	Su Debisi: 7 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 8º	Konsantre	18,49	2477,52	61,96
2	M. Hızı: 400 dev/dk	Artık	81,51	345,08	38,04
	Su Debisi: 6 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 8º	Konsantre	17,14	2579,22	59,81
6	M. Hızı: 400 dev/dk	Artık	82,86	358,66	40,19
	Su Debisi: 8 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 8º	Konsantre	27,80	1901,48	71,49
4	M. Hızı: 460 dev/dk	Artık	72,20	291,93	28,51
	Su Debisi: 6 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00
	M. Eğimi: 8º	Konsantre	27,21	1830,85	67,38
8	M. Hızı: 460 dev/dk	Artık	72,79	331,35	32,62
	Su Debisi: 8 L/dk	Toplam	100,00	739,36	100,00

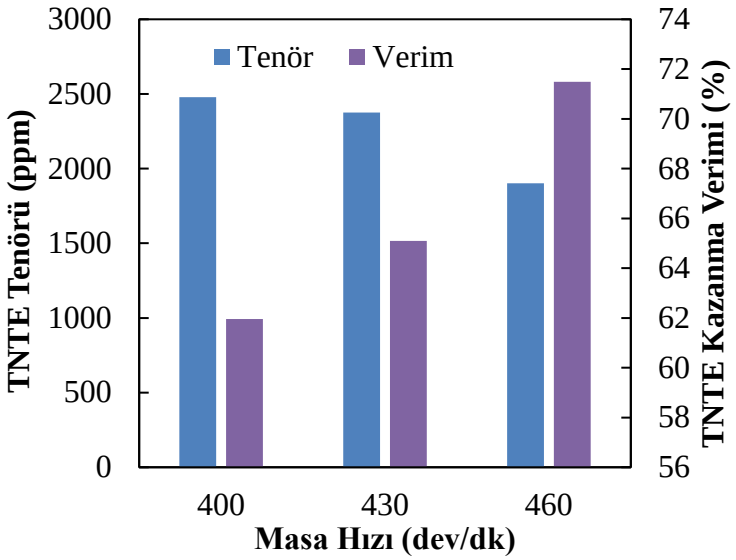
Elde edilen verilere göre -212+38 µm boyut grubunda TNTE verimi açısından en iyi sonuç 7 numaralı deneyde (6º eğim, 460 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi) elde edilmiştir. TNTE tenörü açısından en iyi sonuç ise 6 numaralı deneyde (8º eğim, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi) elde edilmiştir.

-212+38 µm boyut grubuna masa eğimi, masa hızı ve su debisinin etkileri sırasıyla Şekil 4. 45, Şekil 4. 46 ve Şekil 4. 47'de gösterilmiştir. -212+38 µm boyut grubunda parametrelerin etkisi genel olarak -1000+212 µm boyut grubunda gözlenen etkilerin tersi şeklinde olmuştur.



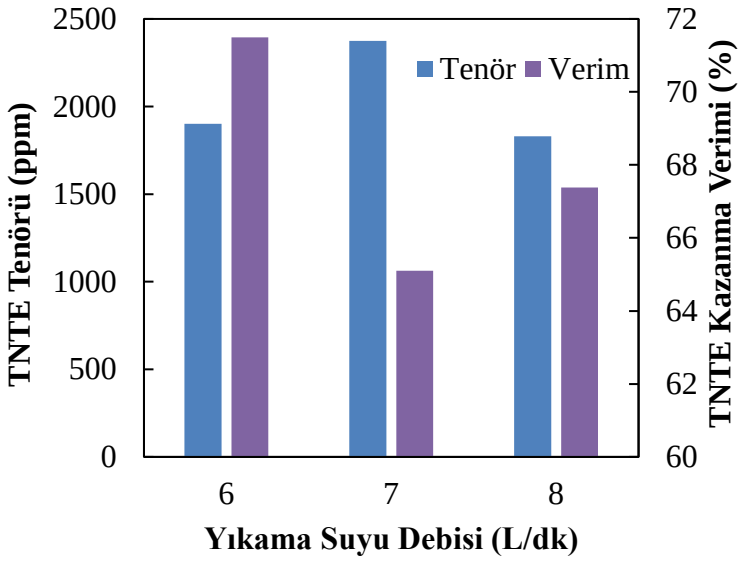
Şekil 4. 45: -212+38 µm boyut grubu masa eğiminin etkisi.

Masa eğimi arttıkça TNTE tenörü 7º masa eğiminde 2374,91 ppm seviyesine gerilemiş, 8º masa eğiminde ise tekrar artış göstererek 2477,52 ppm seviyesine yükselmiştir. TNTE zenginleştirme verimi ise TNTE tenörü ile ters orantılı şekilde, 7º masa eğimi şartlarında yaklaşık %65,10 seviyesine yükselmiş, 8º masa eğiminde ise tekrar azalarak %61,96 seviyesine gerilemiştir. Elde edilen bu sonucun muhtemel nedeni olarak düşük masa eğiminde yeterli bantlaşmanın sağlanamaması, buna bağlı olarak da NTE içeren minerallerin masanın konsantre kenarına ulaşamadan hafif mineraller ile beraber ara ürün ve artık bölgelerinden alınması, yüksek masa eğiminde ise yerçekimi etkisinin masa yüzeyindeki diğer kuvvetleri yenmesi sonucunda NTE minerallerinin önemli bir bölümünün yine artık ve ara ürün bölgesinden alınması gösterilebilmektedir.



Şekil 4. 46: -212+38 µm boyut grubu masa hızının etkisi.

Masa hızının etkisi hem TNTE tenörü, hem de TNTE zenginleştirme verimi üzerinde doğrusal olmuş, TNTE tenörü hız artışına bağlı olarak azalmış, TNTE zenginleştirme verimi ise artmıştır.



Şekil 4. 47: -212+38 µm boyut grubu su debisinin etkisi.

Su debisindeki artış sonucunda TNTE tenörü 7 L/dk şartlarında 2374,91 ppm seviyesine yükselmiş, 8 L/dk şartlarında ise 1830,85 ppm seviyesine gerilemiştir. Su debisindeki artış TNTE zenginleştirme verimi üzerinde tam tersi bir etki göstermiş olup TNTE verimi 7 L/dk şartlarında %71,5 seviyesinden yaklaşık %65,1 seviyesine gerilemiş, 8 L/dk şartlarında ise %67,38 TNTE verimi elde edilmiştir. Bu durum düşük yıkama suyu kullanımında hafif

minerallerin masa yüzeyinden yeterli etkinlikte uzaklaştırılamayarak konsantre kenarından alınması ve TNTE tenörünü düşürmesi, yüksek yıkama suyu kullanımında ise su debisinin masada yüzeyindeki bantlaşma üzerinde negtatif bir etki yaratması ile açıklanabilmektedir.

4.2.2.3. Yates/ANOVA Sonuçları

-1000+212 µm Boyut Grubu Yates/ANOVA Sonuçları

Değişken parametrelerin -1000+212 µm boyut grubu TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları sırasıyla Tablo 4. 15 ve Tablo 4. 16'da verilmiştir.

Tablo 4. 15: Değişken parametrelerin -1000+212 µm boyut grubu TNTE tenörü üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Deney Sonuçları (TNTE ppm)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki (TE)	$[TE]^2/8$	Serbestlik derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar
1	**1326,81**	**3728,50**	**7750,62**	**15842,24**					
a	**2401,69**	**4022,12**	**8091,62**	**4779,66**	**2855643,71**	**1**	**27,357**	**5,32**	**E**
b	1065,63	4215,19	2965,74	-45,14	254,70	1	0,002	5,32	ED
ab	2956,49	3876,43	1813,92	-318,92	12713,75	1	0,122	5,32	ED
c	1370,39	1074,88	293,62	341,00	14535,13	1	0,139	5,32	ED
ac	2844,8	1890,86	-338,76	-1151,82	165836,16	1	1,589	5,32	ED
bc	1768,46	1474,41	815,98	-632,38	49988,06	1	0,479	5,32	ED
abc	2107,97	339,51	-1134,90	-1950,88	475741,60	1	4,558	5,32	ED
Ortalama	1980,28								

Tablo 4. 16: Değişken parametrelerin -1000+212 µm boyut grubu TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Deney Sonuçları (TNTE Verim%)	1. İterasyon	2. İterasyon	Toplam Etki (TE)	$[TE]^2/8$	Serbestlik derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar
1	**54,67**	**101,27**	**192,75**	**388,13**					
a	**46,60**	**91,48**	**195,38**	**-54,03**	**364,96**	**1**	**16,60**	**5,32**	**E**
b	49,83	93,55	-16,25	-1,51	0,28	1	0,01	5,32	ED
ab	41,65	101,83	-37,78	20,14	50,72	1	2,31	5,32	ED
c	61,28	-8,08	-9,79	2,62	0,86	1	0,04	5,32	ED
ac	32,27	-8,17	8,28	-21,53	57,95	1	2,64	5,32	ED
bc	55,30	-29,01	-0,10	18,07	40,83	1	1,86	5,32	ED
abc	46,53	-8,77	20,24	20,34	51,71	1	2,35	5,32	ED
Ortalama	48,52								

Tablo 4. 15 ve Tablo 4. 16'de verilmiş olan -1000 +212 µm boyut grubunda elde edilen sonuçlar etki değerlendirme açısından irdelendiğinde ise, TNTE tenörü üzerinde masa eğimi dışındaki parametrelerin F Hesap değerlerinin F Tablo değerlerinden düşük olması nedeniyle gerek tek

başına veya gerekse diğer parametreler ile kombinasyonları noktasında bir etkilerinin bulunmadığı sonucu ortaya çıkmıştır. Parametrelerin TNTE zenginleştirme verimi üzerindeki etkisinde ise yine benzer şekilde sadece masa eğimi parametresinin F Hesap değerlerinin F Tablo değerlerinden yüksek olması nedeniyle tek başına etkisinin bulunduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

-212+38 µm Boyut Grubu Yates/ANOVA Sonuçları

Değişken parametrelerin -212+38 µm boyut grubu TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları sırasıyla Tablo 4. 17 ve Tablo 4. 18'de verilmiştir.

Tablo 4. 17: Değişken parametrelerin -212+38 µm boyut grubu TNTE tenörü üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Deney Sonuçları (TNTE ppm)	1. İterasyon	2. İterasyon	Toplam Etki (TE)	$[TE]^2/8$	Serbestlik derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar
1	**2435,09**	**4912,61**	**8710,76**	**17703,10**					
a	2477,52	3798,15	8992,34	-124,96	1951,88	1	0,19	5,32	ED
b	**1896,67**	**5100,81**	**47,24**	**-2323,74**	**674970,95**	**1**	65,35	**5,32**	**E**
ab	1901,48	3891,53	-172,20	-325,08	13209,63	1	1,28	5,32	ED
c	2521,59	42,43	-1114,46	281,58	9910,91	1	0,96	5,32	ED
ac	2579,22	4,81	-1209,28	-219,44	6019,24	1	0,58	5,32	ED
bc	2060,68	57,63	-37,62	-94,82	1123,85	1	0,11	5,32	ED
abc	1830,85	-229,83	-287,46	-249,84	7802,50	1	0,76	5,32	ED
Ortalama	2212,89								

Tablo 4. 18: Değişken parametrelerin -212+38 µm boyut grubu TNTE zenginleştirme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

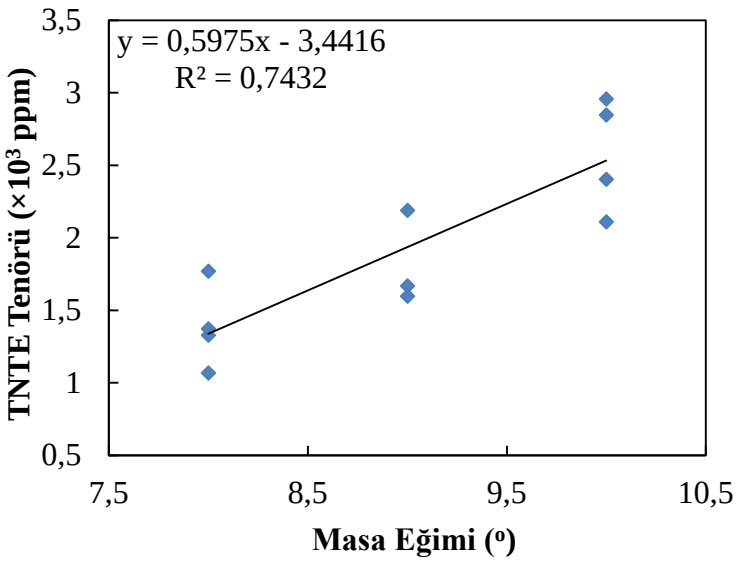
Yates Düzeni	Deney Sonuçları (TNTE Verim%)	1. İterasyon	2. İterasyon	Toplam Etki (TE)	$[TE]^2/8$	Serbestlik derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (%)
1	**62,62**	**124,58**	**262,86**	**533,12**						**63.00**
a	**61,96**	**138,28**	**270,26**	**-11,85**	**17,57**	**1**	**19,89**	**5,32**	**E**	**62.45**
b	**66,79**	**130,02**	**4,04**	**23,93**	**71,58**	**1**	**81,07**	**5,32**	**E**	**66.41**
ab	**71,49**	**140,24**	**-15,89**	**10,28**	**13,22**	**1**	**14,97**	**5,32**	**E**	**71.00**
c	**70,21**	**-0,67**	**13,70**	**7,40**	**6,84**	**1**	**7,75**	**5,32**	**E**	**69.83**
ac	**59,81**	**4,70**	**10,23**	**-19,93**	**49,63**	**1**	**56,20**	**5,32**	**E**	**59.32**
bc	72,87	-10,40	5,37	-3,48	1,51	1	1,71	5,32	ED	73.25
abc	67,38	-5,49	4,92	-0,45	0,03	1	0,03	5,32	ED	67.87
Ortalama	66,64									

Bu sonuçlara göre iki boyut grubunda TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. -1000+212 µm boyut grubunda sadece masa eğimi olmak üzere tek bir parametrenin sonuçlar üzerinde

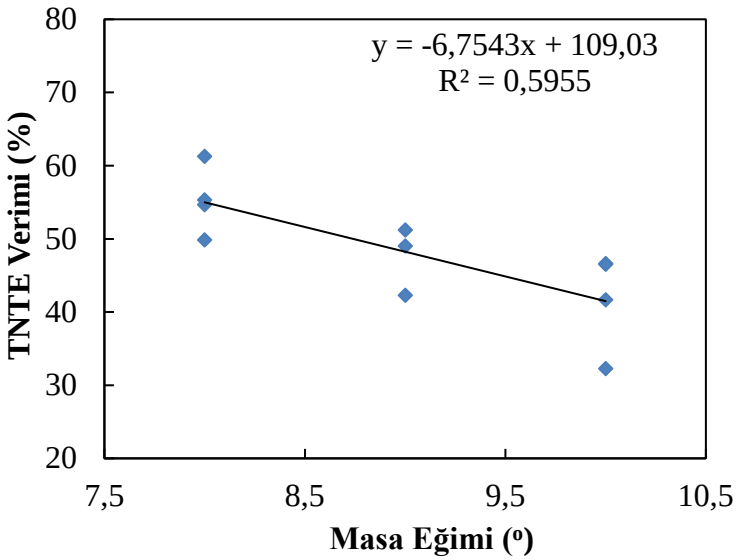
istatistiksel açıdan anlamlı bir etkisi olduğu belirlendiğinden masa eğimi ile tenör ve verim arasındaki ilişkiye dayanan tekli korelasyon analizi, -212+38 µm boyut grubunda ise yine TNTE tenörü açısından masa hızı olmak üzere tek bir parametrenin sonuçlar üzerinde istatistiksel açıdan anlamlı bir etkisi olduğu belirlendiğinden masa hızı ile tenör arasındaki ilişkiye dayanan tekli korelasyon analizi gerçekleştirilmiştir. 212+38 µm boyut grubunda TNTE zenginleştirme verimi üzerindeki etkisinde ise masa hızı/su debisi ve her üç parametrenin kombinasyonu dışındaki tüm parametre ve kombinasyonların etkili olduğu belirlendiğinden etkin parametreler kullanılarak Eşitlik 4.1'de görülen model oluşturulmuş ve bu modelin sonuçları ile deney sonuçları çoklu korelasyon analizi ile karşılaştırılmıştır.

$$Y = 34{,}38 - (2{,}44 \times A) - (0{,}20 \times B) + (18{,}36 \times C) + (0{,}04 \times A \times B) - (2{,}49 \times A \times C) \qquad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de A, B ve C değişkenleri kodlanmış parametrelerdir. -1000+212 µm boyut grubu TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi korealasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4. 48 ve Şekil 4. 49'da, -212+38 µm boyut grubu TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi korealasyon grafikleri ise sırasıyla Şekil 4. 50 ve Şekil 4. 51'de verilmiştir.

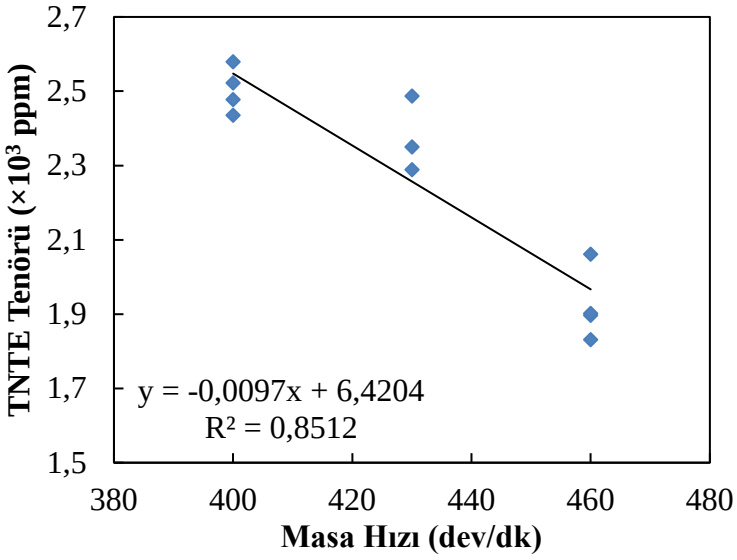


Şekil 4. 48: -1000+212 µm boyut grubu masa eğimi TNTE tenörü arasındaki ilişki.

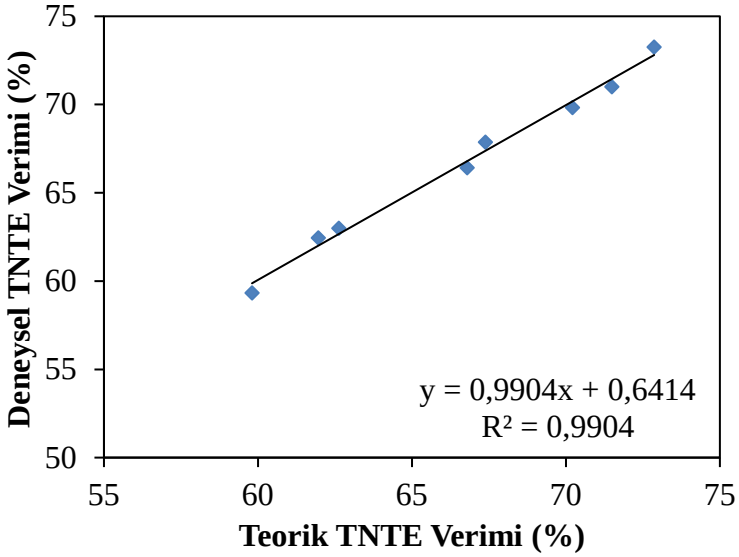


Şekil 4. 49: -1000+212 µm boyut grubu masa eğimi TNTE zenginleştirme verimi arasındaki ilişki.

Korelasyon grafiklerinde -1000+212 µm boyut grubunda masa eğimi ile tenör ve verim arasındaki ilişkinin anlamlılık derecesinin düşük olduğu görülmüş olup, masa eğimi ile tenör arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,7432 ve 0,5955 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 50: -212+38 µm boyut grubu masa hızı TNTE tenörü arasındaki ilişki.



Şekil 4. 51: -212+38 µm boyut grubu deneysel TNTE verimi ve hesap edilen TNTE verimi arasındaki ilişki.

-212+38 µm boyut grubunda masa hızı ile tenör arasındaki ilişkinin anlamlılık derecesinin 0,8512 korelasyon katsayısı (R^2) ile -1000+212 µm boyut grubunda görülenlerden nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür. -212+38 µm boyut grubunda TNTE zenginleştirme verimi üzerindeki etkisinde ise etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modelin sonuçları ile deney sonuçları ilişkinin yüksek derecede anlamlı olduğu ortaya konulmuş olup, Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) 0,9904 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2.4. Nihai Zenginleştirme Sonuçları

Sarsıntılı masa deneylerinde elde edilen sonuçlar numunenin karakterizasyon çalışmaları kapsamında hesaplanmış Taggart zenginleştirme kriteri sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, yaklaşık 1,62 gibi yüksek olmayan bir Taggart kriterinin işaret ettiği şekilde numunenin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesinde ayrımda zorluklar bulunduğu sonucuna varılmıştır. -1000+212 µm ve -212+38 µm boyut gruplarının Taggart kriterleri arasındaki görülen fark parametre optimizasyonu sonuçlarına da yansımış, Taggart kriteri daha yüksek olan -212+38 µm boyut grubunda elde edilen TNTE zenginleştirme verimi -1000+212 µm boyut grubuna kıyasla daha yüksek olmuştur. Hesaplanan Taggart kriteri değerleri proses mineralojisi incelemelerinde elde edilen bulgular ile birlikte yorumlandığında numunede baskın olarak bulunan iki NTE minerali olan allanit ve çevkinit, her ne kadar iri faz boyutlarında serbest olarak bulunsa da, özgül ağırlığı allanit mineraline göre kayda değer ölçüde yüksek olan çevkinit mineralinin (allanit: 3,85 gr/cm^3 / çevkinit: 4,50 gr/cm^3) faz boyut dağılımının allanite

göre daha ince olmasına bağlı olarak -212+38 µm boyut grubunda daha yüksek oranda (allanit -212 µm oranı: %46 / çevkinit -212 µm oranı: %70) bulunması, ilgili boyut fraksiyonunda NTE mineralleri ile gang mineralleri arasında daha yüksek bir özgül ağırlık farkı, buna bağlı olarak da daha etkin bir sarsıntılı masa zenginleştirme sonucu elde edilmesini sağlamıştır.

Sonuç olarak sarsıntılı masa kullanılarak gravite yöntemi ile yapılan ön zenginleştirme deneylerinden elde edilen bulgular numunenin ön zenginleştirilmesinde sarsıntılı masa ile zenginleştirme yönteminin tek başına kullanılmasının yeterli olmadığı ve numunenin TNTE tenörünün geliştirilmesi noktasında cevher zenginleştirme yöntemlerinin incelenmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

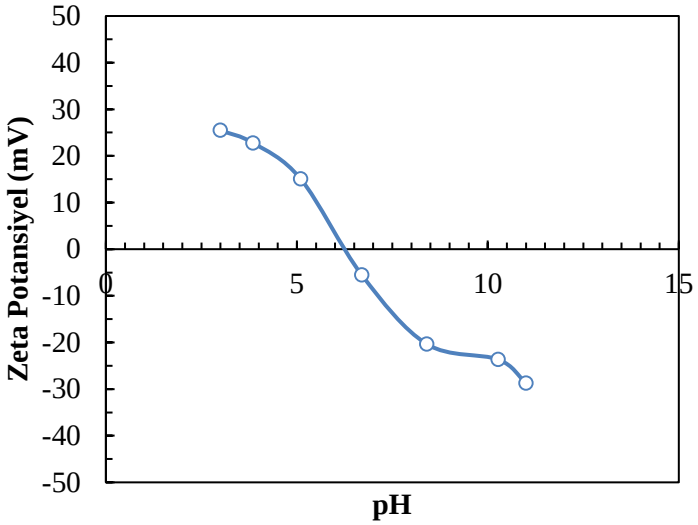
Bununla beraber sarsıntılı masa deneyleri sonucunda elde edilen TNTE tenör artışı oranlarının ve TNTE zenginleştirme verimlerinin, özellikle kompleks bir mineralojiye sahip NTE cevherlerinin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesi konusunda litartürdeki önceki çalışmalarda (Khanchi vd., 2014; Mackay vd., 2014; Schriner ve Anderson, 2015; Jordens vd., 2016) elde edilmiş olan sonuçlar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

4.3. YÜZEY KİMYASI VE FLOTASYON SONUÇLARI

4.3.1. Allanit Yüzey Kimyası

4.3.1.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Saf allanit numunesinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilinin elde edilmesi ve buna bağlı olarak numunenin sıfır yük noktasının (SYN) bulunması amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4. 52'de allanit numunesinin zeta potansiyel-pH profili görülmektedir.



Şekil 4. 52: Allanitin pH'ya bağlı zeta potansiyel profili.

Şekil 4. 52'te verilmiş olan zeta potansiyel-pH eğrisinden de görülebileceği üzere numunenin sıfır yük noktası (SYN) yaklaşık olarak pH 6,15'dir. pH 6,15'den düşük asidik pH değerlerinde numunenin yüzey yükünün pozitif olduğu ve yüzey yükünün pH 3'de 25 mV seviyesine kadar yükseldiği gözlenmiştir. pH 6,15'den yüksek bazik pH değerlerinde numunenin yüzey yükünün negatif olduğu ve yüzey yükünün pH 11'de -30 mV olduğu gözlenmiştir. Allanit mineralini kimyasal formülü ($(Ce,Ca,Y)_2(Al,Fe^{+3})_3(SiO_4)_3(OH)$) göz önünde bulundurulduğunda, allanit yüzeyinden hidrolize olarak ortama geçen ve potansiyeli tayin eden muhtemel iyonlar SiO_4^{-4} ve OH^- anyonları ile H^+, Ca^{+2}, Ce^{+3}, Al^{+3} ve Fe^{+3} katyonlarıdır.

Genel olarak NTE minerallerinin SYN değerleri incelendiğinde, NTE minerallerinin kafes yapılarında yer alan çeşitli bileşenlerin mineralizasyona bağlı olarak değişik oranlarda bulunabilmeleri nedeniyle, literatürde her bir mineral için nispeten geniş aralıklarda SYN değerleri bildirilmektedir (Zhang, 2014). Allanit için potansiyeli tayin eden muhtemel iyonların mineral yüzeyine adsrobsiyonun yaratacağı yüzey yüklerinin göz önünde bulundurulması neticesinde ise allanitin sıfır yük noktasının pH 2-6,5 aralığında olması beklenen bir sonuç olup, elde edilmiş olan bu sonuçlar önceki literatür (pH 4 ve 4,5) ile de uyumluluk göstermektedir (Komulski, 2009; Jordens vd., 2014).

4.3.1.2. Temas Açısı Ölçümleri

Deneylere esas olan numunenin herhangi bir kimyasal olmadan saf su ile etkileşimini ve numunenin doğal şartlarda hidrofillik veya hidrofobluk derecesini ortaya koymak amacıyla saf su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Tablo 4. 19'da saf su ile yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları verilmiştir.

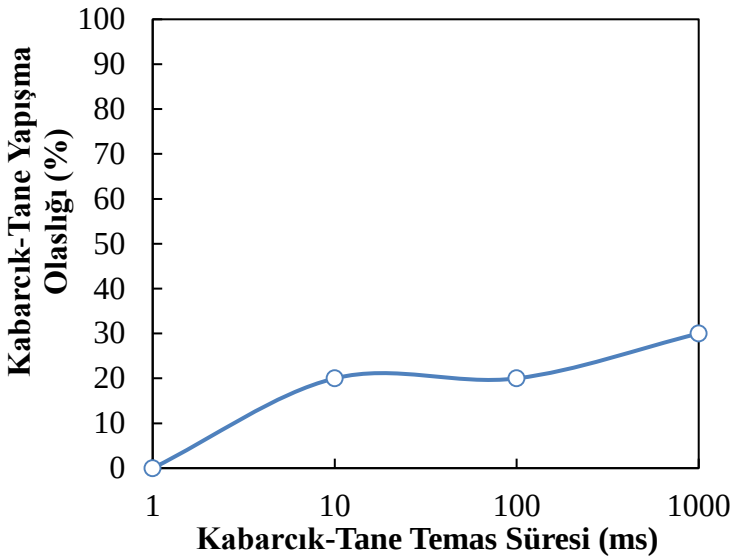
Tablo 4. 19: Allanitin temas açısı ölçümü sonuçları.

Ölçüm No	Sol Açı (º)	Sağ Açı (º)
1	34,29	35,12
2	30,09	31,90
3	24,29	21,37
4	27,57	30,39
5	23,52	27,05
6	39,46	33,10
7	22,61	24,00
8	21,67	23,00
9	22,53	22,97
10	17,83	15,82
Ortalama	26,39	26,47
	26,43	

Tablo 4. 19'dan da görülebileceği üzere saf su ile yapılan ölçümlerin sonucunda numunede herhangi bir yüzey aktif madde kullanılmadan elde edilen temas açısı ortalama 26,43º olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre numunenin hidrofil olduğunu söylemek mümkündür. Bununla beraber yüzeyin farklı noktalarından alınan temas açısı ölçümlerinde kayda değer bir varyasyon olduğu, yani yüzeyin her noktasında aynı derecede hidrofob özelliğin mevcut olmadığı görülmüştür. Temas açısı ölçümlerinde yüzey pürüzlüğünün ve kompozisyon açısından heterojenitenin elde edilen temas açısını etkilediği konuyla ilgili yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Drelich ve Miller, 1994; Merion vd., 2003).

4.3.1.3. Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Tayini

Allanit numunesinin herhangi bir yüzey aktif madde kullanılmadan elde edilecek kabarcık-tane etkileşiminin belirlenmesi amacıyla saf su ile kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri yapılmıştır. Saf su ile yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 53'te verilmiştir.



Şekil 4. 53: Allanitin saf su ile yapılan kabarcık-tane yapışma süresi sonuçları.

Şekil 4. 53'ten görüldüğü üzere numune reaktifsiz bir biçimde, özellikle 1000 ms gibi çok yüksek temas sürelerinde bile kabarcığa yapışamamaktadır. Bu da numunenin hidrofil olduğunu açıkca ortaya koymaktadır. Bu durumda flotasyon deneyleri için numunenin çeşitli kollektörler ile hidrofob hale getirilmesi gerekmektedir.

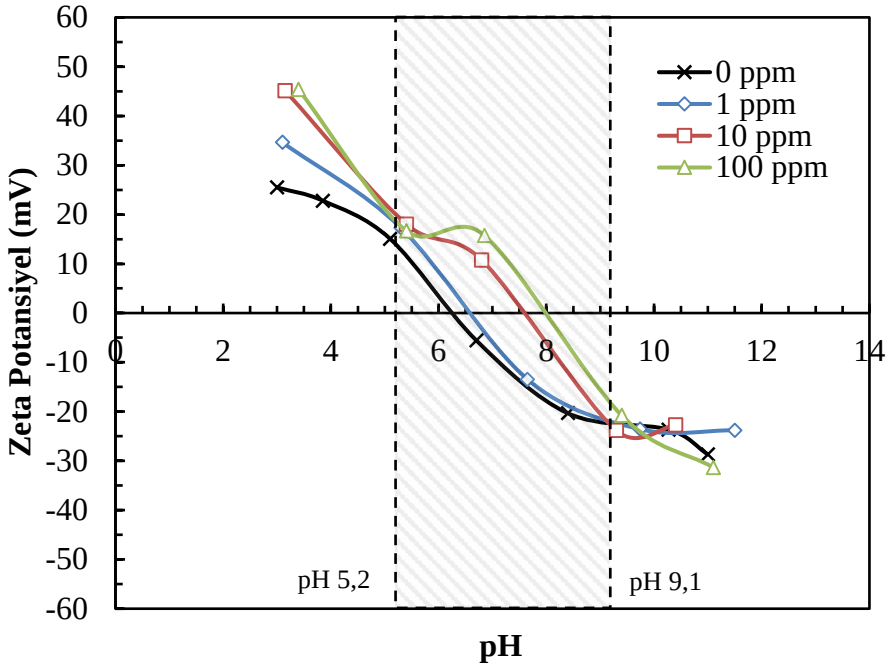
4.3.2. Toplayıcı Reaktif Sistemlerinin İncelenmesi

Deneylere esas olan numunenin flotasyon karakteristiklerini belirlemek ve buna bağlı olarak liç öncesi nihai ön zenginleştirme kadamesi olarak flotasyon ile zenginleştirmede uygulanmak üzere bir reçete oluşturmak amacıyla amin grubundan bir katyonik kollektör olan Flotigam EDA (Clariant, İsviçre), sülfo sükkinamat grubundan bir anyonik kollektör olan R845N (Cytec Solvay, Belçika) ve şelatlaştırıcı bir anyonik kollektör olan Benzohidroksamik Asit (BHA) (Sigma-Aldrich, ABD) olmak üzere üç farklı kollektör sistemi varlığında zeta potansiyeli ölçümleri, temas açısı ölçümleri, kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri ve mikro-flotasyon deneyleri yapılmıştır. Ölçümler ve deneylerde kullanılmak üzere Flotigam EDA, R845N ve BHA reaktiflerinin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve deneylerde bu çözeltiler sıvı faz olarak kullanılmıştır.

4.3.2.1 Flotigam EDA

Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Flotigam EDA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında, pH 3-11 arasında gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 54'te verilmiştir.



Şekil 4. 54: Allanitin Flotigam EDA varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.

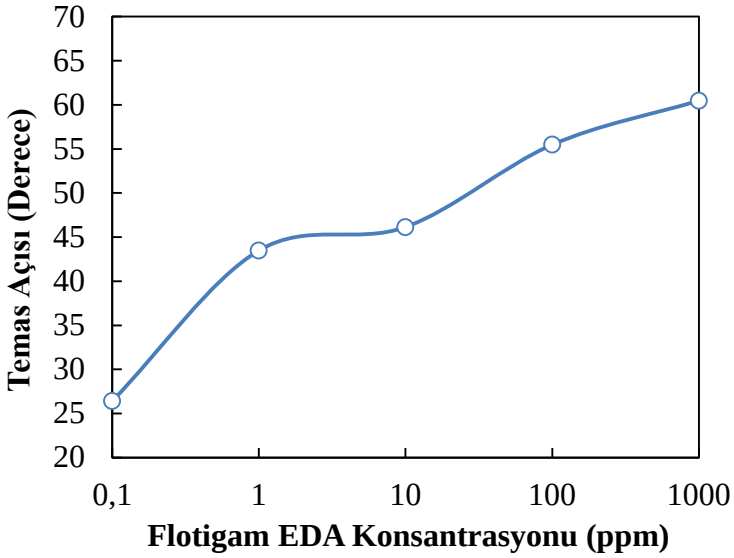
Zeta potansiyeli eğrisinden de görülebileceği üzere 1 ppm Flotigam EDA varlığında pH: 7 noktasında mineralin zeta potansiyeli negatifken, 10 ppm ve 100 ppm EDA konsantrasyonu varlığında aynı pH değerinde mineralin zeta potansiyeli artarak pozitif bölgeye geçmiştir. Şekil 4. 54'de pH 5,2 ile pH 9,1 arasında belirtilmiş olan, yüzey yükündeki artışın baskın olduğu bölge primer aminlerin çözelti kimyası özellikleri açısından değerlendirildiğinde literatürde daha önce yapılan çalışmalarda (Novich ve Ring, 1985) ortaya konulduğu üzere $R_xNH_{4-x}^+$ katyonu konsantrasyonun da bu bölge dahilinde en yüksek konsantrasyonda bulunması ile adsorpsiyona bağlı zeta potansiyel değişimini desteklemektedir. Zeta potansiyelinde pH 9 değerinden sonra kayda değer bir değişim olmaması ise her ne kadar mineral yüzeyindeki negatif yük en yüksek değerde olsa dahi amin katyonunun yüksek alkali şartlarda ortamda bulunan OH^- iyonları ile reaksiyon vererek serbest amin formuna geçmesi nedeniyle mineral yüzeyi ile fiziksel bir adsorbsiyon mekanizması göstermemesi ile açıklanabilir. pH 3 seviyesinde de yüzey yükünde yine benzer bir artışın söz konusu olduğu görülmektedir. Düşük

pH değerlerinde allanit yüzeyi ile amin arasında bir etkileşim olmakla beraber, bu etkileşimin yüksek asidik ortamlarda gerçekleşiyor olması doğal pH şartlarına yakın bir flotasyona tercih edilebilir olmayacağına işaret etmektedir.

Sonuç olarak özellikle 10 ve 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda ve pH 5,2 ile pH 9,1 arasında Flotigam EDA'nın allanit yüzeyine adsorplandığı belirlenmiştir.

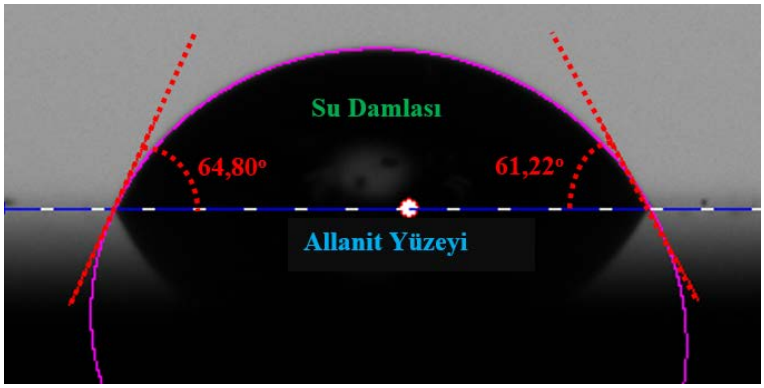
Temas Açısı Ölçümleri

Flotigam EDA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 55'te verilmiştir.



Şekil 4. 55: Allanitin Flotigam EDA konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği.

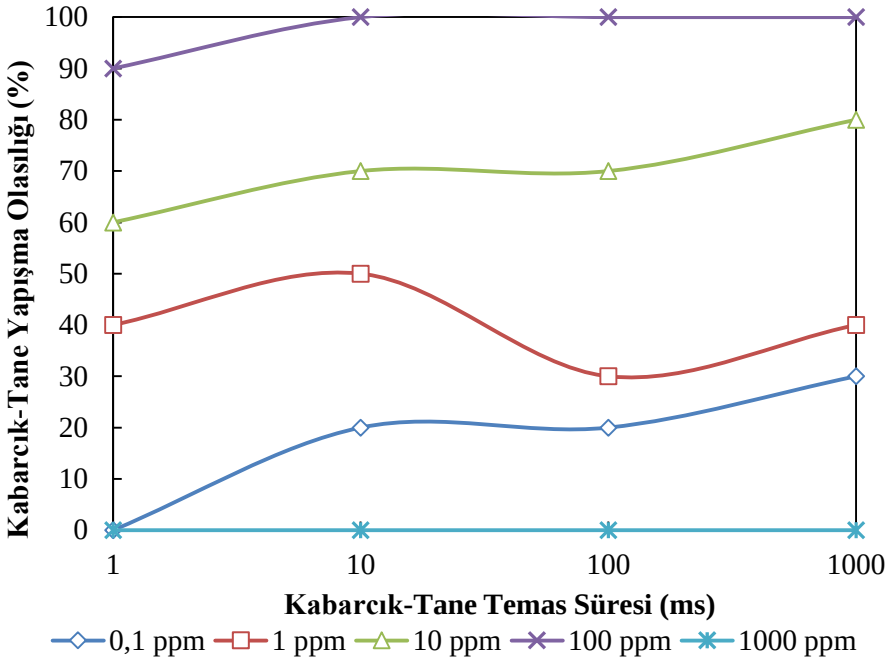
Şekil 4. 55'te verilen sonuçlara göre, Flotigam EDA konsantrasyonu artışı ile birlikte numune yüzeyinde elde edilen temas açısı da Flotigam EDA konsantrasyonuna paralel olarak artış göstermiştir. İncelenen en düşük konsantrasyon olan 1 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda elde edilen temas açısında yaklaşık 20 derecelik artış olmuştur. Bununla beraber en yüksek temas açısı 1000 ppm'de elde edilmiş olmakla birlikte özellikle 100 ppm konsantrasyondan sonra temas açısı artışının azalmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuçlar allanit yüzeyine Flotigam EDA adsorbsiyonu ile semi layer oluşumunun 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda tamamlanmaya yaklaştığını göstermektedir. 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı Şekil 4. 56'da görülmektedir.



Şekil 4. 56: 1000 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı.

Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Ölçümleri

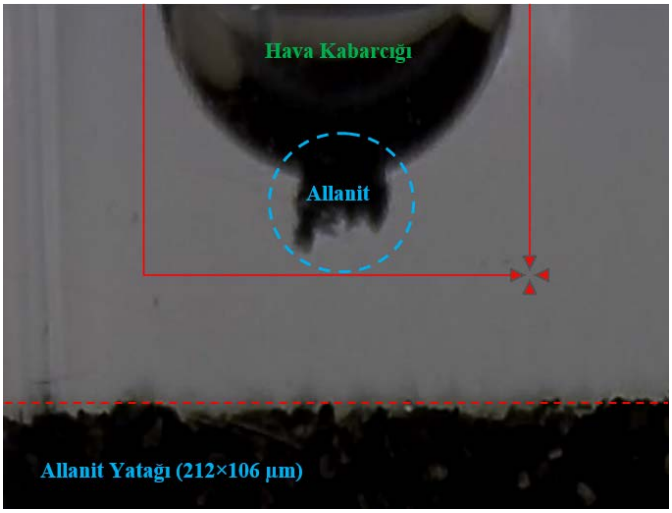
Flotigam EDA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 57'de verilmiştir.



Şekil 4. 57: Allanitin Flotigam EDA varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları.

Şekil 4. 57'da görülebileceği üzere 1 ppm EDA konsantrasyonunda 10 ms temas süresinde malzemenin %50'si kabarcığa yapışmıştır. 10 ppm EDA konsantrasyonunda ise 1 ms temas süresinde bile yapışma oranı %60 olmuştur. Yani %50 yapışmanın gerçekleştiği süre 1 ms'den daha kısa olup ölçüm sınırlarının dışında kalmıştır.

100 ppm EDA konsantrasyonunda yine benzer şekilde 1 ms temas süresinde yapışma oranı %90 ile ölçüm sınırlarının dışında kalmıştır. 1000 ppm EDA konsantrasyonunda ise yapışma verimi sıfırlanarak 1000 ms temas süresinde bile hiçbir yapışma gözlenmemiştir. Bu durum reaktifin kritik misel konsantrasyonu değerinin 1000 ppm konsantrasyonunda aşıldığına işaret etmektedir. 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonundaki allanit tane kabarcık yapışması Şekil 4. 58'de görülmektedir.

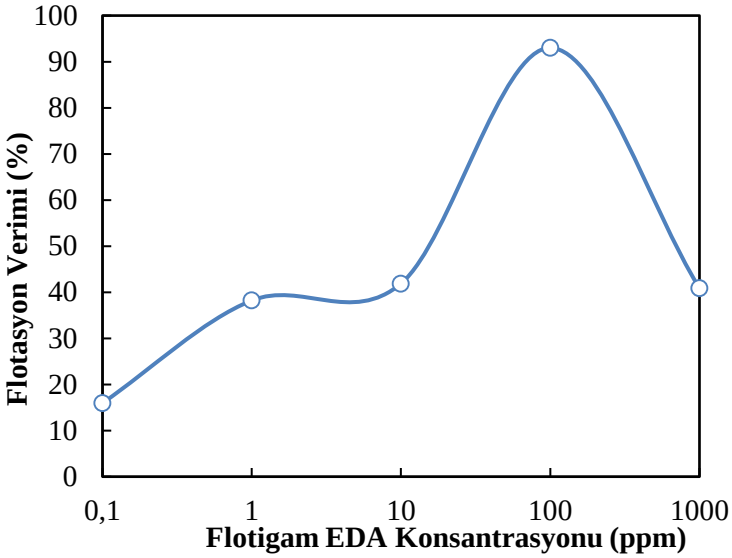


Şekil 4. 58: 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanitin kabarcığa yapışması.

Şekil 4. 58'de görülebileceği üzere 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda hava kabarcığı ile mineral yatağındaki taneler arasında yüksek derecede etkileşim elde edilmiş ve çok sayıda allanit tanesi hava kabarcığı yüzeyine tutunmuştur. Hava kabarcığına tutunan allanit tanelerinde şekilde de görülebileceği gibi salkımlaşma da gözlenmiş olup, 100 ppm Flotigam EDA konsantrasyonunda allanit yüzeylerinin temas açısı sonuçları ile korele olacak şekilde hidrofob hale geldiği sonucuna varılmıştır.

Mikro-flotasyon Deneyleri

Flotigam EDA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan mikro-flotasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4. 59'da verilmiştir.



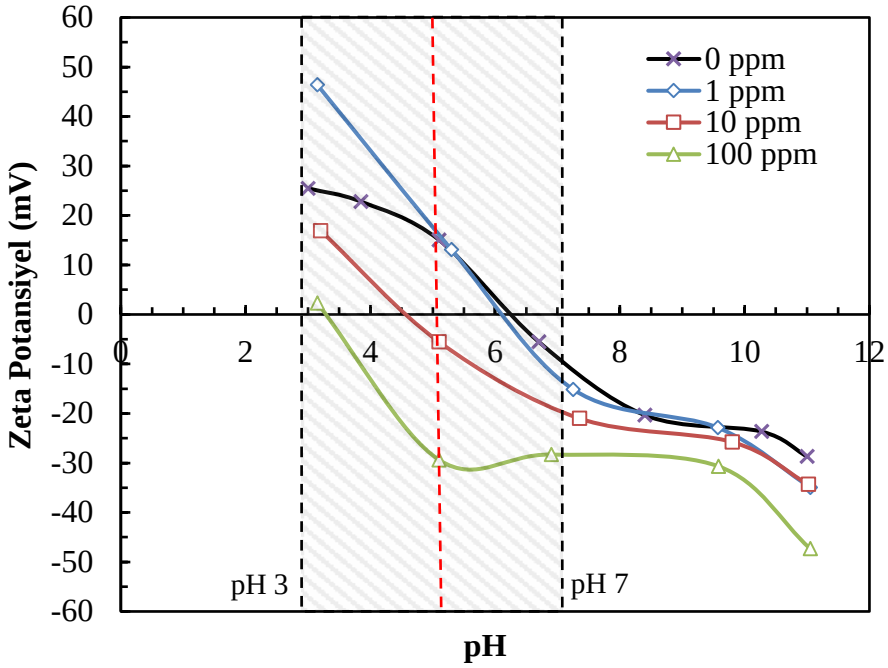
Şekil 4. 59: Allanitin Flotigam EDA konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi.

Şekil 4. 59'da verilen sonuçlara göre, reaktif konsantrasyonu artışı ile birlikte mikro-flotasyonda yüzen numune miktarı, buna bağlı olarak da flotasyon verimi paralel olarak artmıştır. 10 ppm EDA konsantrasyonunda flotasyon verimi, yaklaşık %38 verim elde edilen 100 ppm EDA konsantrasyonuna kıyasla yaklaşık %55 gibi bir artışla %93 seviyelerine kadar yükselmiştir. Bununla beraber 1000 ppm EDA konsantrasyonunda flotasyon verimi %40 seviyesine düşmüştür. Bu durum kabarcık-tane etkileşimi ölçümlerinde de gözlendiği üzere reaktifin kritik misel konsantrasyonu (KMK) değerinin 1000 ppm konsantrasyonunda aşıldığında işaret etmektedir. Bu nedenle 100 ppm'den daha yüksek konsantrasyonların flotasyon işlemi açısından uygulanabilir sınırları aştığı söylenebilmektedir.

4.3.2.2. R845N

Zeta Potansiyeli Ölçümleri

R845N reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında, pH 3-11 arasında gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 60'ta verilmiştir.



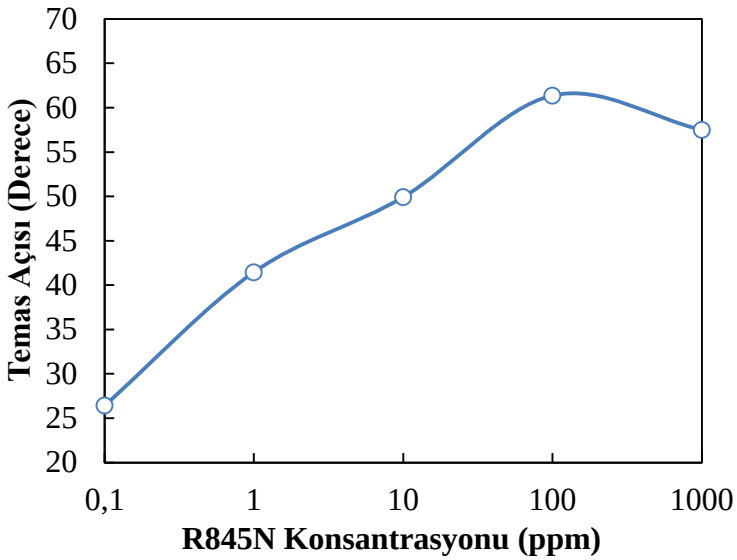
Şekil 4. 60: Allanitin R845N varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.

pH değerlerinde allanitin yüzey yükünde azalma gözlenmiştir. Oksit minerallerinin flotasyonunda sülfonat ve sukkinamat tipi toplayıcıların adsorpsiyonunun hem fiziksel (Bayraktar vd., 1997) hem de kimyasal karakterli olarak gerçekleşebileceği (Choi vd., 1998) literatürdeki çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuştur.Yine Şekil 4. 60'de görüldüğü üzere özellikle 100 ppm gibi yüksek R845N konsantrasyonlarında zeta potansiyelinde kaydadeğer bir değişimin gözlenmesi, allanit ile R845N arasında fiziksel bir adsorpsiyonun varlığına işaret etmektedir. Bununla beraber zeta potansiyelinde bu azalma pH 3 ve pH 7 aralığında önemli derecede daha yüksek olmuştur. Bu noktada alkil sükkinamat tipi bir reaktif olan R845N'nin pH 3-7 aralığında tamamen iyonlaşarak mineral yüzeyi ile sükkinamat iyonu arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim sonucunda mineralin bu aralıklardaki zeta potansiyelinde fiziksel adsorpsiyon kaynaklı daha yüksek bir değişim olduğu düşünülebilir. Zeta potansiyeli eğrisinden de görülebileceği üzere 1 ppm R845N varlığında pH 5 noktasında mineralin zeta potansiyeli pozitifken, 10 ppm ve 100 ppm R845N konsantrasyonu varlığında aynı pH değerinde mineralin zeta potansiyeli artarak negatif bölgeye geçmiştir. Dolayısıyla allanitin SYN 10 ppm ve 100 ppm R845N konsantrasyonlarında yaklaşık olarak 3,25 ve 5 değerlerine kaymıştır. Bu sonuçlar özellikle 10 ve 100 ppm R845N konsantrasyonunda ve pH 3-7 aralığında kullanılan R845N'nin allanit yüzeyine fiziksel karakterli ve daha yoğun olarak adsorplandığına işaret etmektedir. Bununla beraber pH 7'den sonra da gerçekleşen asorpsiyonun R845N'in bu pH noktasından

sonra özellikle 100 ppm konsantrasyonunda iyonlaşmadan allanit yüzeyine çökmesi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

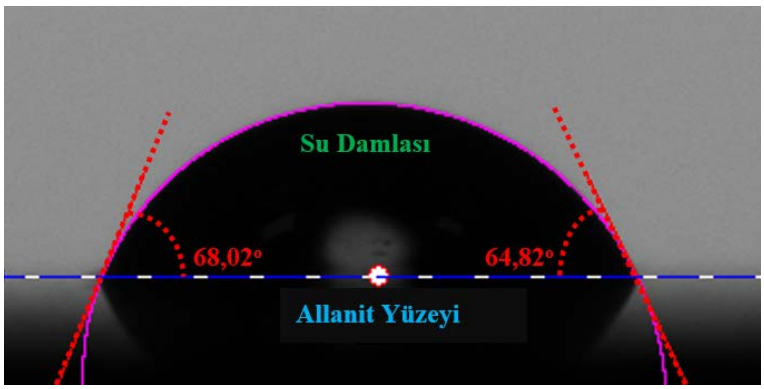
Temas Açısı Ölçümleri

R845N reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan temas açısı deney sonuçları Şekil 4. 61'de verilmiştir.



Şekil 4. 61: Allanitin R845N konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği.

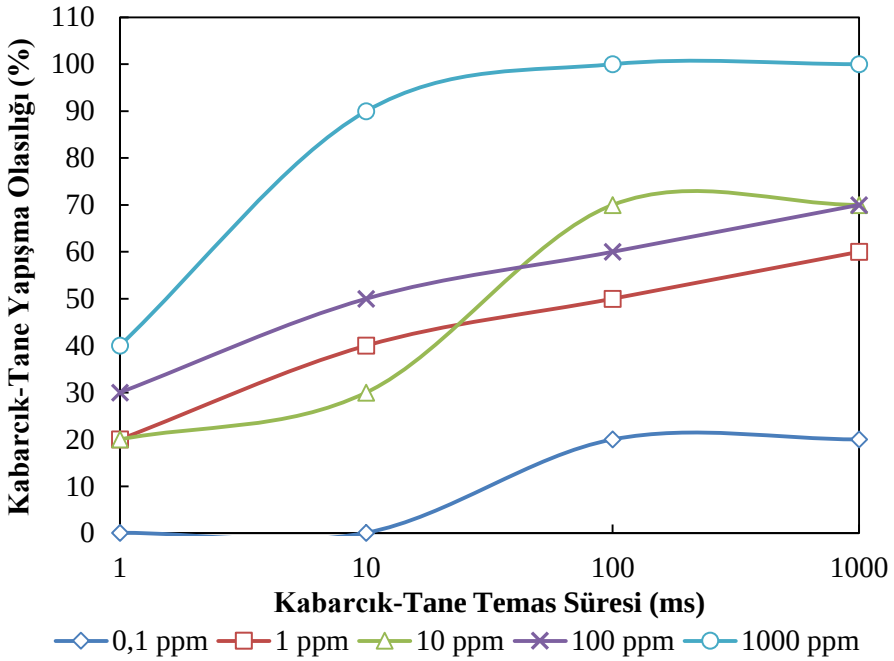
Şekil 4. 61'de verilen sonuçlara göre, R845N konsantrasyonu artışı ile birlikte numune yüzeyinde elde edilen temas açısı da neredeyse doğrusal olarak artmaktadır. En yüksek temas açısı 100 ppm R845N konsantrasyonunda elde edilmiş olmakla birlikte bu konsantrasyondan sonra temas açısında önemli bir değişim gözlenmemiştir. 1000 ppm R845N konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı Şekil 4. 62'de verilmiştir.



Şekil 4. 62: 1000 ppm R845N konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı.

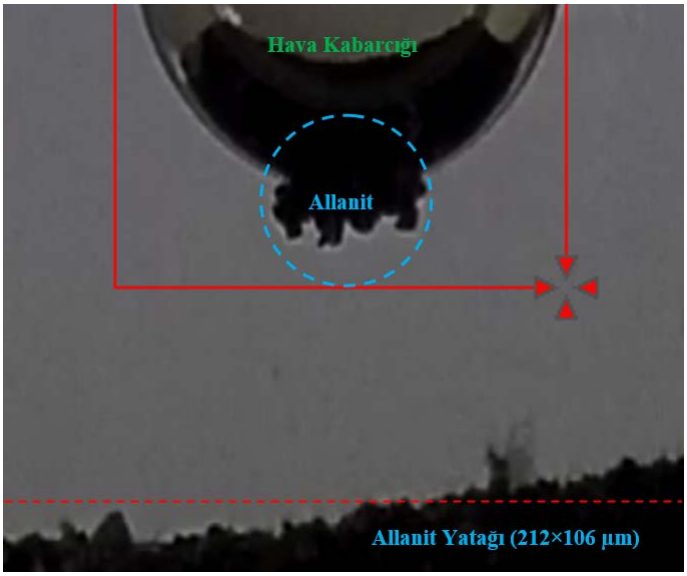
Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Ölçümleri

R845N reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 63'te verilmiştir.



Şekil 4. 63: Allanitin R845N varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları.

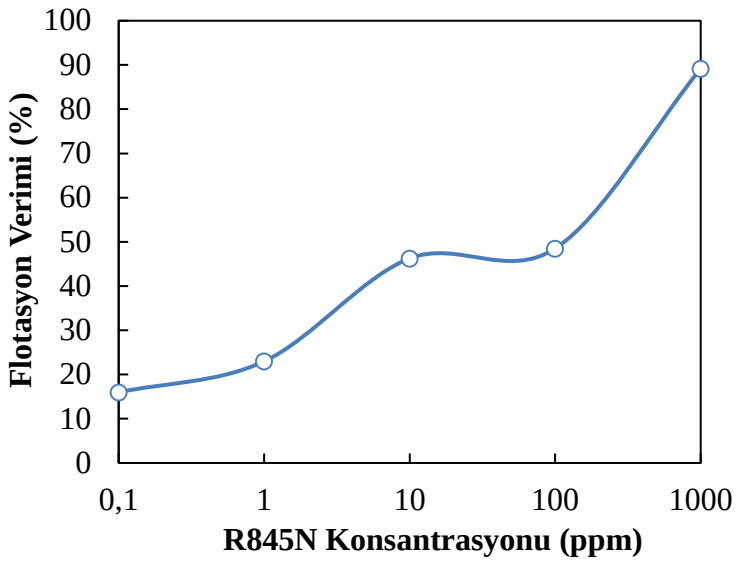
Deneylerden elde edilen veriler ışığında en düşük kabarcık-tane yapışma süresi 1000 ppm R845N konsantrasyonunda elde edilmiştir. 1000 ppm R845N konsntrasyonunda %50 yapışma oranının elde edildiği yapışma süresi yaklaşık 1,5 ms olmuştur. Diğer konsantrasyonlar olan 100 ppm, 10 ppm ve 1 ppm'de %50 yapışma oranının elde edildiği yapışma süreleri ise sırasıyla; 10 ms, 30 ms ve 100 ms olmuştur. Sonuç olarak 100 ppm ve 1000 ppm konsantrasyonların yapışma süresi açısından en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. 1000 ppm R845N konsantrasyonundaki allanit tane kabarcık yapışması Şekil 4. 64'te görülmektedir.



Şekil 4. 64: 1000 ppm R845N konsantrasyonunda allanitin kabarcığa yapışması.

Mikro-flotasyon Deneyleri

R845N reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan mikroflotasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4. 65'te verilmiştir.



Şekil 4. 65: Allanitin R845N konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi değişim grafiği.

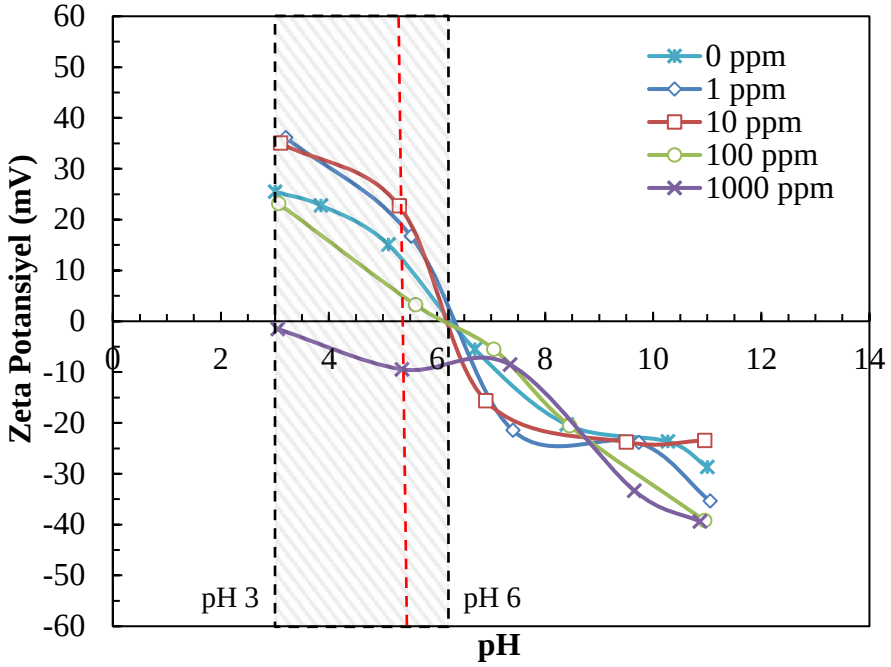
Şekil 4. 65'te verilen sonuçlara göre, R845N konsantrasyonu artışı ile birlikte mikro-flotasyonda yüzen numune miktarı, buna bağlı olarak da flotasyon verimi paralel olarak artmıştır. Flotasyon verimi, özellikle yaklaşık %46 olduğu 10 ppm R845N konsantrasyonundan sonra denenen 1000 ppm R845N konsantrasyonunda yaklaşık %53 gibi bir artışla %89

seviyelerine kadar yükselmiştir. Bununla beraber flotasyon veriminde bir önceki konsantrasyon olan 100 ppm'den sonra elde edilen bu önemli artışın, Şekil 4. 65'te görülen genel verim trendi ile uyum göstermediği ve R845N'nin köpürtücü özelliğine bağlı olarak aşırı köpük oluşumu sonucunda mekanik taşınmaya bağlı reel bir artış olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3.2.3. BHA

Zeta Potansiyeli Ölçümleri

BHA reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında, pH 3-11 arasında gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 66'da verilmiştir.



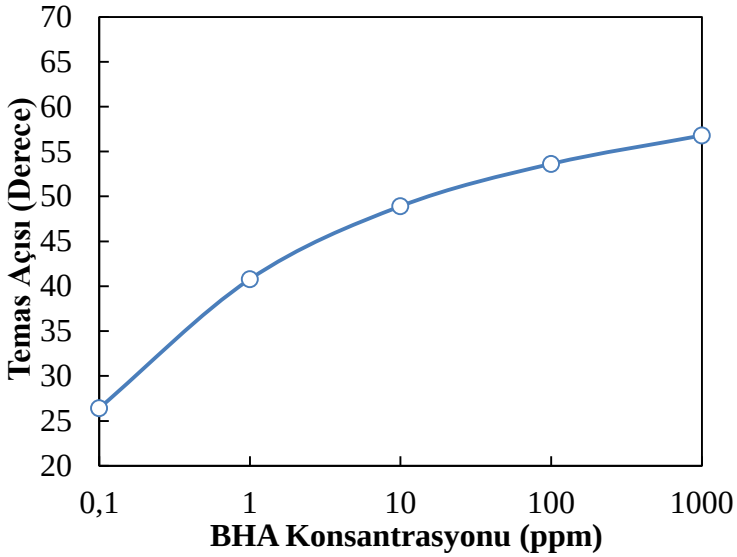
Şekil 4. 66: Allanitin BHA varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.

Hidroksamat toplayıcıların halihazırda kabul edilen yüzey adsorpsiyonu mekanizması, çözünmüş bir metal katyonunun hidrolizi, akabinde çözeltide bir hidroksil kompleksinin oluşması ve daha sonra bu kompleksin mineral yüzeyine adsorpsiyonu şeklindedir (Jordens vd., 2014). Şekil 4. 66'da verilen zeta potansiyeli-pH grafiğinden görülebileceği üzere; 10 ppm üzerinde ve eşit/altında BHA miktarları varlığında allanit mineralinin zeta potansiyel trendlerinde iki farklı değişim trendi gözlenmiştir. 1 ppm ve 10 ppm BHA konsantrasyonunda özellikle pH3-6 aralığında allanit yüzey yükü artmıştır. Bu durumun muhtemel nedeninin düşük BHA konantrasyonlarında BHA adsorpsiyon mekanizmasının düşük konsantrasyon nedeniyle

tamamlanamayarak sadece pozitif yüklü kompleklerin mineral yüzeyinde oluşması sonucunda yüzeyi daha da pozitif hale getirmesi gösterilebilmektedir. Bununla beraber BHA'nın kollektör mekanizmasının alkil-hidroksamik aside (AHA) benzer olduğu düşünülmektedir. Bu durum da artan kollektör dozajında, mineral üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin öncelikle BHA tarafından işgal edilebilmesini sağlamaktadır (Gibson vd., 2015). Buna bağlı olarak da 100 ppm ve 1000 ppm BHA kosantrasyonunda özellikle pH 3-6 aralığında mineralin yüzey yükünde azalma gözlenmiştir. 1 ppm ve 10 ppm BHA konsantrasyonunda pH 5,5 noktasında mineralin zeta potansiyeli yaklaşık 20 mV değeri ile pozitifken, 100 ppm ve 1000 ppm BHA konsantrasyonunda aynı pH değerinde mineralin zeta potansiyeli önemli derecede azalarak 100 ppm BHA konsantrasyonunda 3 mV seviyesinde olmuş, 1000 ppm BHA konsantrasyonda ise yaklaşık -9,5 mV değeri ile negatif bölgeye geçmiştir. Bu zeta potansiyelindeki negatif değişim ise test edilen pH değerlerinde, pH bazik olarak arttıkça giderek azalmıştır. BHA'nın molekül yapısı açısından anyonik bir yüzey aktif madde olduğu göz önünde bulundurulursa, BHA'nın mineral yüzeyine adsorbe edildikten sonra anyonik BHA'nın iyonlaşması nedeniyle zeta potansiyelinin daha negatif hale geldiği anlaşılabilmektedir. Bu sonuçlar konu ile ilgili literatürle (Wu ve Zhu, 2006) uyumlu olmakla beraber BHA'nın negatif zeta potansiyeli şartlarında da bazı minerallerin yüzeyine adsorplanabildiği, bu nedenle tamamen elektrostatik çekim temelli bir adsorpsiyondan ziyade spesifik adsorpsiyon veya kimyasal bileşik bazlı adsorpsiyon mekanizmalarının da BHA'nın mineral yüzeylerine adsorpsiyonunda rol oynuyor olabileceği düşünülmelidir. Sonuç olarak özellikle 100 ve 1000 ppm BHA konsantrasyonları ve pH 3–6,5 aralığında BHA'in allanit yüzeyine adsorplandığına işaret etmektedir.

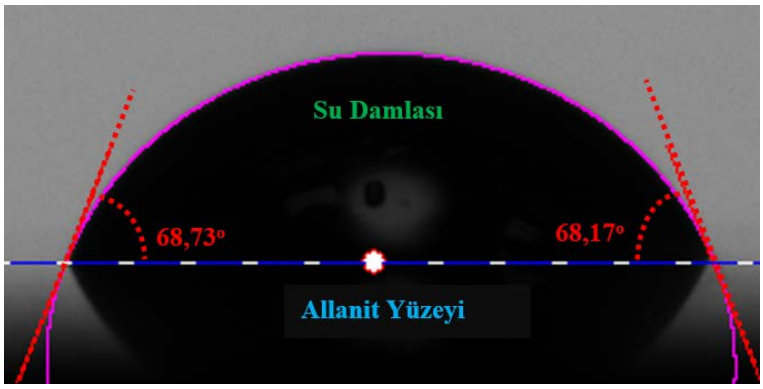
Temas Açısı Ölçümleri

BHA reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan temas açısı deney sonuçları Şekil 4. 67'de verilmiştir.



Şekil 4. 67: Allanitin BHA konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği.

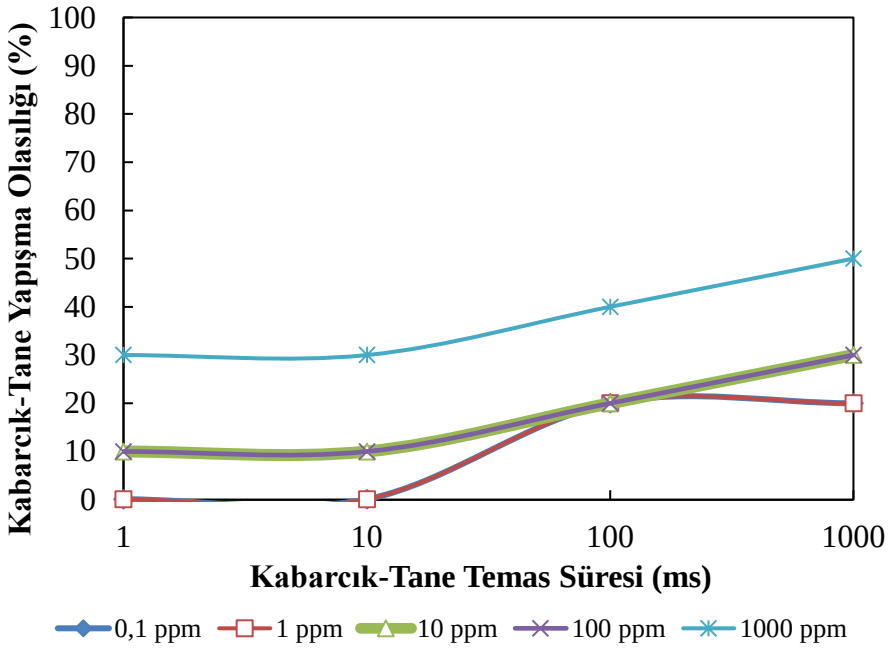
Şekil 4. 67'de verilen sonuçlara göre, BHA konsantrasyonu artışı ile birlikte numune yüzeyinde elde edilen temas açısı da neredeyse doğrusal olarak artmaktadır. En yüksek temas açısı yaklaşık 57^{o} ile 1000 ppm'de elde edilmiştir. 1000 ppm BHA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı Şekil 4. 68'de görülmektedir.



Şekil 4. 68: 1000 ppm BHA konsantrasyonunda allanit yüzeyinde elde edilen temas açısı.

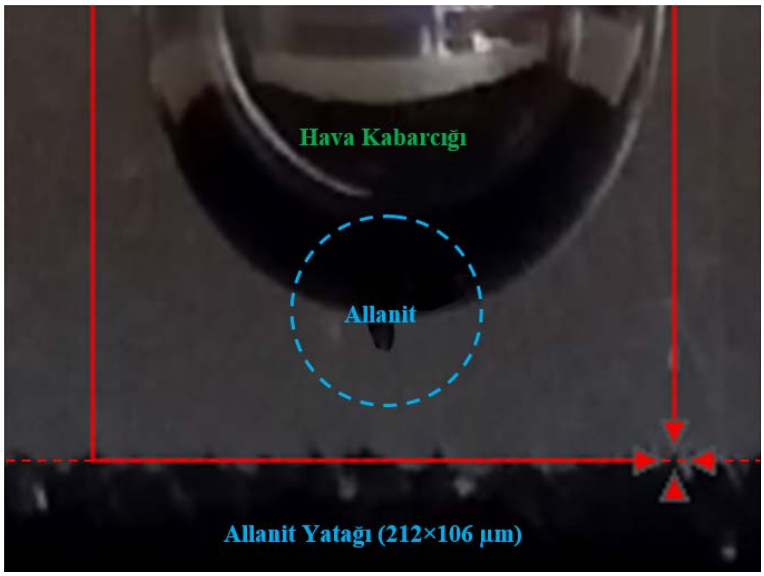
Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Ölçümleri

BHA reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan kabarcık-tane etkileşimi ölçümlerinin sonuçları Şekil 4. 69'da verilmiştir.



Şekil 4. 69: Allanitin BHA varlığında yapılan kabarcık-tane yapışma süresi ölçümleri sonuçları.

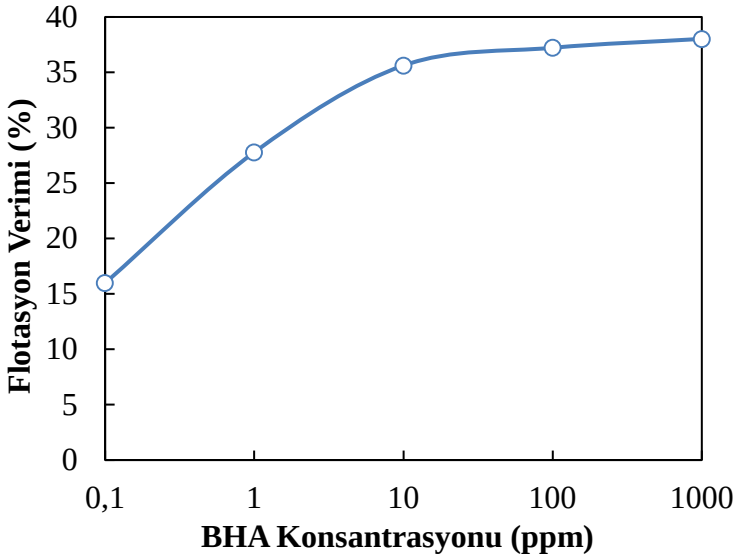
Deneylerden elde edilen bulgular incelendiğinde %50 yapışma oranına sadece 1000 ppm konsantrasyonunda ulaşılabilmiş olup, 1 ppm, 10 ppm ve 100 ppm konsantrasyonları için aynı temas süresindeki yapışma oranları sırasıyla %20, %30 ve %30 olmuştur. 1000 ppm BHA konsantrasyonundaki allanit tane kabarcık yapışması Şekil 4. 70'te görülmektedir.



Şekil 4. 70: 1000 ppm BHA konsantrasyonundaki allanit tane kabarcık yapışması.

Mikro-flotasyon Deneyleri

BHA reaktifinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında yapılan mikroflotasyon deneylerinin Şekil 4. 71'de verilmiştir.

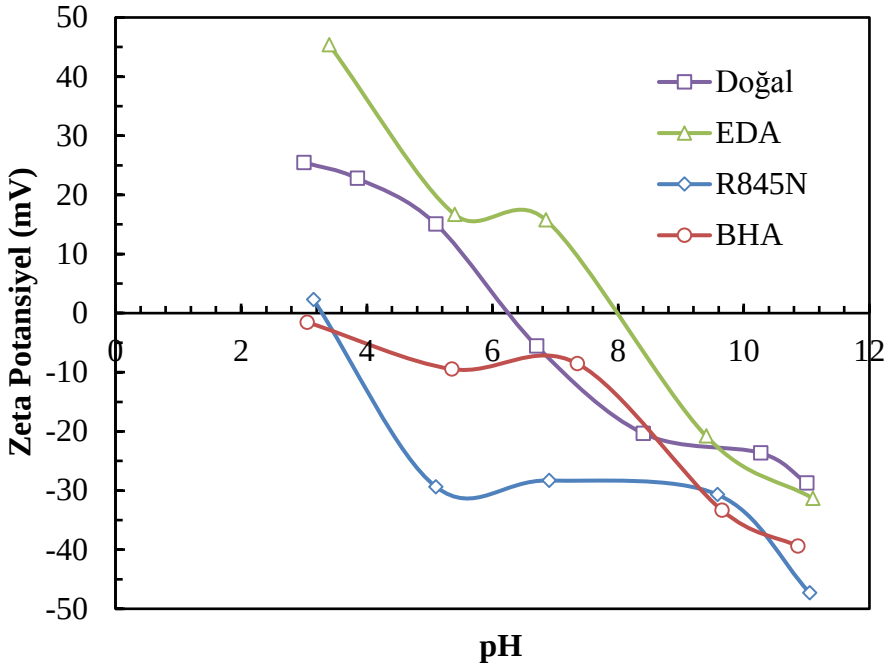


Şekil 4. 71: Allanitin BHA konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimi.

Şekil 4. 71'de verilen sonuçlara göre, BHA konsantrasyonu artışı ile birlikte mikroflotasyonda yüzen numune miktarı, buna bağlı olarak da flotasyon verimi belirli bir noktaya kadar artış göstermiştir. Bununla beraber flotasyon verimi, 10 ppm BHA konsantrasyonundan sonra önemli bir artış göstermemiştir.

4.3.3. Zeta Potansiyel Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Allanitin herhangi bir toplayıcı kullanılmadan ve 100 ppm EDA, 100 ppm R845N ve 1000 ppm BHA toplayıcıları varlığında elde edilmiş olan zeta potansiyel-pH profilleri Şekil 4. 72'de görülmektedir.



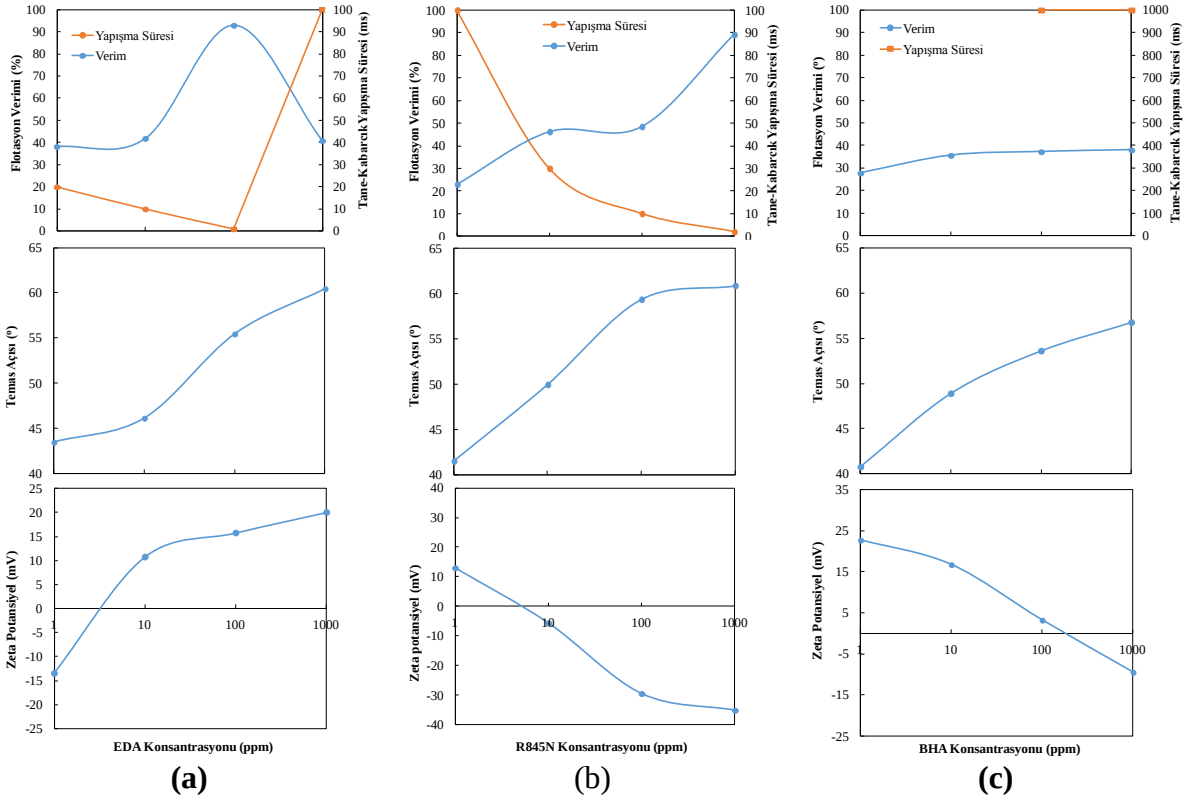
Şekil 4. 72: Allanit zeta potansiyel-pH profilinin toplayıcı varlığında değişimi.

Şekil 4. 72'den de görülebileceği üzere incelenen her üç toplayıcı da allanitin SYN değerini daha düşük veya daha yüksek pH değerlerine kaydırmaktadır. Bu durum her üç toplayıcının da allanit yüzeyine adsorplandığı göstermektedir. Bununla beraber anyonik ve katyonik toplayıcıların SYN pH değerini değiştirme durumları allanit yüzeyinin pH aralığındaki işaretine bağlı olarak ve fiziksel bir adsorpsiyonu işaret eder şekilde katyonik bir toplayıcı olan EDA'da pozitif yönde, anyonik toplayıcılar olan R845N ve BHA'da ise negatif yönde olmuştur.

Buna göre allanitin doğal SYN olan 6,15; 100 ppm Flotigam EDA ile 8'e yükselmiş, 100 ppm R845N ile ise 3,3'e düşmüştür. 1000 ppm BHA varlığında ise incelenen tüm pH aralıklarında allanit zeta potansiyel değeri negatif olmakla birlikte zeta potansiyel-pH eğrisinin trendine göre 1000 ppm BHA varlığında allanit SYN'nın yaklaşık 2,5-3 arasında bir değere sahip olacağı söylenebilmektedir. Anyonik iki toplayıcı olan R845N ve BHA'nın allanit zeta potansiyel değerini değiştirme durumları kendi aralarında değerlendirildiğinde ise R845N'nin yaklaşık pH 3-9 aralığında benzer şekilde değiştirdiği ancak R845N ile allanit zeta potansiyelinin özellikle pH 5-7 aralığında daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun muhtemel nedenlerinden biri olarak R845N ve BHA toplayıcılarının farklı adsorpsiyon mekanizmalarını gösterilebilir.

4.3.4. Mikro-Flotasyon Verimi, Temas Açısı ve Zeta Potansiyel ile Kabarcık-Tane Yapışma Süresi Arasındaki İlişkinin Değerlendirilmesi

Flotigam EDA, R845N ve BHA'nın farklı konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileri varlığında gerçekleştirilen mikro-flotasyon, kabarcık-tane yapışma süresi, temas açısı ve zeta potansiyel ölçümü sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 4. 73'te verilmiştir.



(a) (b) **(c)**

Şekil 4. 73: Flotigam EDA (a), R845N (b) ve BHA (c) mikro-flotasyon, kabarcık-tane yapışma süresi, temas açısı ve zeta potansiyel sonuçlarının karşılaştırılması.

Şekil 4. 73'te görülebileceği üzere Flotigam EDA konsantrasyonu artışı ile beraber flotasyon veriminde artma ve kabarcık-tane yapışma süresinde azalma gözlenmiştir. Bununla beraber 10 ve 100 ppm EDA konsantrasyonlarında elde edilen yapışma süreleri 1 ms'nin altında olmakla beraber ölçüm sınırlarının dışında olduğu için azalma trendleri grafik üzerinde gösterilememiştir. 100 ppm'den sonra incelenen 1000 ppm konsantrasyonunda ise yapışma gözlenmediği için yapışma süresi artış trendinde maksimum 100 olarak grafik edilmiş, flotasyon verimi ise önemli oranda azalmıştır. Bu sonucun muhtemel nedeni ise daha önce de bahsedildiği üzere reaktifin kritik misel konsantrasyonu değerinin 1000 ppm konsantrasyonunda aşılmasıdır.

Flotigam EDA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında gerçekleştirilen temas açısı ve kabarcık-tane yapışma süresi sonuçları arasında ise korelasyon elde edilememiştir. Bu durum ise ölçüm yöntemine bağlı olarak temas açısı ölçümlerinde kullanılan allanit numunesi yüzeyinin 1000 ppm EDA konsantrasyonunda bi-layer adsorpsiyonun gerçekleşmesini engelleyecek kadar alana sahip olması ile açıklanabilmektedir.

R845N konsantrasyonu artışı ile hem flotasyon veriminde hem de temas açısında artma ve kabarcık-tane yapışma süresinde azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak R845N'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında gerçekleştirilen mikro-flotasyon, temas açısı, kabarcık-tane yapışma süresi ve zeta potansiyeli sonuçları arasında yüksek bir korelasyonun bulunduğu ortaya konulmuştur.

BHA'nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri varlığında gerçekleştirilen mikro-flotasyon, temas açısı ve tane-kabarcık yapışma süresi sonuçları arasında, %50 kabarcık yapışma oranının sadece 1000 ppm BHA kullanımında 1000 ms ile elde edilebilmesi nedeniyle düşük bir korelasyonun bulunduğu ortaya konulmuştur. Bu durum ise ölçüm yöntemine bağlı olarak BHA adsorplanmış allanit tanesi ile kabarcık arasında EDA ve R845N toplayıcılarına kıyasla zayıf bir tutunma elde edilmesi ile açıklanabilmektedir.

Bununla beraber BHA konsantrasyonu artışı ile hem flotasyon veriminde hem de temas açısında artış gözlenmiştir. Ayrıca flotasyon verimi, temas açısı ve zeta potansiyeli sonuçları arasında da korelasyon bulunduğu belirlenmiştir.

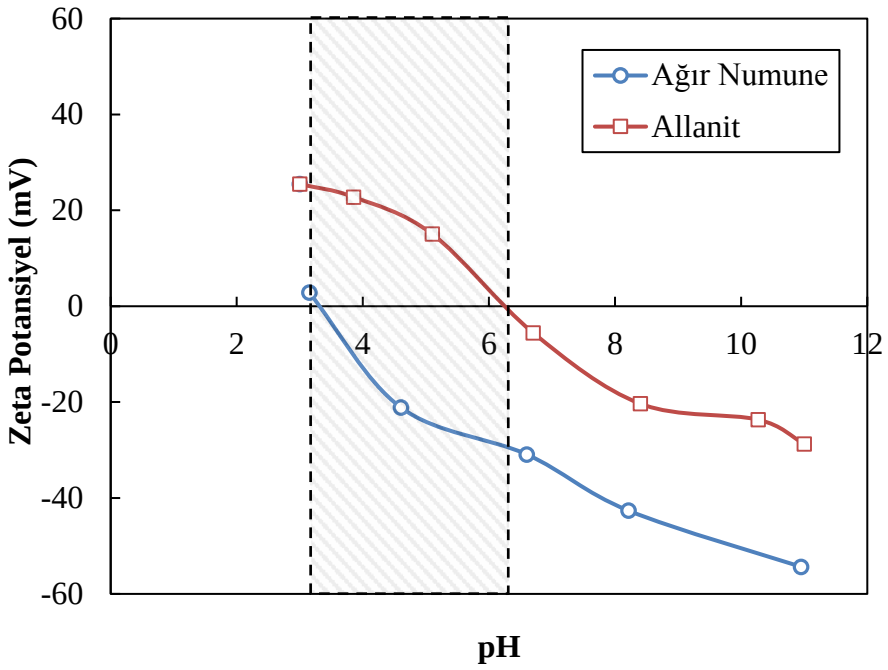
4.3.5. Ağır Mineral Numunesinin Flotasyon Özellikleri

Isparta-Çanaklı cevherinden yüzdürme-batırma işlemi sonucunda üretilen ağır numune fraksiyonu üzerinden yapılmış olan modal analiz sonuçlarına göre numunenin yaklaşık %50'sini amfibol, piroksen ve feldspat mineralleri oluşturmaktadır.

Allanit mineralinin yüzdürülmesi sırasında diğer minerallerin davranışlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle ağır numunenin zeta potansiyeli incelenmiş, daha sonra da reaktif incelemeleri sonucunda belirlenmiş olan optimum flotasyon koşullarında mikro-flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel ve mikro-flotasyon deneylerinde uygulanan prosedürler allanit minerali için uygulanan prosedürler olmuştur.

4.3.5.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Çanaklı ağır mineral numunesinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilinin elde edilmesi ve buna bağlı olarak numunenin sıfır yük noktasının bulunması amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4. 74'te allanit numunesinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profili gösterilmektedir.



Şekil 4. 74: Ağır numune zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.

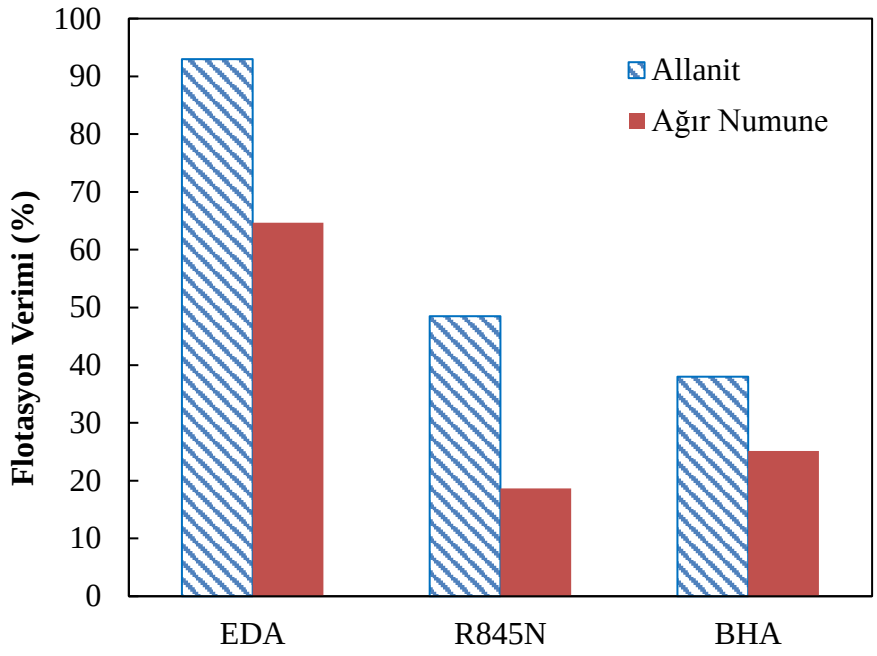
Şekil 4. 74'te verilmiş olan zeta potansiyeli grafiğinden de görülebileceği üzere, numunenin yüzey yükü pH 3 dışındaki tüm pH değerlerinde negatif değerler almıştır. pH 3'te ise yaklaşık 3 mV ile pozitif yüzey yükü veren numunenin SYN'nın yaklaşık pH 3,3 olmaktadır. Buna göre allanit numunesinin SYN'nın 6,15 olduğu da göz önünde bulundurulduğunda pH 3,3 ile pH 6,15 arasında anyonik bir kollektör kullanımının tercih edilebileceğini işaret eden sonuçlara ulaşılmıştır.

4.3.5.2. Mikroflotasyon Deneyleri

Ağır numune mikro-flotasyon deneyleri kapsamında toplayıcı reaktif sistemlerinin incelemeleri sonucunda belirlenmiş olan optimum flotasyon koşullarında mikroflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar Flotigam EDA için 100 ppm reaktif konsantrasyonu ve doğal

pH, R845N için 100 ppm ve pH 4,25, BHA için ise 1000 ppm reaktif konsantrasyonu ve doğal pH olmuştur.

Flotigam EDA, R845N ve BHA reaktiflerinin belirtilen şartlarda allanit mineralini ve ağır numuneyi flotasyon verimlerinin karşılaştırılmasını gösteren deney sonuçları Şekil 4. 75'de verilmiştir.



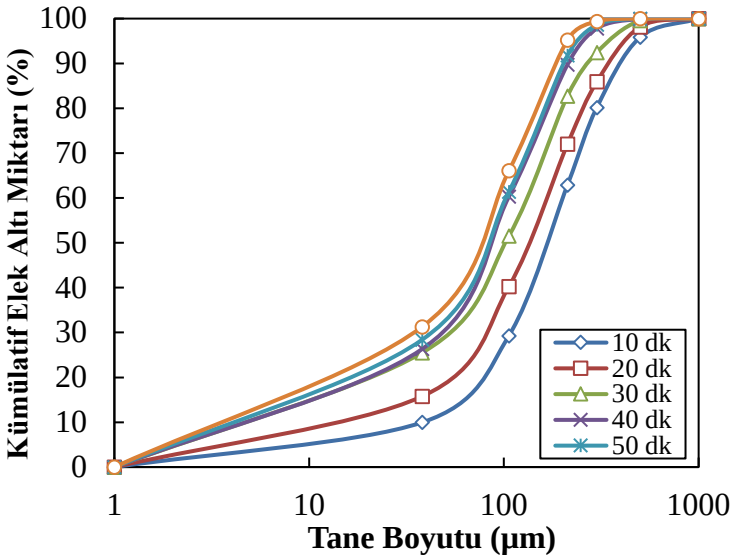
Şekil 4. 75: Flotigam EDA, R845N ve BHA allanit ve ağır numune yüzdürme verimleri.

Şekil 4. 75'de görülebileceği üzere Flotigam EDA ile yüzen ağır numune miktarı %65 gibi bir seviyede gerçekleşmiştir. R845N ile yüzen miktarı %18 ile daha düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar Flotigam EDA'nın her ne kadar allanit mineralini yüksek verimde yüzdürebilme özelliğine sahip olmasına rağmen, sadece toplayıcı kullanımı ile seçimli bir flotasyonun gerçekleşmesinin zorluğunu ortaya koymuştur. Bununla beraber R845N ile yüzdürülebilen ağır numune miktarı, yüzdürülebilen allanit miktarının %50'sinden daha az olmuştur. Bu da R845N ile herhangi bir bastırıcı kullanmadan nispeten daha seçimli bir flotasyonun gerçekleştirilebileceğine işaret etmektedir.

4.3.6. Konvansiyonel Flotasyon Deneylerinin Sonuçları

4.3.6.1. Numune Hazırlama Sonuçları

Flotasyon deneylerine esas olan ağır numunenin -1000+106 µm tane boyut grubunun farklı sürelerde öğütülmesi sonucu elde edilen öğütme ürünlerinin tane boyut dağılımları Şekil 4. 76'da verilmiştir. -106 µm tane boyutu; mikro-flotasyon sonuçlarının konvansiyonel flotasyon sonuçları ile kıyaslanması, NTE minerallerinin flotasyonunda (Ren vd., 2000) tercih edilmiş olması ve şlamın NTE minerallerinin flotsyonundaki olumsuz etkileri (Xia vd., 2014) nedenleriyle hedef boyut olarak seçilmiştir. Ayrıca; proses mineralojisi incelemelerinde allanitin tane serbestleşme boyutunun 600 µm olarak belirlenmesi ile beraber, hem 600 µm'nin ağır bir mineral olan allanitin yüzüdürülebilmesi için iri bir boyut olması, hem de çevkinit minerallerinin bir bölümünün zirkon ve titanit mineralleri içinde yaklaşık 100 µm boyutunda kapanım halinde bulunması öğütme boyutunun -106 µm olarak seçilme nedenleri arasındadır. -38 µm tane boyutunun flotasyon deneylerine dahil edilmemesindeki ana neden ise flotasyon beslemesinde yüksek oranda bulunan feldspat minerallerinin klivaj ve kristal eksenleri boyunca yer yer gözlenen kil ve demir mineralleri sıvamalarının öğütme sonucunda serbestleşerek şlam oluşumuna neden olmaları ve yapılan ön deneylerde bu şlam oluşumunun olumsuz etkilerinin gözlenmiş olmasıdır.



Şekil 4. 76: Öğütme ürünlerinin tane boyut dağılımları

Öğütme ürünlerindeki -106 µm tane boyut oranının 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dk öğütme süreleri için sırasıyla %29,27, %40,23, %51,49, %60,26, %61,40 ve %66,05 olduğu görülmüştür. Sonuçlar irdelendiğinde ise endüstriyel şartlarda kabul edilebilir bir öğütme süresinde numunenin tek kademede istenilen boyut dağılımına getirilemeyeceği görülmüş olup, kapalı devre kademeli öğütme yapılmasına karar verilmiştir.

Kademeli öğütmede kullanılacak öğütme süresinin seçilmesinde ise farklı sürelerde elde edilmiş olan öğütme ürünlerinin -106 µm ve -38 µm tane boyut fraksiyonu içeriklerindeki değişim trendi incelenmiş olup malzemenin -106 µm tane boyut fraksiyonu içeriğinin 40 dk'ya kadar doğrusal bir şekilde artış gösterdiği ve bu noktadan sonra önemli bir değişimin olmadığı, -38 µm tane boyut fraksiyonu içeriğinin ise 30 dk'ya kadar doğrusal bir şekilde artış gösterdiği ve bu noktadan sonra önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre 30 ve 40 dk öğütme arasında -106 µm tane boyut fraksiyonu içeriği açısından %8,77 gibi önemli bir artış olmasına rağmen -38 µm tane boyut fraksiyonu içeriği açısından sadece %0,82 gibi ihmal edilebilir bir değişim olması nedeniyle kademeli öğütmede öğütme süresi 40 dk olarak seçilmiştir.

Ön deneylerde elde edilen sonuçlara göre optimum koşullarda Flotigam EDA, R845N ve BHA ile konvansiyonel flotasyon deneyleri yapılmıştır.

4.3.6.2. Flotigam EDA Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları

Flotigam EDA'nın toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin şartları Tablo 4. 20'de verilmiştir.

Tablo 4. 20: Flotigam EDA konvansiyonel flotasyon deney şartları.

Tane Boyut Aralığı (µm)	-106 + 38
PKO (%)	10
pH	~7 (0,1 M HCl ile)
Toplayıcı	1000 g/ton Flotigam EDA (%1)
Bastırıcı	2000 g/ton Sodyum Silikat
Köpürtücü	50 g/ton MIBC (%1)
Şartlandırma Süresi (dk)	5 (Bastırıcı) + 5 (Toplayıcı) + 1 (Köpürtücü)
Köpük Alma Süresi (dk)	1
Devir (dev/dk)	1000
Hava Debisi (L/dk)	10

Flotigam EDA'nın toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo 4. 21'de verilmiştir.

Tablo 4. 21: Flotigam EDA konvansiyonel flotasyon deney sonuçları.

	Ağırlık (%)	TNTE (%)	%Verim
Konsantre	83,00	5433,03	87,72
Artık	17,00	3712,59	12,28
Toplam	100,00	5140,52	100,00

Denver flotasyonu sonuçları incelendiğinde Flotigam EDA ile gerçekleştirilen deney sonucunda, numunenin %83'ünün TNTE içeriğinde yaklaşık 292,51 ppm artış ile yüzdüğü görülmektedir.

Elde edilen bu sonuç; Flotigam EDA'nın numunede bulunan NTE mineralleri için seçimli bir toplayıcı olmadığını göstermektedir. Bu durum da numunedeki NTE minerallerinin Flotigam EDA ile seçimli bir şekilde yüzdürülebilmesi için diğer mineralleri bastıracak bastırıcıların kullanılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır.

4.3.6.3. R845N Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları

R845N'nin toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin şartları Tablo 4. 22'de verilmiştir.

Tablo 4. 22: R845N konvansiyonel flotasyon deney şartları.

Tane Boyut Aralığı (µm)	-106 + 38
PKO (%)	10
pH	~5 (0,1 M HCl ile)
Toplayıcı	1000 g/ton R845N (%1)
Şartlandırma Süresi (dk)	5 (Toplayıcı)
Köpük Alma Süresi (dk)	1
Devir (dev/dk)	1000
Hava Debisi (L/dk)	10

R845N'nın toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo 4. 23'de verilmiştir.

Tablo 4. 23: R845N konvansiyonel flotasyon deney sonuçları.

	% Ağırlık	TNTE (%)	%Verim
Konsantre	9,52	10550,73	19,55
Artık	90,48	4571,02	80,45
Toplam	100,00	5140,52	100,00

R845N ile gerçekleştirilen Denver flotasyonu sonucunda ise 10550,73 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %19,55 verimle kazanılmıştır. Elde edilen bu sonuç; R845N'in allanit flotasyonunda Flotigam EDA'ya göre konsantre tenörünü kaydadeğer derecede geliştirebildiğini göstermekte ve bu noktada Flotigam EDA ile yapılan flotasyon deneylerine kıyasla konsantre miktarının daha düşük ancak konsantre tenörünün daha yüksek olması noktasında allanit yüzey kimyası çalışmaları ve ağır mineral mikro-flotasyon sonuçları ile örtüşmektedir. Bununla beraber flotasyon veriminin yaklaşık %20 seviyelerinde olması numunedeki allanit ve diğer NTE taşıyan minerallerinin R845N ile yeterli bir seviyede kazanılamayacağını göstermiştir.

4.3.6.4. BHA Konvansiyonel Flotasyon Deney Sonuçları

BHA'nın toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin şartları Tablo 4. 24'te verilmiştir.

Tablo 4. 24: BHA konvansiyonel flotasyon deney şartları.

Tane Boyut Aralığı (μm)	-106 + 38
P.K.O (%)	10
pH	5,5 (0,1 M HCl ile)
Toplayıcı	3000 g/ton BHA (%1)
Köpürtücü	1000 g/ton Çam Yağı (Konsantre)
Şartlandırma Süresi (dk)	5 (Toplayıcı) + 1 (Köpürtücü)
Köpük Alma Süresi (dk)	1
Devir (dev/dk)	1000
Hava Debisi (L/dk)	10

BHA ile gerçekleştirilen konvansiyonel flotasyon ön deneylerinde yüzey kimyası çalışmalarında elde edilmiş olan 1000 ppm BHA kosantrasyonunda olumlu bir sonuç alınamaması nedeniyle BHA konsantrasyonu kademeli olarak 3000 ppm kosantrasyonuna çıkarılmıştır. Normalde oksit minerallerinin flotasyonunda kullanılan diğer toplayıcılara kıyasla yüksek konsantrasyonlarda BHA konsantrasyonu uygulanana kadar etkili bir ayrılmanın gerçekleşmemesi, kısa ve polar olmayan hidrokarbon zinciri (benzen) ile moleküler olarak yapılandırılmış BHA'nın düşük konsantrasyonlarda karmaşık bir flotasyon sisteminde sınırlı bir toplama kabiliyetine sahip olması ile açıklanabilmektedir (Wu ve Zhu, 2006). BHA'nın toplayıcı olarak kullanıldığı flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo 4. 25'de verilmiştir.

Tablo 4. 25: BHA konvansiyonel flotasyon deney sonuçları.

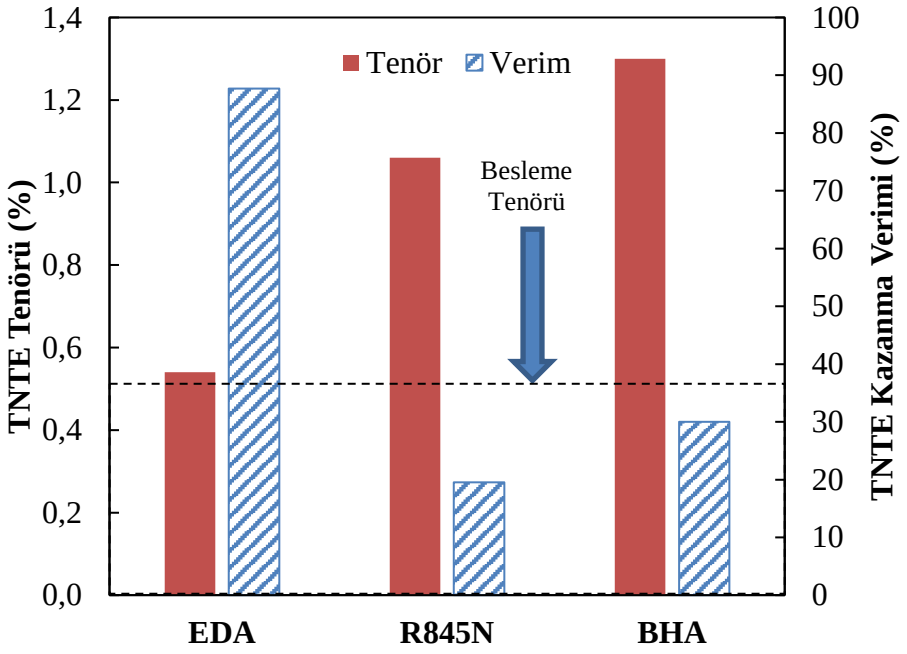
	% Ağırlık	TNTE (%)	%Verim
Konsantre	11,86	13013,21	30,02
Artık	88,14	4081,18	69,98
Toplam	100,00	5140,52	100,00

BHA ile gerçekleştirilen konvansiyonel flotasyon deneyi sonucunda ise 13013,21 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %30,02 verimle kazanılmıştır. Elde edilen bu sonuç; BHA'nın allanit flotasyonunda R845N'ye kıyasla daha seçimli bir reaktif olarak kullanılabildiğini göstermiştir. BHA'nın çalışma kapsamında incelenen diğer toplayıcılara oranla daha yüksek bir şeçicilik göstermesi hidroksamat-metal komplekslerinin düşük kararlılığı ve kollektör işlevsel grubunun oksijen atomlarından birinin bağlı olduğu karbon atomu için bir azot atomunun ikame edilmesinden kaynaklanmaktadır. Hidroksamatlarda tek bağlı oksijen atomu, daha zayıf bir elektron vericisidir ve metal katyonlarıyla etkileşimde daha az bulunur. Hidroksamat kompleks oluşumu için tercih edilen metal katyonlar, Fe^{+3}, Al^{+3}, Cu^{+2} ve Pb^{+2} gibi aşırı yüklü katyonları kapsmaktadır. NTE katyonları, bu katyonlardan sonra hidroksamat metal komplekslerinin en istikrarlı sınıfıdır ve BHA'nın birçok gang mineraline önemli bir adsoprsiyon yapmadan NTE minerallerine adsorbe olup bu minerallerin yüzdürülebilmelerine olanak sağlamaktadır (Jordens, 2014b).

Bununla beraber BHA ile elde edilen konvansiyonel flotasyon verimi R845N ile elde edilen konvansiyonel flotasyon verimi olan %20 seviyesinden daha yüksek olmakla beraber yaklaşık yine %30 gibi düşük bir seviyede kalması numunedeki allanit ve diğer NTE taşıyan minerallerinin BHA ile yeterli düzeyde yüzdürülemeyeceğini göstermiştir.

4.3.6.5. EDA, R845N ve BHA Toplayıcı Sistemlerinin Konvansiyonel Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Flotigam EDA, R845N ve BHA reaktiflerinin konvansiyonel flotasyon sonuçlarının TNTE tenörü ve TNTE kazanma verimi açısından karşılaştırılması Şekil 4. 77'de verilmiştir.



Şekil 4. 77: Flotigam EDA, R845N ve BHA konvansiyonel flotasyon sonuçları.

Şekil 4. 77'de görülebileceği üzere incelenen üç reaktif sistemi içerisinde Flotigam EDA ile yapılan flotasyon sonucunda en yüksek TNTE kazanma verimi elde edilmiş olmasına rağmen konsantrenin TNTE tenöründe sadece nispi bir atış sağlanmıştır. R845N ve BHA ile EDA'ya daha düşük TNTE kazanma verimleri elde edilmiş olmasına rağmen her iki reaktif ile yapılan flotasyonda da TNTE tenörü açısından kaydadeğer artışlar sağlanmıştır. R845N ve BHA sonuçları karşılaştırıldığında ise BHA ile hem TNTE tenörü hem de TNTE kazanma verimi açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm yüzey kimyası ve flotasyon çalışmaları neticesinde numunedeki NTE minerallerinin flotasyon ile zenginleştirilmesi için numunenin kompleks bir mineralojiye sahip olması nedeniyle detaylı bir araştırmaya gereksinim olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4. LİÇ DENEYLERİ SONUÇLARI

4.4.1. H_2SO_4, HCl ve HNO_3 ile Direkt Liç Sonuçları

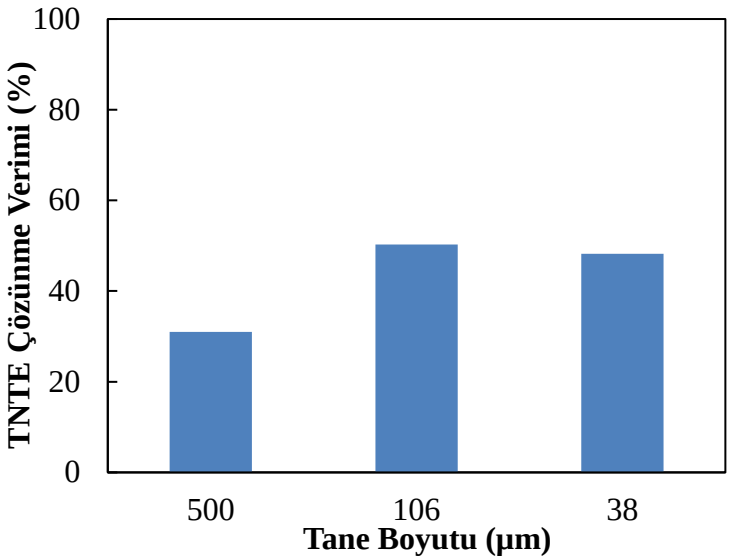
Öncelikli olarak, her bir çözücü reaktif ile -500 µm, -106 µm ve -38 µm tane boyutlarında numuneler üzerinde ön deneyler yapılmıştır. Tane boyutunun ve çözücü cinsinin NTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelendiği deneylerin şartları Tablo 4. 26'da görülmektedir.

Tablo 4. 26: Direkt liç deneyleri deney şartları.

Tane Boyutu (µm)	-500, -106 ve -38
Asit Konsantrasyonu (M)	1
PKO (%)	20
Çözündürme Süresi (dk)	240
Pülp Sıcaklığı (°C)	20
Karıştırma Hızı (dev/dk)	500

4.4.1.1. H_2SO_4 ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi

H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerindetane boyutunun NTE çözünme verimi üzerindeki etkileri Şekil 4. 78'de verilmiştir.



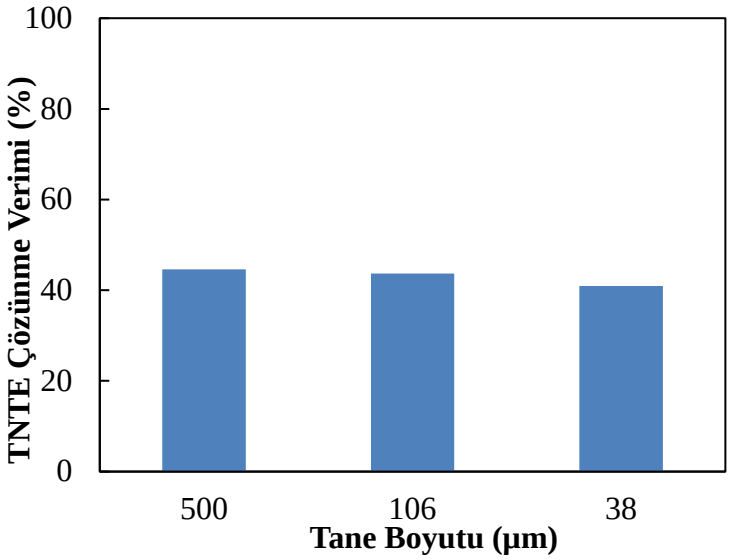
Şekil 4. 78: H_2SO_4 ile direkt liçte tane boyutunun etkisi.

H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerinde tane boyutunun TNTE çözünme verimine etkisi irdelendiğinde, -500 µm tane boyutunda elde edilen yaklaşık %31 TNTE çözünme veriminin -106 µm tane boyutunda elde edilen en yüksek TNTE verimi olan yaklaşık %50 seviyesine ulaştığı, bu noktadan sonra -38 µm tane boyutunda ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu sonuçların muhtemel nedeni ise numunedeki NTE minerallerinin hali hazırda serbest olarak bulunması ise birlikte, numunedeki NTE minerallerinin -500 µm tane boyutunda halen kısmen iri olması neticesinde yeterli özgül yüzey alanını sağlananamış olması ile açılanabilmektedir. Ufalama işlemlerinde tane boyutu küçüldükçe yeni yüzeylerin dış ortama açılması ile özgül yüzey alanı da artar. Artan özgül yüzey alanının ise reaksiyon hızını arttırması sonucunda minerallerin çözünme verimini olumlu yönde etkilemesi literatürde çok sayıda çalışmada ortaya konulmuş bir olgudur (Arai ve Toguri,

1984; Kocakerim ve Alkan, 1988; Deveci vd., 2003; Carneiro ve Leao, 2007) Buna bağlı olarak da numunedeki NTE minerallerinin H_2SO_4 ile reaksiyonunda özgül yüzey alanının belirli bir noktaya kadar kaydadeğer bir etkisi olduğu düşünülebilmektedir.

4.4.1.2. HCl ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi

HCl kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerinde tane boyutunun NTE çözünme verimi üzerindeki etkileri Şekil 4. 79'da görülmektedir.

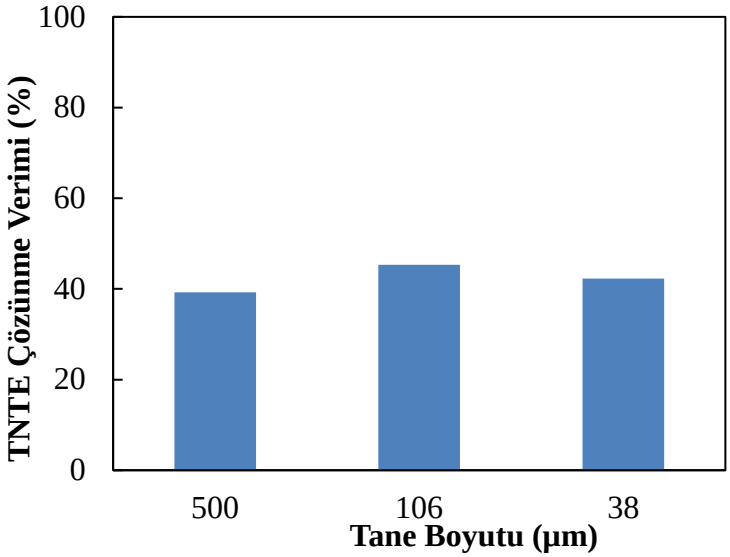


Şekil 4. 79: HCl ile direkt liçte tane boyutunun etkisi.

HCl kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerinde tane boyutunun TNTE çözünme verimine etkisi irdelendiğinde tane boyutunun çözünme verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak numunede bulunan NTE minerallerinin HCl ile reaksiyonunun tane boyutundaki azalma ve buna bağlı olarak özgül yüzey alanındaki artıştan numunenin H_2SO_4 ile reaksiyonu seviyesinde ektkilenmediği sonucuna varılabilmektedir.

4.4.1.3. HNO_3 ile Direkt Liçte Tane Boyutunun Etkisi

HNO_3 kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerinde tane boyutunun NTE çözünme verimi üzerindeki etkileri Şekil 4. 80'de verilmiştir.



Şekil 4. 80: HNO_3 ile direkt liçte tane boyutunun etkisi.

Nitrik asit (HNO_3) kullanılarak gerçekleştirilmiş olan direkt liç deneylerinde tane boyutunun TNTE çözünme verimine etkisi irdelendiğinde en yüksek verim alınan tane boyutu 106 µm olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonucun muhtemel nedeni ise yine H_2SO_4 ile yapılan liçte gözlenmiş olan bulgulara benzer şekilde, HNO_3 ile yapılan liçte de numune özgül yüzey alanının belirli bir noktaya kadar etkisi olması ile açıklanabilmektedir.

4.4.1.4. H_2SO_4, HCl ve HNO_3 ile Direkt Liç Sonuçlarının Karşılaştırılması

Tane boyutunun etkisinin incelendiği direkt liç deneyleri sonucunda elde edilen en yüksek TNTE çözünme verimleri H_2SO_4, HCl ve HNO_3 için sırasıyla %50,27, %44,62 ve %45,30 olmuştur. Sonuçlar kullanılan asitler açısından incelendiğinde H_2SO_4 ile diğer asitlere göre yaklaşık %5 daha yüksek bir TNTE çözündürme verimi elde edildiği görülmektedir. Bununla beraber HCl ve HNO_3 TNTE çözündürme verimi açısından benzer performanslar sergilemiştir. Tane boyutunun her bir farklı asit liçinde TNTE çözünme verimi üzerindeki etkileri irdelendiğinde ise, özellikle H_2SO_4 liçinde tane boyutundaki azalmaya bağlı TNTE çözünme veriminde yaklaşık %19 gibi önemli derecede bir artış gözlenmiştir. Bununla beraber HCl ve HNO_3 liçinde tane boyutundaki azalma TNTE çözünme verimlerinde farklı etkiler göstermiş olup her üç asitle yapılan liç işlemi için de optimum tane boyutu -106 µm olarak seçilmiştir. H_2SO_4 ile diğer asitlere göre yaklaşık %5 daha yüksek bir TNTE çözündürme verimi elde edildiği için ise direkt liç deneylerinin devamında H_2SO_4 kullanılmıştır.

4.4.2. H_2SO_4 ile Doğrudan Liçte Parametrelerin Etkilerinin İncelenmesi

Tamamı -106 µm tane boyutuna öğütülmüş tüvenan numune üzerinde gerçekleştirilen; liç süresi, H_2SO_4 konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerinde etkilerinin incelendiği deneyler Yates/ANOVA deneysel tasarım ile yürütülmüş ve deneyler sonucunda parametrelerin etkileri istatistiksel açıdan analiz edilip yorumlanmıştır. Liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimleri Tablo 4. 27'de verilmektedir.

Tablo 4. 27: H_2SO_4 liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimleri

Yates Deney No	Deney Koşulları	Çözünme Verimi (%) La	Ce	Nd	HNTE	ANTE	TNTE
1	H_2SO_4 Kon.: 1 M Liç Süresi: 1 sa Liç Sıcaklığı: 70°C	42,70	43,70	49,18	44,38	49,43	44,77
5	H_2SO_4 Kon.: 1 M Süre: 1 sa Sıcaklık: 100°C	51,30	60,08	58,20	56,97	55,98	56,89
3	H_2SO_4 Kon.: 1 M Süre: 5 sa Sıcaklık: 70°C	51,22	58,65	56,50	56,00	55,52	55,96
7	H_2SO_4 Kon.: 1 M Süre: 5 sa Sıcaklık: 100°C	49,19	57,76	57,43	55,12	56,30	55,21
9	H_2SO_4 Kon.: 3 M Süre: 3 sa Sıcaklık: 85°C	55,78	61,89	62,37	60,13	58,58	60,01
10	H_2SO_4 Kon.: 3 M Süre: 3 sa Sıcaklık: 85°C	55,09	60,13	61,83	58,89	57,30	58,76
11	H_2SO_4 Kon.: 3 M Süre: 3 sa Sıcaklık: 85°C	58,57	66,04	67,76	64,05	62,50	63,94
2	H_2SO_4 Kon.: 5 M Süre: 1 sa Sıcaklık: 70°C	56,76	61,56	62,29	60,14	58,04	59,98
6	H_2SO_4 Kon.: 5 M Süre: 1 sa Sıcaklık: 100°C	59,56	62,53	61,75	61,47	64,73	61,71
4	H_2SO_4 Kon.: 5 M Süre: 5 sa Sıcaklık: 70°C	56,59	62,43	62,06	60,56	62,43	60,70
8	H_2SO_4 Kon.: 5 M Süre: 5 sa Sıcaklık: 100°C	61,80	66,09	68,38	65,22	66,86	65,34

Elde edilen verilere göre en iyi sonuçlar 5M H_2SO_4 konsantrasyonu, 5 sa liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La

ve Nd çözünme verimi sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur.

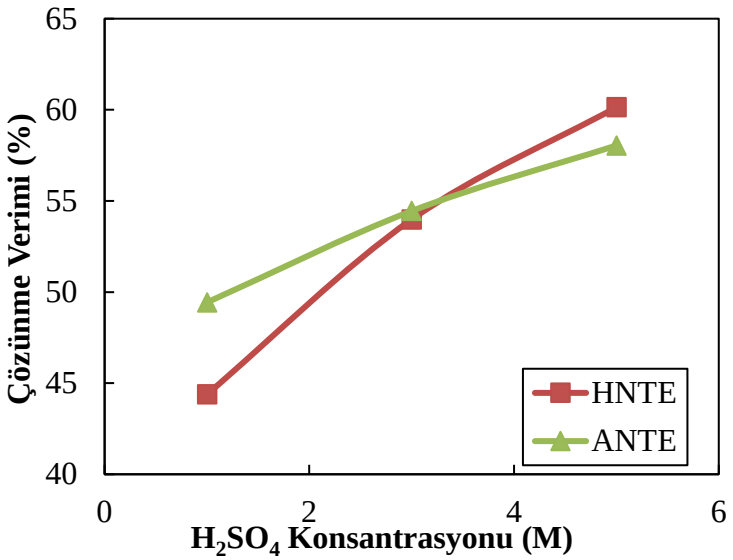
4.4.2.1. H_2SO_4 Konsantrasyonunun NTE Çözünme Verimleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Kimyasal çözündürme proseslerinde asit konsantrasyonu, çözünen elementin çözücü faz içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle çalışma kapsamında farklı asit miktarları denenmiştir.

Deney koşulları:

- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 1-5 M
- PKO: %20
- Liç süresi: 1 sa
- Pülp Sıcaklığı: 70ºC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

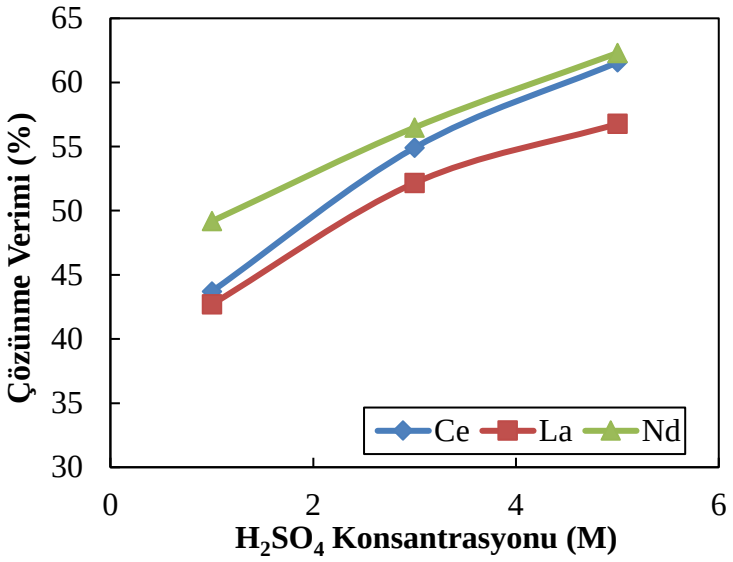
NTE çözünme verimlerinin H_2SO_4 konsantrasyonuna göre değişim grafiği Şekil 4. 81'de verilmiştir.



Şekil 4. 81: H_2SO_4 konsantrasyonunun HNTE ve ANTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri.

Şekil 4. 81'de verilen sonuçlara göre HNTE ve ANTE çözünme verimlerinin H_2SO_4 konsantrasyonuna paralel olarak arttığı görülmektedir. En yüksek HNTE ve ANTE çözünme

verimleri 5M H_2SO_4 kullanımında gerçekleşmiş olup sırasıyla %60,14 ve %58,04 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4. 82: H_2SO_4 konsantrasyonunun Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerindeki etkileri.

Şekil 4. 82'de verilen sonuçlara göre Ce, La ve Nd çözünme verimlerinin H_2SO_4 konsantrasyonuna paralel olarak arttığı görülmektedir. En yüksek Ce, La ve Nd çözünme verimleri yine 5 M H_2SO_4 kullanımında gerçekleşmiş olup sırasıyla %61,56, %56,77 ve %62,29 olarak gerçekleşmiştir.

4.4.2.2. Liç Süresinin NTE Çözünme Verimleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

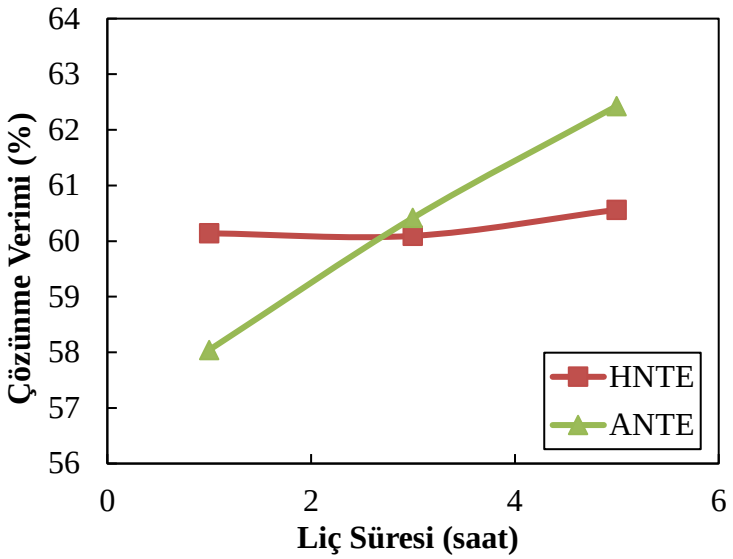
Liç süresi, hem çözücü reaktifin çözülmesi istenen mineral ile daha uzun süre birarada bulunmasını sağlayarak reaksiyona girme ihtimalini arttırması, hem de uzun süren reaksiyonların tamamlanmasına imkan sağlaması açısından önemli bir liç parametresidir. Bu nedenle liç deneylerinde NTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri araştırılan parametrelerden birisi de liç süresi olmuştur.

Deney koşulları:

- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 5 M
- PKO: %20
- Liç Süresi: 1-5 sa
- Pülp Sıcaklığı: 70ºC

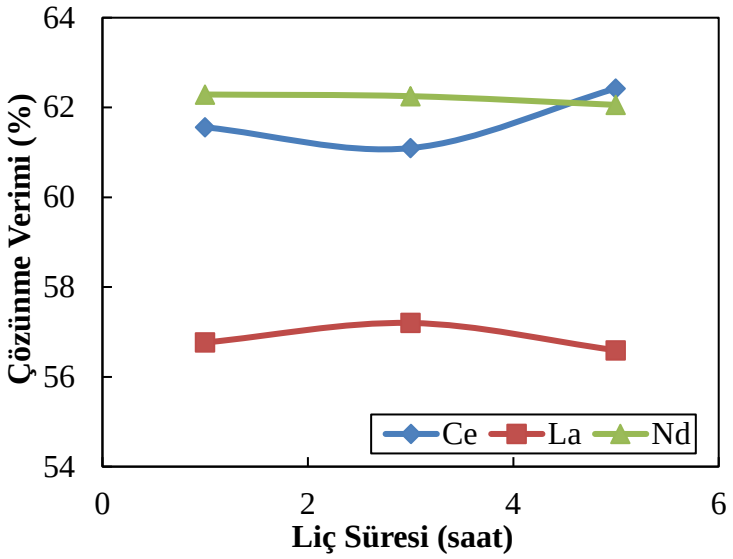
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

NTE çözünme verimlerinin liç süresine göre değişim grafiği Şekil 4. 83'te verilmiştir.



Şekil 4. 83: Liç süresinin HNTE ve ANTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi.

Şekil 4. 83'da verilen sonuçlara göre HNTE çözünme veriminin nispeten sabit bir trend izlediği, ANTE çözünme veriminin ise liç süresine bağlı olarak artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. En yüksek HNTE ve ANTE çözünme verimleri 5 sa liç süresinde gerçekleşmiş olup sırasıyla %60,56 ve %62,43 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 84: Liç süresinin Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi.

Şekil 4. 84'te verilen sonuçlara göre Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin liç süresine bağlı olarak çok büyük bir değişim göstermediği görülmektedir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri yine 5 sa liç süresinde gerçekleşmiş olup sırasıyla %62,43, %56,59 ve %62,06 olarak elde edilmiştir.

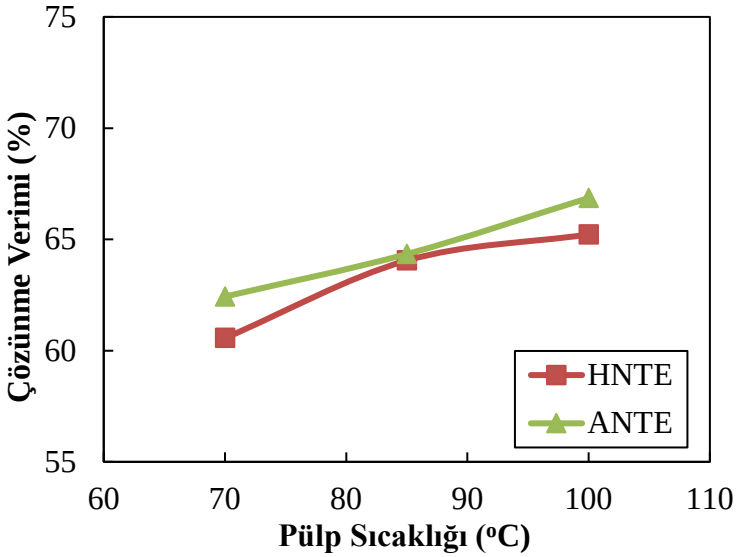
4.4.2.3. Pülp Sıcaklığının NTE Çözünme Verimi Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Kimyasal çözündürme proseslerinde sıcaklık, hem çözünme reaksiyonunu hızını hem de çözünen elementin çözücü faz içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle çalışma kapsamında pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deney koşulları:

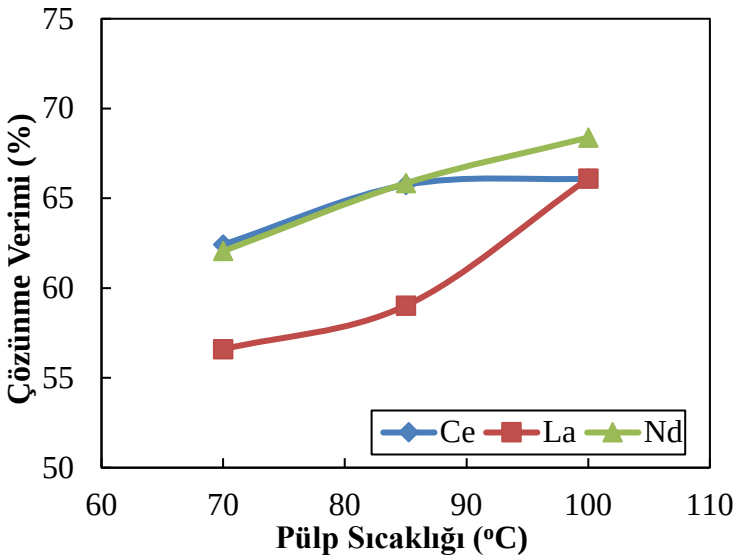
- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 5 M
- PKO: %20
- Liç Süresi: 5 sa
- Pülp Sıcaklığı: 70-100^oC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

NTE çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği Şekil 4. 85'da verilmiştir.



Şekil 4. 85: Pülp sıcaklığının HNTE ve ANTE çözünme verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi.

Şekil 4. 85'te verilen sonuçlara göre HNTE ve ANTE çözünme verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak artma eğilimi gösterdiği, bununla beraber HNTE verimindeki artışın belirli bir noktadan sonra azaldığı belirlenmiştir. En yüksek HNTE ve ANTE çözünme verimleri 100 ^{o}C pülp sıcaklığında gerçekleşmiş olup sırasıyla %65,22 ve %66,86 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 86: Pülp sıcaklığının Ce, La ve Nd çözünme verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi.

Şekil 4. 86'da verilen sonuçlara göre La ve Nd çözünme verimlerinin artış sıcaklık artışına bağlı olarak devam ederken Ce çözünme veriminin sabitlenme eğilimine girdiği görülmüştür. En yüksek Ce, La ve Nd çözünme verimleri yine 100^{o}C pülp sıcaklığında gerçekleşmiş olup sırasıyla %66,09, %66,09 ve %68,38 olarak elde edilmiştir.

4.4.2.4. H_2SO_4 Deneyleri Yates/ANOVA Sonuçları

Değişken parametrelerin HNTE, ANTE, TNTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerine etki değerlendirme sonuçları sırasıyla Tablo 4. 28, Tablo 4. 29, Tablo 4. 30, Tablo 4. 31, Tablo 4. 32 ve Tablo 4. 33'te verilmiştir.

Tablo 4. 28: Değişken parametrelerin TNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Sonuçlar (TNTE Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (TNTE Verim%)
1	**44,77**	**104,75**	**221,42**	**460,58**						**49,66**
a	**59,98**	**116,67**	**239,16**	**34,91**	**152,32**	**1**	**200,42**	**18,51**	**E**	**58,39**
b	**55,96**	**118,61**	**19,96**	**13,87**	**24,04**	**1**	**31,64**	**18,51**	**E**	**53,13**
ab	60,70	120,56	14,95	-5,16	3,33	1	4,38	18,51	ED	61,86
c	**56,89**	**15,21**	**11,92**	**17,75**	**39,37**	**1**	**51,80**	**18,51**	**E**	**54,10**
ac	61,71	4,74	1,95	-5,00	3,13	1	4,12	18,51	ED	62,83
bc	55,21	4,82	-10,47	-9,97	12,42	1	16,35	18,51	ED	57,57
abc	**65,34**	**10,13**	**5,31**	**15,78**	**31,13**	**1**	**40,97**	**18,51**	**E**	**66,30**
Ortalama	57,57									

Tablo 4. 29: Değişken parametrelerin HNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (HNTE Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (HNTE Verim%)
1	**44,38**	**104,52**	**221,09**	**459,86**						**49,62**
a	**60,14**	**116,56**	**238,78**	**34,91**	**152,3773**	**1**	**200,50**	**18,51**	**E**	**58,35**
b	**56,00**	**118,43**	**20,32**	**13,95**	**24,3136**	**1**	**31,99**	**18,51**	**E**	**53,11**
ab	60,56	120,34	14,59	-5,59	3,9107	1	5,15	18,51	ED	61,84
c	**56,97**	**15,76**	**12,04**	**17,69**	**39,1182**	**1**	**51,47**	**18,51**	**E**	**54,04**
ac	61,47	4,56	1,91	-5,73	4,0982	1	5,39	18,51	ED	62,77
bc	55,12	4,50	-11,19	-10,13	12,8256	1	16,88	18,51	ED	57,53
abc	**65,22**	**10,10**	**5,60**	**16,79**	**35,2378**	**1**	**46,37**	**18,51**	**E**	**66,26**
Ortalama	57,48									

Tablo 4. 30: Değişken parametrelerin ANTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (ANTE Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (ANTE Verim%)
1	**49,43**	**107,48**	**225,43**	**469,29**						**50,09**
a	**58,04**	**117,95**	**243,87**	**34,83**	**151,6013**	**1**	**187,16**	**18,51**	**E**	**58,80**
b	**55,52**	**120,71**	**15,52**	**12,92**	**20,8707**	**1**	**25,77**	**18,51**	**E**	**53,33**
ab	62,43	123,16	19,31	0,12	0,0018	1	0,00	18,51	ED	62,03
c	**55,98**	**8,61**	**10,47**	**18,44**	**42,5146**	**1**	**52,49**	**18,51**	**E**	**54,71**
ac	64,73	6,91	2,45	3,79	1,7954	1	2,22	18,51	ED	63,41
bc	56,30	8,74	-1,70	-8,03	8,0550	1	9,94	18,51	ED	**57,94**
abc	66,86	10,56	1,82	3,52	1,5500	1	1,91	18,51	ED	66,65
Ortalama	58,66									

Tablo 4. 31: Değişken parametrelerin Ce çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Sonuçlar (Ce Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Ce Verim%)
1	**43,70**	**105,26**	**226,34**	**472,81**						**50,86**
a	**61,56**	**121,08**	**246,47**	**32,40**	**131,2485**	**1**	**138,16**	**18,51**	**E**	**58,96**
b	**58,65**	**122,61**	**21,63**	**17,07**	**36,4141**	**1**	**38,33**	**18,51**	**E**	**55,13**
ab	62,43	123,86	10,78	-8,20	8,4107	1	8,85	18,51	ED	63,23
c	**60,08**	**17,86**	**15,82**	**20,12**	**50,6261**	**1**	**53,29**	**18,51**	**E**	**55,89**
ac	62,53	3,77	1,25	-10,85	14,7211	1	15,50	18,51	ED	63,99
bc	**57,76**	**2,45**	**-14,09**	**-14,57**	**26,5407**	**1**	**27,94**	**18,51**	**E**	**60,16**
abc	**66,09**	**8,33**	**5,88**	**19,97**	**49,8600**	**1**	**52,48**	**18,51**	**E**	**68,26**
Ortalama	59,10									

Tablo 4. 32: Değişken parametrelerin La çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Sonuçlar (La Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (La Verim%)
1	**42,70**	**99,46**	**207,27**	**429,12**						**43,70**
a	**56,76**	**107,81**	**221,85**	**40,31**	**203,1094**	**1**	**230,81**	**18,51**	**E**	**61,56**
b	51,22	110,86	19,45	8,47	8,9781	1	10,20	18,51	ED	58,65
ab	56,59	110,99	20,86	-4,35	2,3599	1	2,68	18,51	ED	62,43
c	**51,30**	**14,07**	**8,35**	**14,58**	**26,5858**	**1**	**30,21**	**18,51**	**E**	**60,08**
ac	59,56	5,38	0,13	1,42	0,2519	1	0,29	18,51	ED	62,53
bc	49,19	8,26	-8,69	-8,22	8,4395	1	9,59	18,51	ED	57,76
abc	**61,80**	**12,60**	**4,35**	**13,04**	**21,2391**	**1**	**24,14**	**18,51**	**E**	**66,09**
Ortalama	53,64									

Tablo 4. 33: Değişken parametrelerin Nd çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları.

Yates Düzeni	Sonuçlar (Nd Verim%)	1. Etki	2. Etki	Toplam Etki	$[TE]^2/8$	Serbestlik Derecesi	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Nd Verim%)
1	**49,18**	**111,47**	**230,03**	**475,79**						**52,34**
a	**62,29**	**118,56**	**245,76**	**33,16**	**137,4573**	**1**	**211,47**	**18,51**	**E**	**60,63**
b	**56,50**	**119,95**	**18,66**	**12,96**	**20,9821**	**1**	**32,28**	**18,51**	**E**	**55,58**
ab	62,06	125,81	14,50	-0,15	0,0030	1	0,00	18,51	ED	63,87
c	**58,20**	**13,11**	**7,09**	**15,73**	**30,9379**	**1**	**47,60**	**18,51**	**E**	**56,27**
ac	61,75	5,55	5,86	-4,16	2,1678	1	3,34	18,51	ED	64,57
bc	57,43	3,55	-7,56	-1,23	0,1903	1	0,29	18,51	ED	59,51
abc	**68,38**	**10,95**	**7,40**	**14,96**	**27,9791**	**1**	**43,04**	**18,51**	**E**	**67,81**
Ortalama	59,47									

Bu sonuçlara göre TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve reel sonuçlar ile modelden elde edilen sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri modellerinde parametrelerin tekli, ikili ve üçlü etkileri istatistiki açıdan değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucudunda incelenen her bir çözünme verimi için parametrelerin farklı ikili ve üçlü etki kombinasyonları da istatistiki açıdan etkili çıkmış olmasına rağmen istatistiki hiyerarşiye uymadığı, yani üçlü etkinin etkili olduğu durumlarda ikili etkilerin tamamının etken çıkmaması nedeniyle parametrelerin ikili ve üçlü etkileri modeller etken parametrelerin tekli etkisi kullanılarak oluşturulmuştur.

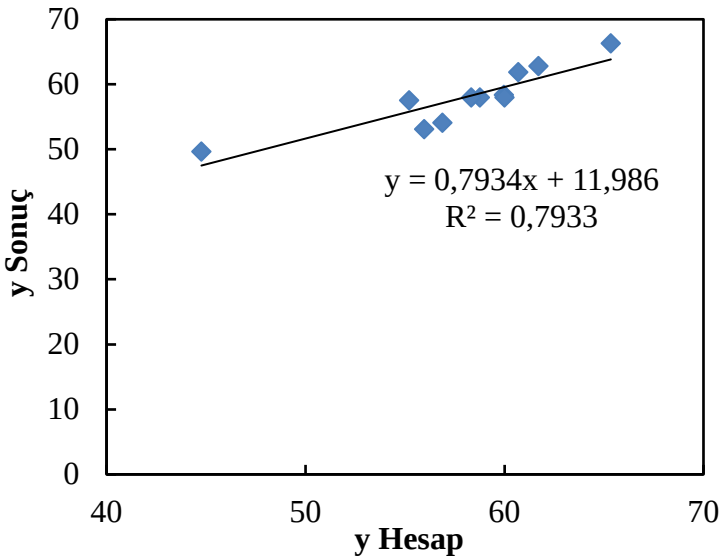
4.4.2.5. Yates/ANOVA Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Yates/ANOVA analizi sonucunda her bir içerik için çözünme üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler kullanılarak TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd için sırasıyla Eşitlik 4.2, Eşitlik 4.3, Eşitlik 4.4, Eşitlik 4.5, Eşitlik 4.6, Eşitlik 4.7'de verilen modeller oluşturulmuş ve bu

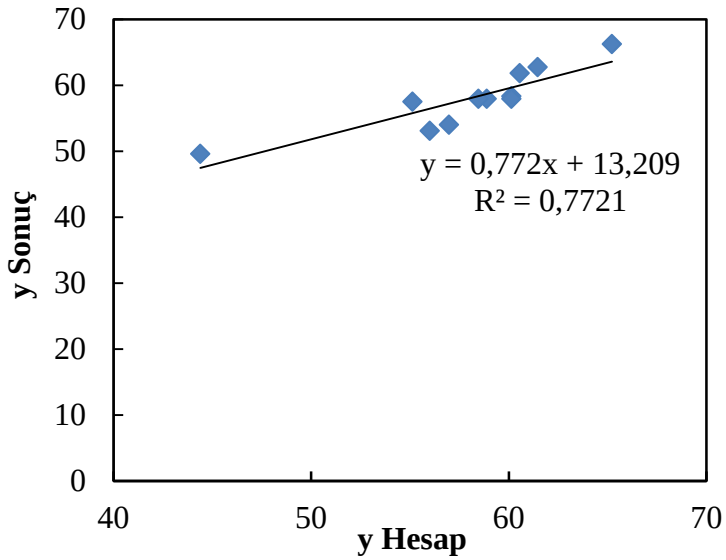
modellerden elde edilen sonuçlar ile deney sonuçları çoklu korelasyon analizi ile karşılaştırılmıştır.

$$Y=36,26+2,182\times A+0,867\times B+0,1479\times C \quad (4.2)$$
$$Y=36,25+2,182\times A+0,872\times B+0,1474\times C \quad (4.3)$$
$$Y=36,35+2,177\times A+0,808\times B+0,1537\times C \quad (4.4)$$
$$Y=36,03+2,025\times A+1,067\times B+0,1677\times C \quad (4.5)$$
$$Y=36,1+2,519\times A+0,1215\times C \quad (4.6)$$
$$Y=40,28+2,073\times A+0,81\times B+0,1311\times C \quad (4.7)$$

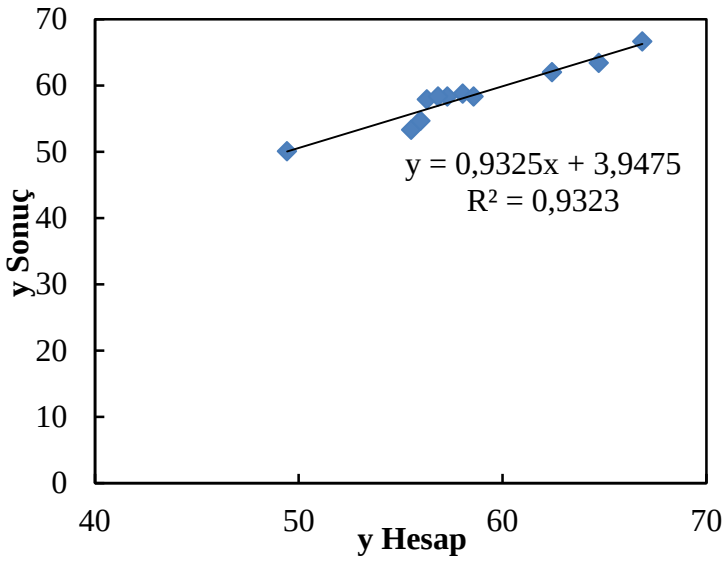
TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri için korealasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4. 87, Şekil 4. 88, Şekil 4. 89, Şekil 4. 90, Şekil 4. 91 ve Şekil 4. 92'de verilmiştir.



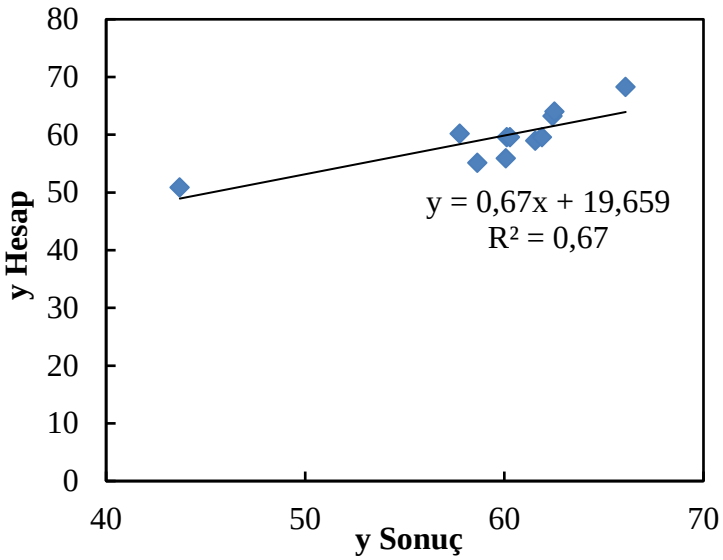
Şekil 4. 87: TNTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.



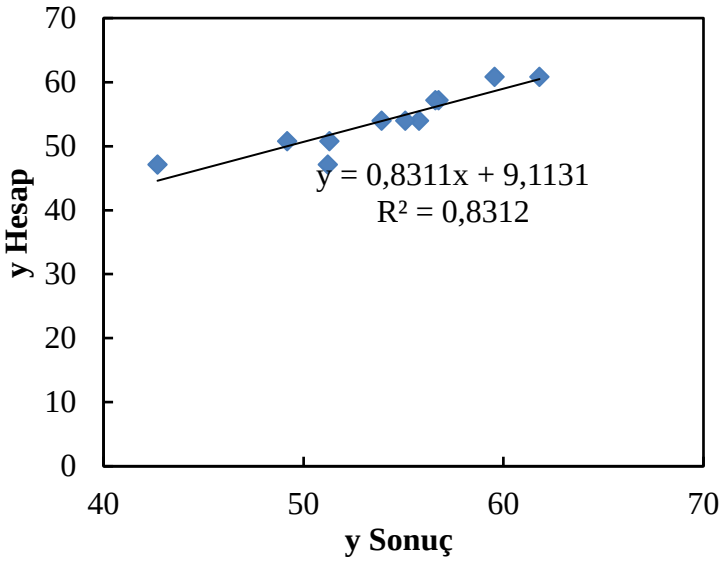
Şekil 4. 88: HNTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.



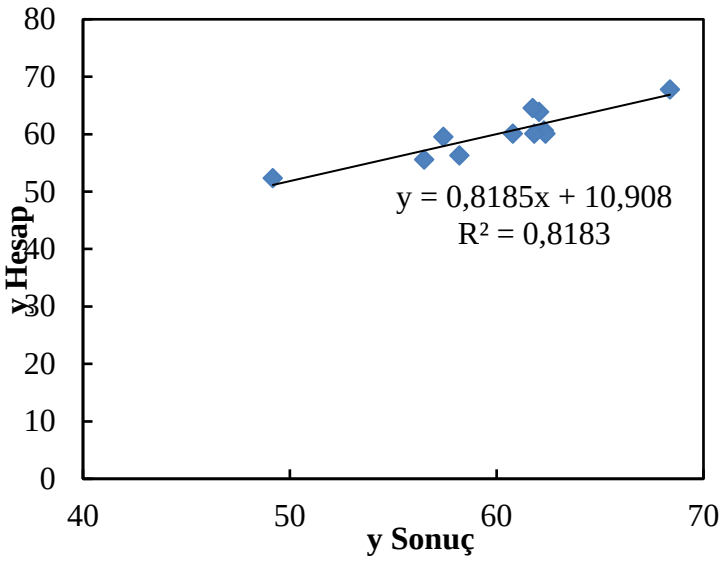
Şekil 4. 89: ANTE çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.



Şekil 4. 90: Ce çözünme verimiçin deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.



Şekil 4. 91: La çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.



Şekil 4. 92: Nd çözünme verimi için deneysel Y değeri ve hesap edilen Y değeri arasındaki ilişki.

TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Buna göre etken parametreler ile en yüksek derecede anlamlı ilişki ANTE çözünme veriminde, en düşük derecede anlamlı ilişki ise Ce çözünme veriminde olduğu tespit edilmiştir.

4.4.3. Liç Kinetiği Deneylerinin Sonuçları

Liç kinetiğinin incelendiği deneylerde R845N toplayıcı ile yapılan flotasyon sonucunda elde edilmiş olan 10550,73 ppm TNTE tenöründeki ve -106+38 µm tane boyutundaki flotasyon konsantresi kullanılmıştır.

4.4.3.1. Tane Boyutunun Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi

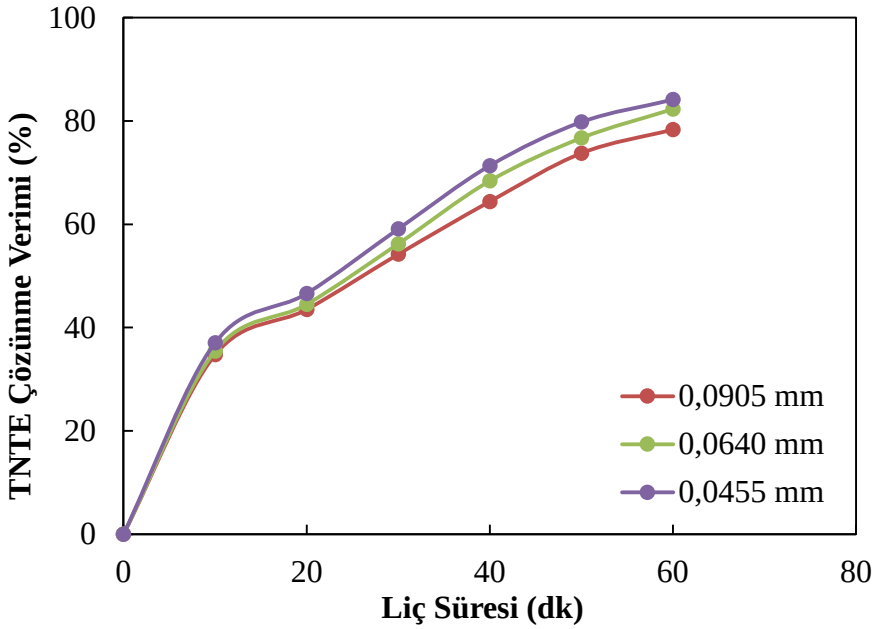
Tane boyutunun liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla flotasyon konsantresi farklı tane boyut grupları üzerinde süreye bağlı kinetik inceleme gerçekleştirilmiştir. Tane boyutunun liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması kapsamında yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4. 34'te, farklı tane boyutlarındaki numunelerin TNTE çözünme veriminin süreye bağlı değişim grafiği ise Şekil 4. 93'te verilmiştir.

Deney koşulları:

- Tane Boyutu: -106+75 µm, -75+53 µm ve -53+38 µm
- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 5 M
- PKO: %20
- Liç Süresi: 1 sa
- Pülp Sıcaklığı: 100^oC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

Tablo 4. 34: Tane boyutu etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları.

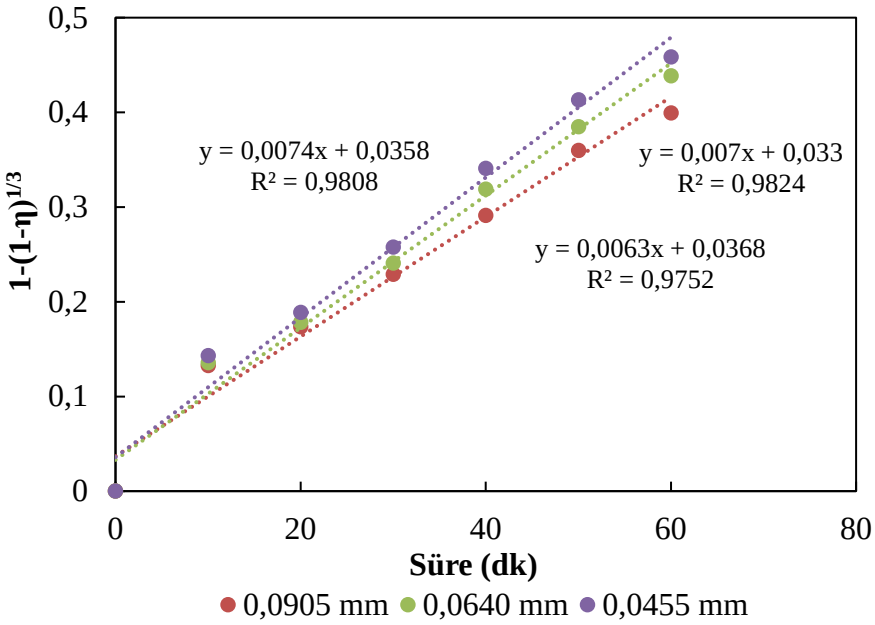
Tane Boyutu (mm) (D_p)	**t (dk)**	**TNTE Çözünme Oranı (η)**	**$1-(1-\eta)^{1/3}$**	**k_1**	**ln D_p**	**ln k_1**
	0	0,00	**0,00**			
	10	0,35	0,13			
	20	0,44	0,17			
0,0905	30	0,54	0,23	0,0063	-2,4024	-5,0672
	40	0,64	0,29			
	50	0,74	0,36			
	60	0,78	0,40			
	0	0,00	0,00			
	10	0,35	0,14			
	20	0,45	0,18			
0,064	30	0,56	0,24	0,0070	-2,7489	-4,9618
	40	0,68	0,32			
	50	0,77	0,38			
	60	0,82	0,44			
	0	0,00	0,00			
	10	0,37	0,14			
	20	0,47	0,19			
0,0455	30	0,59	0,26	0,0074	-3,0900	-4,9063
	40	0,71	0,34			
	50	0,80	0,41			
	60	0,84	0,46			



Şekil 4. 93: TNTE çözünme veriminin tane boyutu ve süreye bağlı değişimi.

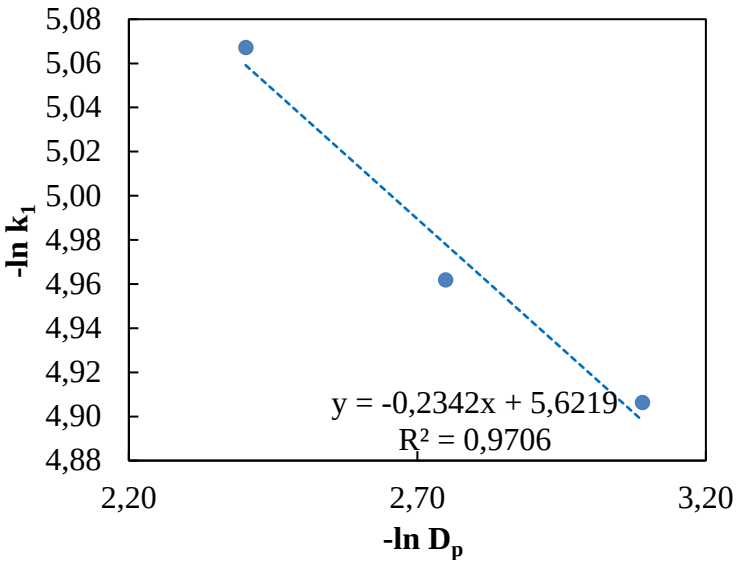
Flotasyon konsantresi üzerinde gerçekleştirilen liç deneylerinde tüvenan numunenin aynı şartlarda (5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1 saat liç süresi, 100^oC pülp sıcaklığı ve %20 PKO) direkt liçi sonucunda elde edilen %61,71 TNTE çözünme verimine göre yaklaşık %20 oranında bir verim artışı elde edilmiştir. Flotasyon konsantresi üzerinde gerçekleştirilen liç deneylerinde çözündürme sonucunda direkt liç deneylerinden farklı olarak, besleme numunesinin -106+75 µm, -75+53 µm ve -53+38 µm tane boyutları için sırasıyla ağırlıkça %58,33, %60,32 ve %60,80'i çözeltiye geçmiştir. Sınıflandırma ve ön zenginleştirme işlemleri sonucunda numunenin gang minerali çeşitliliği önemli ölçüde azaltılmış, ayrıca yüksek illit ve kaolinit kil içeriğine sahip -38 µm fraksiyonu besleme numunesi içerisinde yer almamıştır. Buna bağlı olarak da direkt liç deneylerinde kullanılan numune ile liç kinetiği incelemelerinde kullanılan numune arasındaki mineraloji farkının NTE minerallerinin çözünmesi üzerinde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonucun mekanizmasının ortaya konulması amacıyla ise direkt liç deneylerinde kullanılan tüvenan numune ile flotasyon konsantresinin mineralojik kompozisyonlarındaki farkın çözünme verimleri üzerindeki etkisinin mineral ve element bazında incelenmesi ileride yapılacak çalışmalar için önerilmektedir.

Tablo 4. 34'te verilmiş olan sonuçlar kullanılarak her bir tane boyutu için süreye bağlı kütle değişim oranları (η) ile hesaplanmış olan $1-(1-\eta)^{1/3}$ değerleri – liç süresi grafiği Şekil 4. 94'te verilmiştir.



Şekil 4. 94: Tane boyutu parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği.

Şekil 4. 94'te görülen doğruların eğimlerinden ise reaksiyonların görünür çözünürlük sabitleri (k_1) hesaplanmış ve tane boyutu hız sabitinin çözümü uyarınca $\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln D_p$ grafik edilerek Şekil 4. 95'te verilmiştir.



Şekil 4. 95: $\ln k_1$ – $\ln D_p$ grafiği.

Şekil 4. 95'te verilmiş olan ln k1 – ln D_p doğrusunun eğiminden ise tane boyut parametresi olan D_p'nin üstel değeri a = -0,2343 olarak bulunmuştur. Bunun sonucunda ise $k_1 = k' \times D_p^{-0,2343}$ eşitliği formülize edilmiştir.

4.4.2.2. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi

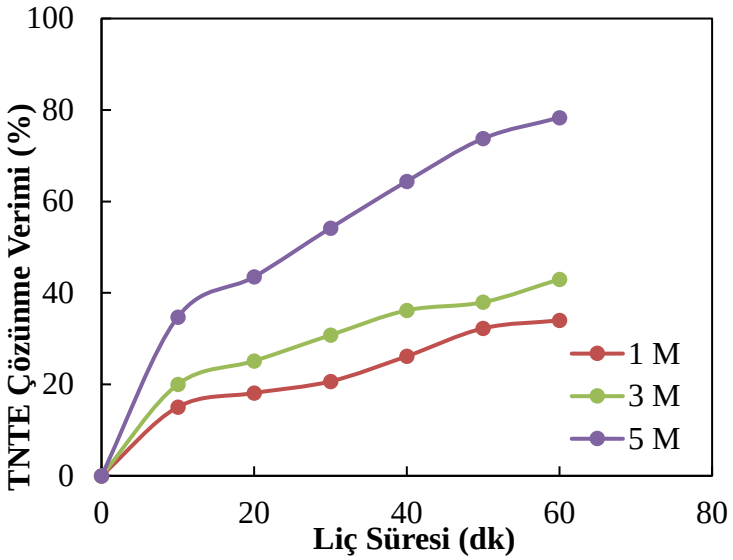
H_2SO_4 konsantrasyonunun liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla flotasyon konsantresi üzerinde, 1 M, 3 M ve 5 M konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak süreye bağlı kinetik inceleme gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonuçları Tablo 4. 35'te, farklı konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltileri ile elde edilen TNTE çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği ise Şekil 4. 96'da verilmiştir.

Deney koşulları:

- Tane Boyutu: -106+75 µm
- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 1 - 5 M
- PKO: %20
- Liç Süresi: 1 sa
- Pülp Sıcaklığı: 100ºC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

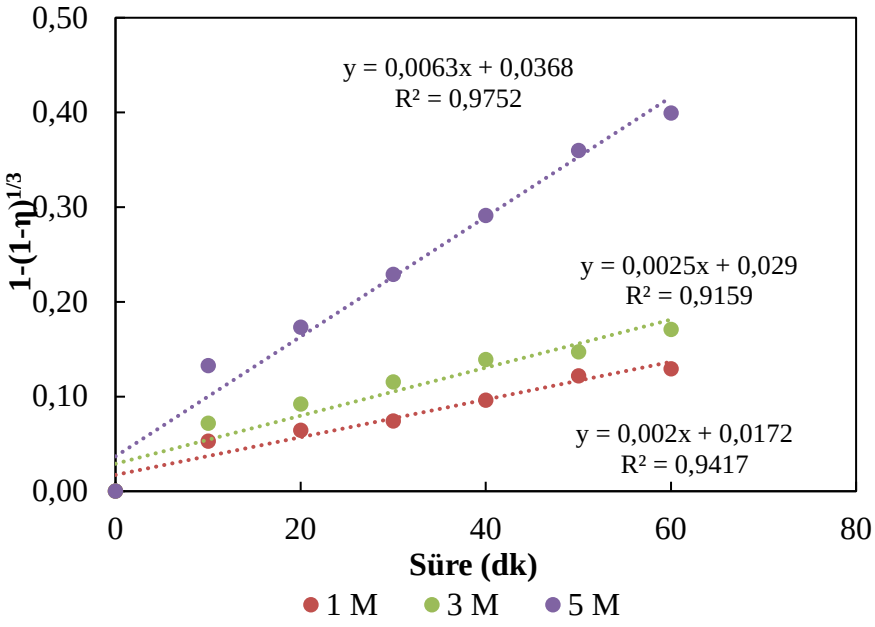
Tablo 4. 35: H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları.

H_2SO_4 Konsantrasyonu (M) (C_A)	**t (dk)**	**TNTE Çözünme Oranı (η)**	**$1-(1-\eta)^{1/3}$**	**k''**	**k_2**	**ln C_A**	**ln k_2**
	0	0,00	0,00				
	10	0,15	0,05				
	20	0,18	0,06				
1	30	0,21	0,07	0,0020	0,0011	0,0000	-6,7775
	40	0,26	0,10				
	50	0,32	0,12				
	60	0,34	0,13				
	0	0,00	0,00				
	10	0,20	0,07				
	20	0,25	0,09				
3	30	0,31	0,12	0,0025	0,0014	1,0986	-6,5543
	40	0,36	0,14				
	50	0,38	0,15				
	60	0,43	0,17				
	0	0,00	0,00				
	10	0,35	0,13				
	20	0,44	0,17				
5	30	0,54	0,23	0,0063	0,0036	1,6094	-5,6301
	40	0,64	0,29				
	50	0,74	0,36				
	60	0,78	0,40				



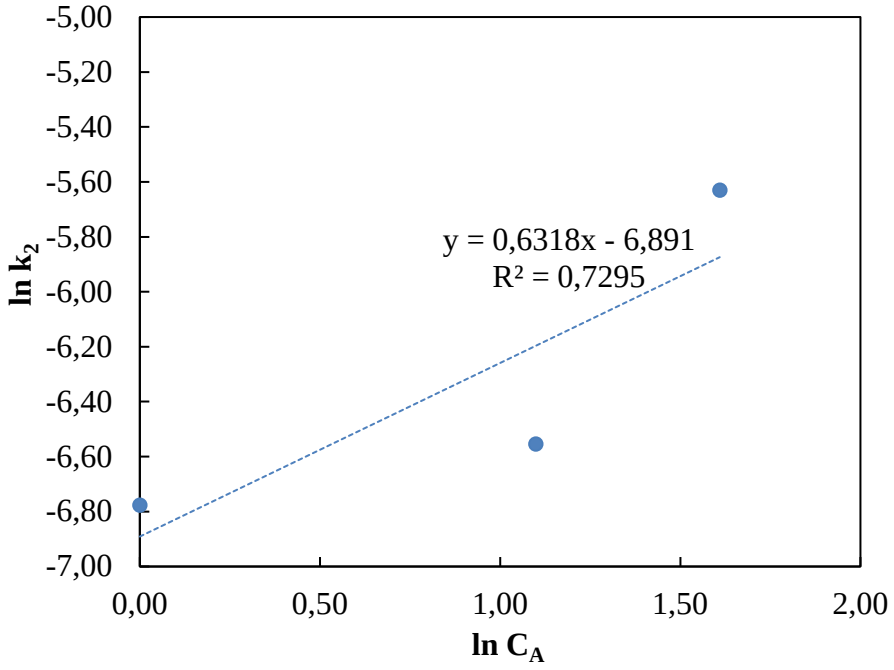
Şekil 4. 96: TNTE çözünme veriminin H_2SO_4 konsantrasyonu ve süreye bağlı değişimi.

Tablo 4. 35'te verilmiş olan sonuçlar kullanılarak her bir konsantrasyon için süreye bağlı kütle değişim oranları (η) ile hesaplanmış olan $1-(1-\eta)^{1/3}$ değerleri – liç süresi grafiği Şekil 4. 97'de verilmiştir.



Şekil 4. 97: H_2SO_4 konsantrasyonu parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği.

Şekil 4. 97'da görülen doğruların eğimlerinden ise reaksiyonların hız sabitleri (k'') hesaplanmış, akabinde ise $k_2 = k''/D_p^a$ eşitliği ile k_2 hesaplanarak H_2SO_4 konsantrasyonu hız sabitinin çözümü uyarınca da $\ln k_2$ değerlerine karşılık $\ln C_A$ grafik edilerek Şekil 4. 98'de verilmiştir.



Şekil 4. 98: ln k_2 – ln C_A grafiği.

Şekil 4. 98'da verilmiş olan ln k_2 – ln C_A doğrusunun eğiminden ise H_2SO_4 konsantrasyonu parametresi olan C_A'nın üstel değeri b = 0,6318 olarak bulunmuştur. Bunun sonucunda ise $k_2 = k'' \times C_A^{0,6318}$ eşitliği formülize edilmiştir.

4.4.2.3. Pülpte Katı Oranının Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi

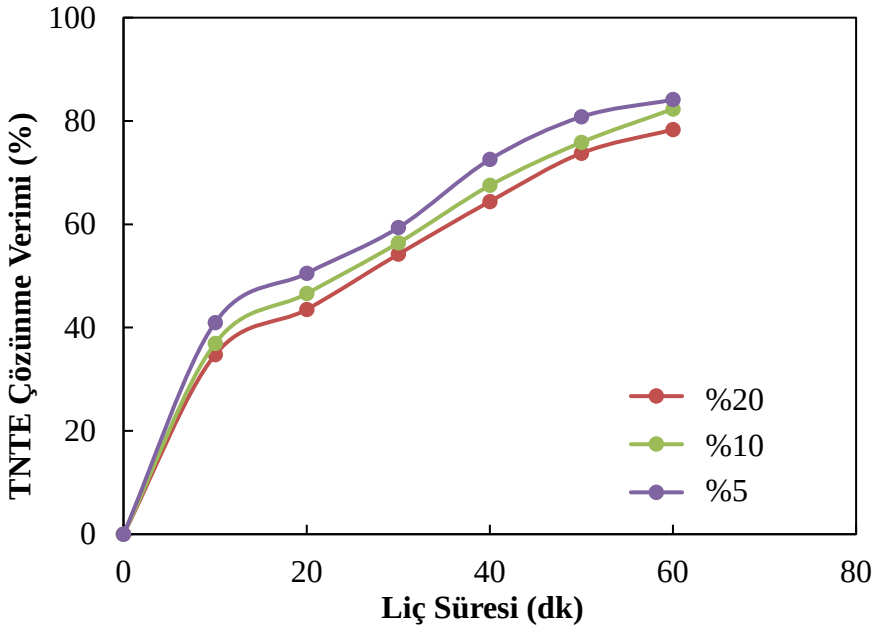
PKO'nın liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla %5, %10 ve %20 PKO oranlarında süspansiyonlar kullanılarak PKO'na bağlı kinetik inceleme gerçekleştirilmiştir. PKO'nın liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması kapsamında yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4. 36'da, numunenin farklı PKO'lar ile elde edilen TNTE çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği ise Şekil 4. 99'da verilmiştir.

Deney Koşulları:

- Tane Boyutu: -106+75 µm
- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 5 M
- PKO: %5 - 20
- Liç Süresi: 1 sa
- Pülp Sıcaklığı: 100ºC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

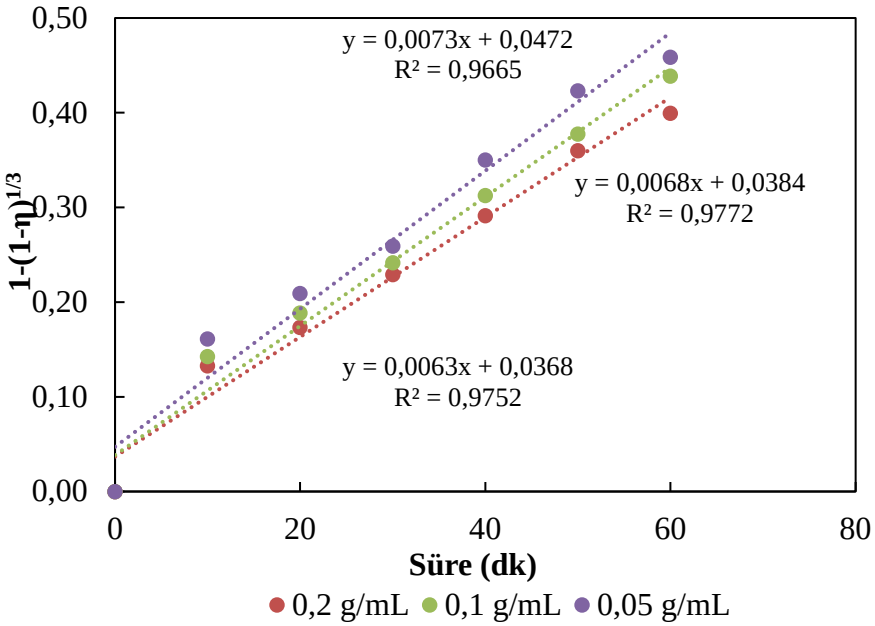
Tablo 4. 36: PKO etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları.

PKO (%) (SR)	t (dk)	TNTE Çözünme Oranı (η)	$1-(1-\eta)^{1/3}$	k'''	k_3	ln SR	ln k_3
	0	0,00	0,00				
	10	0,35	0,13				
	20	0,44	0,17				
20	30	0,54	0,23	0,0073	0,0015	-1,6094	-6,4996
	40	0,64	0,29				
	50	0,74	0,36				
	60	0,78	0,40				
	0	0,00	0,00				
	10	0,37	0,14				
	20	0,47	0,19				
10	30	0,56	0,24	0,0068	0,0014	-2,3026	-6,5706
	40	0,68	0,31				
	50	0,76	0,38				
	60	0,82	0,44				
	0	0,00	0,00				
	10	0,41	0,16				
	20	0,51	0,21				
5	30	0,59	0,26	0,0060	0,0013	-2,9957	-6,6469
	40	0,73	0,35				
	50	0,81	0,42				
	60	0,84	0,46				



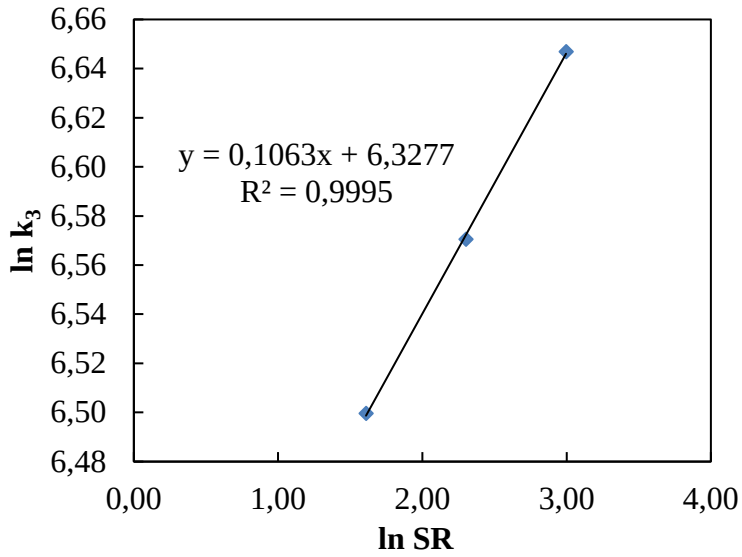
Şekil 4. 99: TNTE çözünme veriminin PKO ve süreye bağlı değişimi.

Tablo 4. 36'de verilmiş olan sonuçlar kullanılarak her bir PKO için süreye bağlı kütle değişim oranları (η) ile hesaplanmış olan 1-(1- η)1/3 değerleri – liç süresi grafiği Şekil 4. 100'de verilmiştir.



Şekil 4. 100: PKO parametresi $1-(1-\eta)^{1/3}$ – süre grafiği.

Şekil 4. 100'de görülen doğruların eğimlerinden ise reaksiyonların hız sabitleri (k''') hesaplanmış, akabinde ise $k_3 = k'''/D_p^a \times C_A^b$ eşitliği ile k_3 hesaplanarak PKO hız sabitinin çözümü uyarınca da $\ln k_3$ değerlerine karşılık ln SR grafik edilerek Şekil 4. 101'de verilmiştir.



Şekil 4. 101: ln k_3 – ln SR grafiği.

Şekil 4. 101'de verilmiş olan ln k_3 – ln SR doğrusunun eğiminden ise SR parametresinin üstel değeri c = 0,1063 olarak bulunmuştur. Bunun sonucunda ise $k_3 = k''' \times SR^{0,1063}$ eşitliği formülize edilmiştir.

4.4.2.4. Pülp Sıcaklığının Liç Kinetiği Üzerindeki Etkisi

Pülp sıcaklığının liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla liç kinetiği deneylerine esas olan -106+75 µm tane boyutlu flotasyon konsantresi üzerinde, 343ºK, 358ºK ve 373ºK pülp sıcaklığı şartlarında sıcaklığa bağlı kinetik inceleme gerçekleştirilmiştir. Pülp sıcaklığının liç kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması kapsamında yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4. 37'de, numunenin farklı sıcaklık şartlarında çözündürülmesi sonucunda elde edilen TNTE çözünme verimlerinin grafiği ise Şekil 4. 102'de verilmiştir.

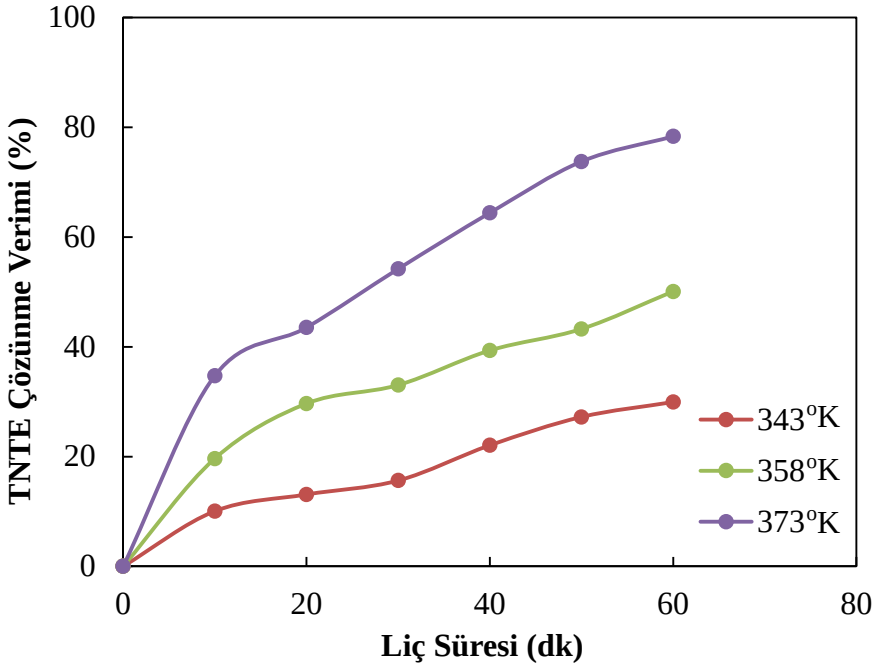
Deney koşulları:

- Tane Boyutu: -106+75 µm
- H_2SO_4 Konsantrasyonu: 5 M
- PKO: %20

- Liç Süresi: 1 sa
- Pülp Sıcaklığı: 70-100ºC
- Karıştırma Hızı: 500 dev/dk

Tablo 4. 37: Pülp sıcaklığının etkisinin incelendiği liç kinetiği deney sonuçları.

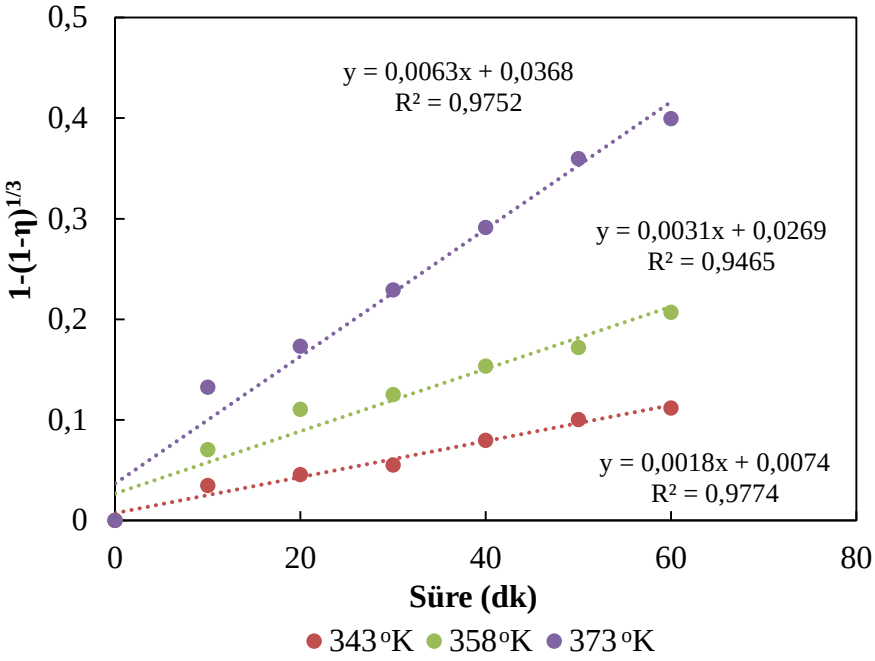
T (ºK)	t (dk)	TNTE Çözünme Oranı (η)	$1-(1-\eta)^{1/3}$	k''''	K_4	1/T	ln k_4
	0	0,00	0,00				
	10	0,10	0,03				
	20	0,13	0,05				
343	30	0,16	0,06	0,0018	0,0004	0,0029	-7,7286
	40	0,22	0,08				
	50	0,27	0,10				
	60	0,30	0,11				
	0	0,00	0,00				
	10	0,20	0,07				
	20	0,30	0,11				
358	30	0,33	0,13	0,0031	0,0008	0,0028	-7,1850
	40	0,39	0,15				
	50	0,43	0,17				
	60	0,50	0,21				
	0	0,00	0,00				
	10	0,35	0,13				
	20	0,44	0,17				
373	30	0,54	0,23	0,0063	0,0015	0,0027	-6,4758
	40	0,64	0,29				
	50	0,74	0,36				
	60	0,78	0,40				



Şekil 4. 102: TNTE çözünme veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi.

Şekil 4. 102'den de görülebileceği üzere flotasyon konsantresinin 5 M H_2SO_4 kullanılarak farklı sıcaklıklarda süreye bağlı gerçekleştirilen kinetik incelemesinde pülp sıcaklığının çözünme verimleri üzerindeki etkileri açıkça görülmektedir. 75°C'de (343°K) gerçekleştirilen deneylerde en fazla %30 seviyelerinde elde edilen çözünme verimi 85°C'de (358°K) %50 seviyelerine, 100°C'de (373°K) ise %78 seviyesine ulaşmıştır. Bu durum da numunedeki NTE içeren minerallerin çözünmesinin pülp sıcaklığına önemli derecede duyarlı olduğuna ve dolayısıyla kimyasal kontrollü bir çözünmenin varlığına işaret etmektedir.

Tablo 4. 37'de verilmiş olan sonuçlar kullanılarak her bir liç sıcaklığı için süreye bağlı kütle değişim oranları (η) ile hesaplanmış olan $1-(1-\eta)^{1/3}$ değerleri – liç süresi grafiği Şekil 4. 103'te verilmiştir.



Şekil 4. 103: 1-(1- η)$^{1/3}$ – Süre grafiği.

Şekil 4. 103'te her bir liç sıcaklığında elde edilmiş 1-(1- η)$^{1/3}$ değerleri ile süre arasındaki ilişki sonuçları görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre her bir sıcaklık değerinde de yüksek derecede doğrusal anlamlı ilişkiye sahip ve grafiği 0 noktasında kesen doğrular elde edilmiştir. Bu durum elde edilen sonuçların "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" modelinde kimyasal reaksiyon ve karışık kontrollü reaksiyon modelleri ile uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır.

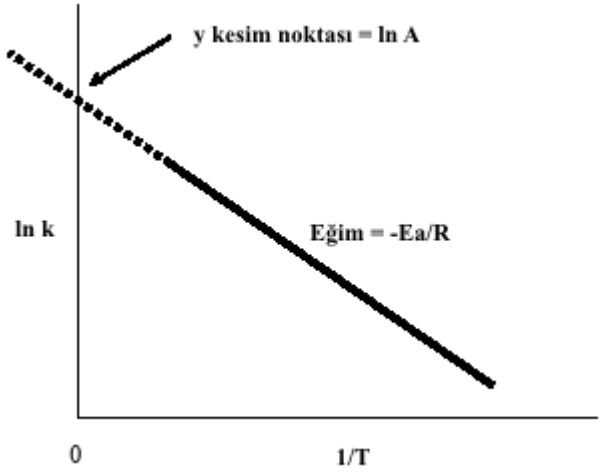
343°K, 358°K ve 373°K pülp sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiş deneylerden elde edilmiş olan 1-(1- η)$^{1/3}$ değerleri ile süre arasındaki ilişkinin R^2 değerleri sırasıyla 0,9774, 0,9465 ve 0,9752 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.103'te görülen doğruların eğimlerinden ise reaksiyonların hız sabitleri (k'''') hesaplanmış, akabinde ise $k_4 = k''''/D_p^a \times C_A^b \times PKO^c$ eşitliği ile k_4 hesaplanarak sıcaklık hız sabitinin çözümü uyarınca da lnk4 değerlerine karşılık 1/T grafik edilerek Şekil 4. 105'te verilmiştir.

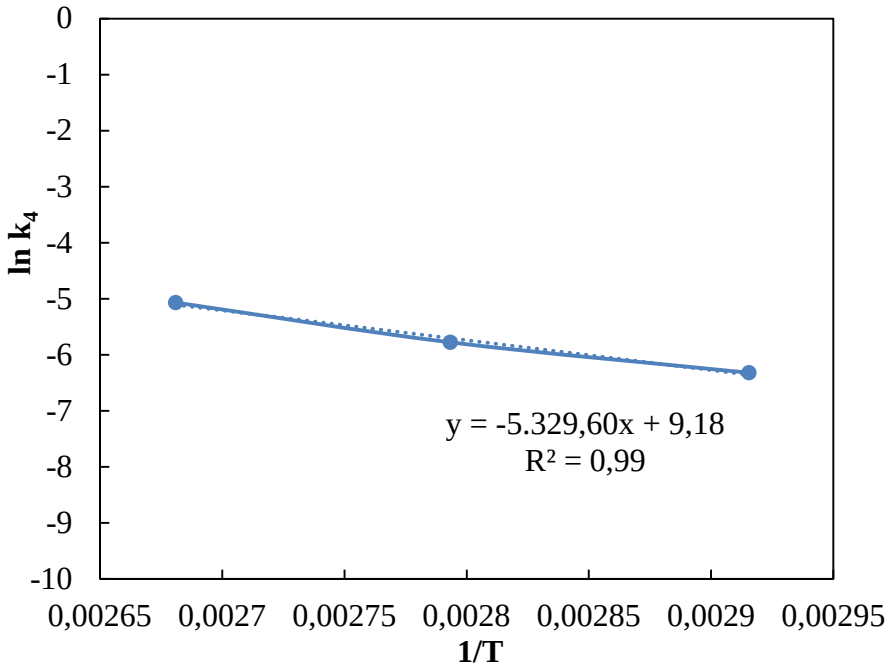
Reaksiyon hız sabitleri bilinen bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi (Ea) Eşitlik 4.8'de verilmiş olan Arrhenius denklemi uyarınca hesaplanabilmektedir.

$$\ln k = \ln A - Ea/RT \qquad (4.8)$$

Arrhenius denkleminden aktivasyon enerjisini (Ea) hesaplamak amacıyla oluşturulan ln k_4 - 1/T grafiği Şekil 4. 105'te verilmistir. Bu grafiğin eğimi (-Ea/R) değerine, ordinat eksenini kestiği noktanın e üssel değeri ise ön ekspotansiyel faktör A sabitinin doğal logaritmasına eşit olmaktadır (Şekil 4. 104).



Şekil 4. 104: Arrhenius diyagramında –Ea/R ve ln A değerlerinin okunması.



Şekil 4. 105: ln k_4 – 1/T grafiği.

Şekil 4. 105'te görülen Arrhenius diagramından elde edilen doğrunun denklemi y = -5329,60 × x + 9,18, R^2 değeri ise 0,9900 olarak hesaplanmıştır. Buna göre –Ea/R değeri -5329,60, ln A değeri 9,18, ön ekspotansiyel faktör A'nın (k_0) değeri ise 1998,2 olarak hesaplanmıştır.

Flotasyon konsantresindeki NTE içerikleri ile H_2SO_4 arasındaki reaksiyonun aktivasyon enerjisi Ea = -R × -5329,60 = -8,314 × -5329,60 = 44310,29 J/mol = 44,31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen bu sonuçların "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" modelinde aktivasyon enerjisinin 43 kJ/mol değerinden daha yüksek olması durumunda çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu sonucunu desteklediği ve numunedeki NTE içerikleri ile H_2SO_4 arasındaki reaksiyonun kimyasal karakterli olduğu belirlenmiştir.

Liç kinetiği incelemeleri kapsamında incelenen tüm parametrelerin etkisinin değerlendirilmesi sonucunda Isparta Çanaklı cevherinden NTE'lerin H2SO4 ile liçi için geliştirilen nihai kuramsal model ise Eşitlik 4.9'da verilmiştir.

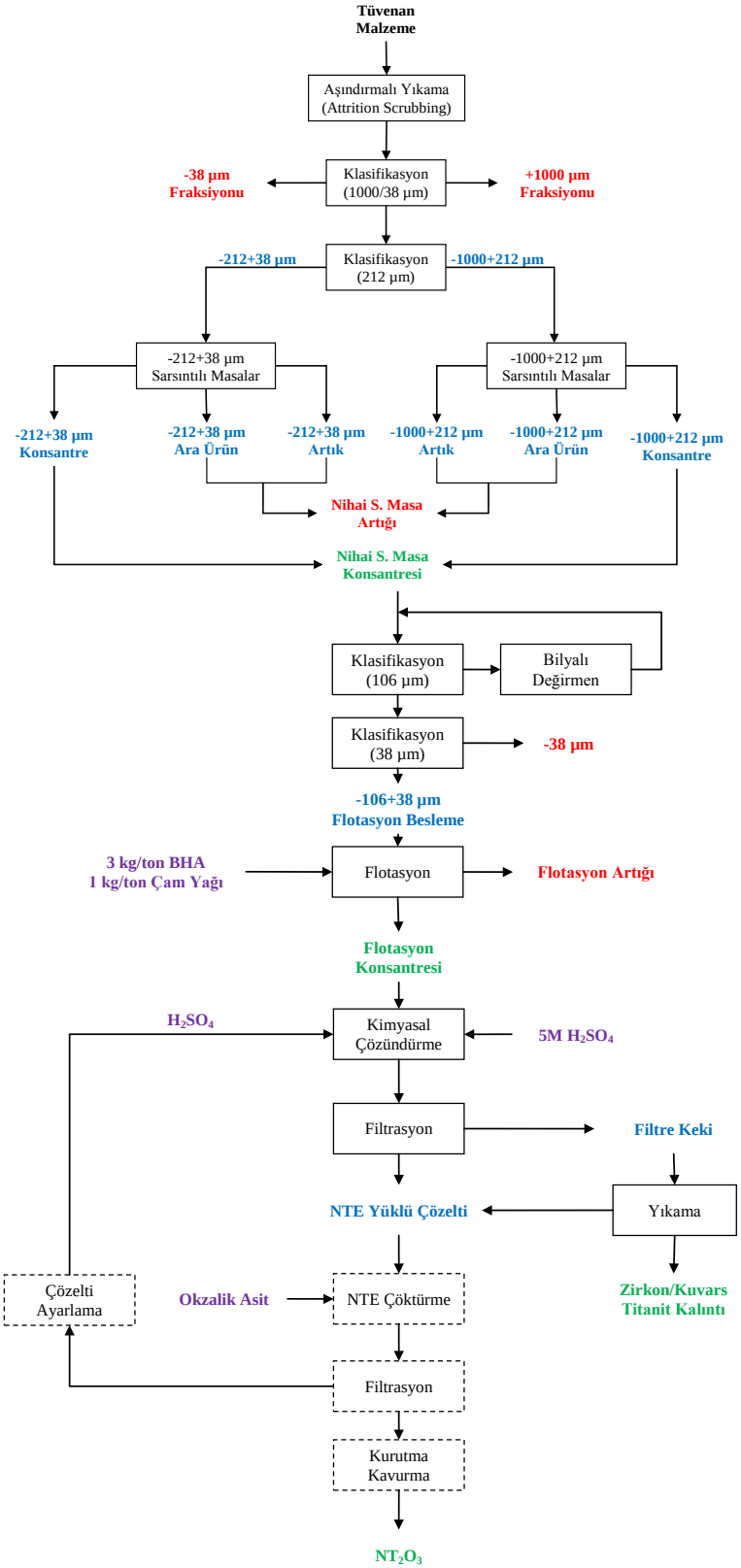
$$1-(1-\eta)^{1/3} = 1998{,}2 \times \left[{D_p}^{-0{,}2343} \times {C_A}^{0{,}6318} \times SR^{0{,}1063} \times e^{\frac{-5329{,}6}{T}} \right] \times t \qquad (4.9)$$

Kinetik inceleme sonucunda elde edilen ve Eşitlik 4.9'da verilmiş olan liç modelinin kullanımı sonucunda, deneyler sırasında incelenen parametre aralıkları haricindeki şartların kullanımının TNTE çözünme verimleri açısından vereceği sonuçlar teorik olarak hesaplanabilmektedir. Kinetik inceleme sonucunda elde edilen sonuçlar; direkt liç deneylerinde de elde edilmiş olan tane boyut ve süreden ziyade, asit konsantrasyonu ve sıcaklığın çözünme verimleri üzerinde etkili olduğu bulgusunu desteklemiştir. Modelde hesaplanmış olan tane boyutu (D_p), asit konsantrasyonu (C_A), pülpte katı oranı (SR) parametrelerinin üstel değerleri incelendiği zaman model üzerindeki en düşük etkiye sahip parametrenin üstel değeri -0,2343 olan D_p olduğu, pülpte katı oranı parametresi olan SR'nin 0,1063 üstel değeri ile ikinci en düsük etkiye sahip parametre olduğu, asit konsantrasyonu parametresi olan C_A'nın ise 0,6318 üstel değeri ile sıcaklıktan sonra model üzerinde en yüksek etkiye sahip parametre olduğu görülmektedir. Bu durum proses tasarımı açısından irdelendiğinde ise tez kapsamında incelenen pülp sıcaklığı ve asit konsantrasyonlarından daha yüksek pülp sıcaklığı ve asit konsantrasyonu koşullarının numunede bulunan NTE minerallerinin çözünmesi üzerinde pozitif etki gösterebileceği,

özellikle atmosferik basınçlardan daha yüksek basınçlarda çalışılması durumunda pülp sıcaklığının H_2SO_4 kaynama noktasında daha yüksek noktalara çıkarılabilecek olması nedeniyle de numunede bulunan NTE minerallerinin çözünmesi amacıyla otoklav liçinin ileriki çalışmalar için incelenmesi gereken bir alternatif olduğu söylenebilmektedir.

4.5. GELİŞTİRİLEN PROSES AKIM ŞEMASI

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda Isparta Çanaklı cevherinden NTE üretimi için geliştirilen proses akım şeması Şekil 4. 106'da verilmiştir.



Şekil 4. 106: Isparta-Çanaklı cevherinden NTE üretimi için önerilen akım şeması

Şekil 4. 106'da verilmiş olan önerilen akım şemasının uygulanması sonucunda, zenginleştirme işlemi öncesinde kuru ağırlık açısından 100 ton tüvenan numunenin klasifikasyon kademesinde

yaklaşık olarak %36,82'si ilk aşamada sistemden uzaklaştırılmaktadır. Bu kademeden sonra ise sarsıntılı masa devresi ile zengileştirme sonucunda, başlangıçta beslenen cevherin yüzdürme-batırma sonuçlarına göre teorik olarak ağırlıkça %5,83'i 5737,73 ppm TNTE tenörü ile kazanılmaktadır.

-1000+38 μm tane boyutundaki sarsıntılı masa konsantresinin bilyalı değirmende kapalı devre olarak d_{90} = 106 μm tane boyutuna öğütülmesinden sonra ilgili tane boyut aralığındaki malzemenin -38 μm fraksiyonu uzaklaştırılmaktadır. Flotasyon devresi ile zenginleştirme sonucunda ise başlangıçta beslenen cevherin ağırlıkça %0,69'u 13013,21 ppm TNTE tenörü ile kazanılmaktadır. Klasifikasyon ve ön zenginleştirme devreleri sonrasında kimyasal çözündürme kademesine verilen cevher miktarı yaklaşık olarak %99,31 oranında azaltılmış olmaktadır.

Liç kademesinde ise 5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, %20 PKO, 1 sa liç süresi ve 100^oC pülp sıcaklığı şartlarında yapılan çözündürme işlemi sonucunda liç devresine beslenen cevherin girişe göre yaklaşık olarak %0,40'lık kısmı çözeltiye geçmekte %0,29'luk kısmı ise filtre keki olarak kalmaktadır. Liç sonrasında katı-sıvı ayrımı sonucunda elde edilen yüklü liç çözeltisindeki NTE'nin okzalik asit ile çöktürülmesi sonucunda NT_2O_3 oksit konsantresi elde edilebilecektir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan literatür çalışmasından elde edilen veriler ışığında planlanan ve gerçekleştirilen deneysel çalışmalar üç ana başlık altında yürütülmüştür. İlk kademe olarak sahadan temsili olarak alınan numuneler üzerinde kapsamlı bir karakterizasyon çalışması yapılmış ve numunenin fiziksel özellikleri, kimyasal yapısı ve mineralojisi birbirleri ile ilişkili olarak ortaya konulmuştur. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçları genel olarak irdelendiğinde ise elde edilen bulgular şu şekildedir:

Tez çalışmasına esas olan cevher yatağı, dünyada birincil kaynaklardan NTE üretimlerinin gerçekleştirildiği ve NTE minerali olarak çoğunlukla bastnasit mineralinin bulunduğu yataklara nazaran 754,23 ppm gibi düşük bir NTE içeriğine sahip olmakla beraber iyon adsorpsiyon kil yataklarına benzer fiziksel özelliklere sahiptir. İyon adsorbsiyon kil yatakları, alumino-silikat minerallerinin (kaolinit, illit ve smektit) yüzeylerine adsorbe olmuş şekilde % 0,05-0,2 NTE içeriğine sahiptirler. İyon-adsorpsiyon kil depolanması, alümino-silikat killerin oluşumuna neden olan nadir toprak açısından zengin granitik veya volkanik ana kayaçların yerinde ayrışması sonucunda gerçekleşmektedir (Moldoveanu ve Papangelakis, 2012)

Numunede NTE taşıyan başlıca mineraller allanit ve iki farklı çevkinit grubu mineraleridir. Numunede bulunan allanit ve çevkinit mineralleri tane boyutuna bağlı olarak homojen bir dağılım göstermektedir ve sırasıyla 600 µm ve 425 µm olmak üzere yüksek tane serbestleşme boyutlarına sahiptir. Bununla beraber ön zenginleştirme deneylerinde yüksek verimde bir zenginleştirme elde edilemediği için tez kapsamında gerçekleştirilen flotasyon ve liç deneylerinde yönteme uygun boyut aralığının sağlanması ve spesifik yüzey alanının arttırılması amacıyla deneylere esas olan numunelere boyut küçültme işlemleri uygulanmıştır.

Numunede bulunan başlıca gang mineralleri kuvars, albit, mikroklin, sanidin, hornblend, zirkon ve manyetittir. Numunenin bir alterasyon ürünü olması nedeniyle ise felspat mineralleri yüzey ve bünyelerinde ise ince sıvanım ve kapanım halinde demir oksit mineralleri bulunmaktadır. Bu durum ise manyetik ürünlerde yüksek miktarda feldspat minerali bulunmasına yol açtığı için numunenin NTE açısından manyetik ayırma ile konsantre edilebilme özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

Ağır mineral ($\rho > 2,9$ gr/cm^3) oranı %8,82 olan tüvenan numunenin, bu ağır mineral fraksiyonundaki NTE içeriğinin orjinal cevherden yaklaşık %543 fazla olması nedeniyle numuneden gravite yöntemleri ile bir ön konsantre edilebilme olanağının bulunduğu söylenebilmektedir. Cevherleşme yüksek kil içeriği nedeni ile direkt olarak flotasyon ile zenginleştirmeye uygun özelliklere sahip değildir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında karakterizasyon deneylerinden elde edilen bu bulgular ışığında gravite ayırması ve flotasyon yöntemleri kullanılarak ön zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş, bu yöntemlerin numuneden liç çalışmalarında kullanılmak üzere bir ön konsantre elde edilmesi için uygulanabilirliği ortaya konulmuştur.

-1000+212 µm boyut grubunda TNTE tenörü açısından en iyi sonuç 2956,49 ppm ile 10º masa eğimi, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında, TNTE zenginleştirme verimi açısından da en iyi sonuç ise %61,28 TNTE zenginleştirme verimi ile 8º masa eğimi, 340 dev/dk masa hızı, 10 L/dk su debisi şartlarında elde edilmiştir. -212+38 µm boyut grubunda TNTE verimi açısından en iyi sonuç %72,87 TNTE zenginleştirme verimi ile 6º eğim, 460 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında, elde edilmiştir. TNTE tenörü açısından en iyi sonuç 2579,22 TNTE tenörü ile 8º eğim, 400 dev/dk masa hızı, 8 L/dk su debisi şartlarında elde edilmiştir.

Yates/ANOVA sonuçlarına göre -1000+212 µm boyut grubunda TNTE tenörü ve TNTE zenginleştirme verimi üzerinde masa eğimi parametresinin tek başına etkisinin bulunduğu sonucu ortaya çıkmıştır. -212+38 µm boyut grubunda ise TNTE tenörü açısından masa hızı, TNTE zenginleştirme verimi üzerinde ise masa hızı/su debisi ve her üç parametrenin kombinasyonu dışındaki tüm parametre ve kombinasyonların etkili olduğu belirlenmiştir.

Bununla beraber sarsıntılı masa deneylerinin sonucu olarak numunenin sarsıntılı masa ise yeterli seviyede seviyede zenginleştirilemeyeceği belirlenmiştir. Cevherin esasen bir alterasyon ürünü olması nedeniyle gravite ayırması ile kazanılma veriminin arttırılması noktasında MGS gibi diğer gravite ayırıcıların kullanımının incelenmesi de cevher üzerinde gerçekleştirilecek ileriki çalışmalar için önerilmektedir.

Ön zenginleştirme prosesinin son kademesi olan flotasyon deneyleri öncesinde, allanit mineralinin saf örnekleri üzerinde yüzey karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve mineralin hidrofil olduğu ortaya konulmuştur. Buna bağlı olarak allanitin çeşitli kollektörler ile hidrofob hale getirilebilirliği incelenmiş, farklı toplayıcıların flotasyon sonuçları üzerindeki mikro düzeydeki etkileri mekanizmaları ile birlikte ortaya konulmuş ve buna bağlı olarak konvansiyonel flotasyon deney şartları belirlenmiştir. Allanit mineralinin flotasyonu sırasında diğer minerallerin davranışlarının belirlenmesi amacıyla gravite konsantresi zeta potansiyeli incelenmiş, daha sonra da reaktif incelemeleri sonucunda belirlenmiş olan optimum flotasyon koşullarında mikroflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda ise Flotigam EDA toplayıcı kullanımı ile seçimli bir flotasyonun gerçekleşmesinin zorluğu ortaya konulmuş, R845N ve BHA ile yüzdürülebilen ağır numune miktarının, yüzdürülebilen allanit miktarından daha az olması ile ise de R845N ve BHA ile yapılacak kovansiyonel flotasyon deneylerinde bastırıcı kullanımının gerekmeyebileceği belirlenmiştir.

Yüzey kimyası çalışmaları sonucunda belirlenen şartlarda gerçekleştirilen konvansiyonel flotasyon deneyleri kapsamında yüzdürme-batırma deneyleri sonucunda üretilen ağır mineral konsantresi üzerinde yürütülen Flotigam EDA ile gerçekleştirilen deney sonucunda 5433,03 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %87,72 verimle kazanılmıştır. Bununla beraber konsantrenin TNTE içeriğinde 292,51 ppm artış elde edilmiştir. Bu durum da allanitin Flotigam EDA ile seçimli bir şekilde yüzdürülebilmesi için bastırıcı mekanizmalarının detaylı olarak incelenmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. R845N ile gerçekleştirilen konvansiyonel flotasyon sonucunda ise 10550,73 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %19,55 verimle kazanılmış ve konsantrenin TNTE içeriği yaklaşık iki kat arttırılmıştır. BHA ile gerçekleştirilen konvansiyonel flotasyon sonucunda ise 13013,21 ppm TNTE içeriğine sahip konsantre %30,02 verimle kazanılmış ve konsantrenin TNTE içeriği yaklaşık 2,5 kat arttırılmıştır. Sonuç olarak BHA, tek kademe konvansiyonel flotasyonda mikro-flotasyon sonuçları ile en yüksek korelasyonu gösteren reaktif sistemi olmuş, ağır mineral konsantresinin sahip olduğu mineral çeşitliliği ile daha düşük bir interferans göstermiştir. Bununla beraber hem R845N hem de BHA'nın allanit flotasyonunda Flotigam EDA'ya göre daha seçimli bir reaktif olarak kullanılabildiği ancak tek kademe flotasyon verimlerinin yaklaşık %20 ila 30 seviyeleri arasında olması ile numunedeki allanit ve diğer NTE taşıyan minerallerinin hem R845N hem de BHA ile yeterli bir seviyede kazanılamayacağı belirlenmiştir. Bununla beraber flotasyon

veriminin arttırılması noktasında farklı köpürtücü ve bastırıcıların kullanımının incelenmesi ileriki çalışmalar için önerilmektedir.

Direkt liç deneylerinde H_2SO_4 ile diğer asitlere göre yaklaşık %5 daha yüksek bir TNTE çözündürme verimi elde edildiği için ise direkt liç deneylerinin devamında H_2SO_4 kullanılmıştır. H_2SO_4 ile liç süresi, asit konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerinde etkilerinin incelendiği ve Yates/ANOVA deneysel tasarım ile yürütülmüş deneylerde en iyi sonuçlar 5M H_2SO_4 konsantrasyonu, 5 sa liç süresi ve 100^oC pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve bu şartlarda elde edilen TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimi sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Cevher üzerinde belirlenen şartlarda gerçekleştirilen liç deneylerinde istatistiki açıdan TNTE çözünme verimleri üzerinde en etkili olan parametrenin H_2SO_4 konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Liç deneylerinin ikinci aşamasında TNTE tenörü yükseltilmiş flotasyon konsantresi üzerinde çözünme kinetiği incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik incelemelerde, direkt liç deneyleri sonucuda NTE silikat minerallerinin asit çözeltisinde tamamen çözünmediği belirlendiği için "Küçülen Çekirdek-Küçülen Parçacık" model temel kinetik model olarak tercih edilmiştir. Bu modelin entegre hız ifadesinin Isparta Çanaklı cevherine özel olarak modellenmesi amacıyla tane boyutu (D_p), asit konsantrasyonu (C_A), pülpte katı oranı (SR) ve pülp sıcaklığına ait parametreler sırası ile incelenerek hız sabitleri elde edilmiş ve çözümlemeleri gerçekleştirilmiştir.

Tüm parametrelerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen sıcaklık hız sabitlerine karşılık 1/T değerlerinin grafik edilmesi ile oluşturulan Arrhenius diagramı kullanılarak çözünmenin aktivasyon enerjisi 44,31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar da numunede bulunan NTE silikat minerallerinin H2SO4 ile çözünme işleminin kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Liç kinetiği incelemeleri kapsamında incelenen tüm parametrelerin etkilerinin modellenmesi sonucunda Isparta Çanaklı cevherinden NTE'lerin H_2SO_4 ile liçi için geliştirilen nihai kuramsal model ise $1-(1-\eta)^{1/3}=1998,2\times[D_p^{-0,2343}\times C_A^{0,6318}\times SR^{0,1063}\times e^{-5329,6/T}]\times t$ olarak belirlenmiştir.

Isparta Çanaklı NTE cevherinin zenginleştirme prosesinin tasarımı için gerçekleştirilen bu çalışmanın sonucunda elde edilen bulgular neticesinde gerek cevherde uygulanacak ön zenginleştirme kademesinin veriminin geliştirilmesi noktasında farklı yöntemlerin ve koşulların incelenmesi, gerekse cevherden uç ürün elde edilmesi için yapılması önerilen ileriki çalışmalara bir tabanlık oluşturması hedefine ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Abdel-Rehim, A.M., 2002, An innovative method for processing Egyptian monazite, *Hydrometallurgy*, 67, 9-17.

Abeidu, A. M., 1972, The separation of monazite from zircon by flotation, *Journal of the Less Common Metals*, 29 (2), 113-119.

Abreu, R.D., Morais, C.A., 2010, Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid liquor and the production of high-purity ceric oxide, *Minerals Engineering*, 23, 536-540.

Ajabshira, S.Z., Niasaria, M.S., 2015, Novel poly(ethyleneglycol)-assisted synthesis of praseodymium oxide nanostructures via a facile precipitation route, *Ceramics International*, 41, 567–575.

Albijanic, B., Amini, E., Wightman, E., Ozdemir, O., Nguyen, Bradshaw, D.J., 2011, A relationship between the bubble–particle attachment time and the mineralogy of a copper–sulphide ore, *Minerals Engineering*, 24, 1335–1339.

Albijanic, B., Ozdemir, O., Hampton, M.A., Nguyen, P.T., Nguyen, A.V., Bradshaw, D., 2014, Fundamental aspects of bubble–particle attachment mechanism in flotation separation, *Minerals Engineering*, 65, 187–195.

Alp, İ., 1964, Nadir Topraklar Metalleri ve Bileşikleri, *Madencilik*, 3 (12-13), 816-821.

Amaral, J. C., Morais, C. A., 2010, Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction, *Minerals Engineering*, 23 (6), 498-503.

Amin, M.M., El-Aassy, I.E., El-Feky, M.G., Sallam, A.M., El-Sayed, E.M., Nada, A.A., Harpy, N.M., 2014, Fungal Leaching Of Rare Earth Elements From Lower Carboniferous Carbonaceous Shales, Southwestern Sınai, Egypt**,** *Romanian J. Biophys*., 24 (1), 25-41.

AMR, 2011, *AMR Mineral Metal Inc*. [online], http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/REE_Industry.pdf, [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

AMR-1, 2011, *AMR Mineral Metal Inc.* [online], http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_43-101_Technical_Report_AMEC_20111024_OPT.pdf, [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

AMR-2, 2011, *AMR Mineral Metal Inc.* [online] http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_Mineral_Metal_Inc_D12.pdf, [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

Arai, K., Toguri, J.M., 1984, Leaching of lead sulphate in sodium carbonate solution. *Hydrometallurgy*, 12 (1), 49-59.

Armbrustmacher, T. J., 1979, Replacement and primary magmatic carbonatites from the Wet Mountains area, Fremont and Custer counties, Colorado, *Economic Geology*, 74 (4), 888-901.

Armbrustmacher, T. J., 1980, *Abundance and distribution of thorium in the carbonatite stock at Iron Hill, Powderhorn District, Gunnison County, Colorado,* (Report No. 79-536), US Geological Survey.

Arslan, V.İ., 2008, *Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aslan, N., 2008, Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration, *Powder Technology*, 185, 80-86.

Assis, S. M., Montenegro, L. C. M., Peres, A. E. C., 1996, Utilisation of hydroxamates in minerals froth flotation, *Minerals engineering*, 9 (1), 103-114.

Aydoğan, S., Erdemoğlu, M., Aras, A., Uçar, G., Özkan, A, 2006, Dissolution kinetics of celestite $SrSO_4$ in HCl solution with $BaCl_2$, *Hydrometallurgy*, 84 (3), 239-246.

Barnakow, .A., Veal, I., Kabato, Z., Zhu, G., Bahoura, M., Noginov, M.A,. 2006, Simple route to Nd:YAG transparent ceramics, *Proc. SPIE 6216, Laser Source and System Technology for Defense and Security II*, 18-20 April 2006 Orlando, ISBN: 9780819462725.

Bayraktar, I., Ersayin, S., Gülsoy, Ö. Y., 1997, Upgrading titanium bearing Na-feldspar by flotation using sulphonates, succinamate and soaps of vegetable oils. *Minerals Engineering*, 10 (12), 1363-1374.

Bernard, D., Santamarina, A., 2016, Qualification of gadolinium burnable poison: Interpretation of MELUSINE/GEDEON-II spent fuel analysis, *Annals of Nuclear Energy*, 87, 21-33.

Brumme, A., 2014, *Wind Energy Deployment and Relevance Rare Earths*, Springer, ISBN: 978-3-658-04913-3.

Bulatovic, S.M., 2010, *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Volume 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals*, Elseiver B.V., ISBN: 978-0-444-53082-0

Campbell, G.A., 2014, Rare earth metals: a strategic concern, *Mineral Economics*, 27, 21-31.

Cansoy, C. E., 2014, The effect of drop size on contact angle measurements of superhydrophobic surfaces, *RSC Advances*, 4 (3), 1197-1203.

Carneiro, M.F.C., Leão, V.A., 2007, The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 87 (3), 73-82.

Castor, S. B. Hedrick, J. B., 2006, Rare Earth Elements, *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, Colorado, 769-792.

Castor, S. B., 2008, Rare earth deposits of North America, *Resource Geology*, 58 (4), 337-347.

Chan, T. N., 1992, A new beneficiation process for the treatment of supergene monazite ore, *Proc. Rare Earths: Resources, Science, Technology and Applications*, 1-5 March 1992 San Diego, Minerals, Metals & Materials Society, 77-94.

Chelgani, S. C., Rudolph, M., Leistner, T., Gutzmer, J., Peuker, U. A., 2015, A review of rare earth minerals flotation: monazite and xenotime, *International Journal of Mining Science and Technology*, 25 (6), 877-883.

Chelgani, S.C., Hart, B., Xia, L., 2013, An Investigation on The Surface Chemistry of Some Rare Earth Minerals During Flotation by TOF-SIMS (I-Bench Scale Tests), *SME Annual Meeting*, 24-27 February 2013 Denver, SME.

Cheng, J., Hou, Y., Che, L., 2007, Flotation separation on rare earth minerals and gangues, *Jornal of Rare Earths*, *25*, 62.

Cheng, T. W., 2000, The point of zero charge of monazite and xenotime, *Minerals engineering*, 13 (1), 105-109.

Cheng, T. W., Holtham, P. N., Tran, T., 1993, Froth flotation of monazite and xenotime, *Minerals engineering*, 6 (4), 341-351.

Choi, W. Z., Zeng, Q., Jiang, E., Jeon, H. S., 1998, Cassiterite Flotation with Sulphosuccinamate Collector, *Geosystem Engineering*, 1 (1), 30-34.

Coey, J.M.D., 1995, Rare-earth magnets, *Endeavor*, 19, 146–151.

Cui, J., Hope, G. A., Buckley, A. N., 2012, Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite (cerium) and rare earth oxides, *Minerals Engineering*, 36, 91-99.

Cui, J., Hope, G.A., Buckley, A.N., 2012, Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite (cerium) and rare earth oxides, *Minerals Engineering*, 36-38, 91-99.

Dahle, J.T., Arai, Y, 2015, Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12, 1253-1278.

d'Aquino, L., Morgana, M., Carboni, M. A., Staiano, M., Antisari, M. V., Re, M., Lorito, M., Vinale, F., Abadi, K.M., Woo, S. L., 2009, Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different Trichoderma strains, *Soil Biology and Biochemistry*, 41 (12), 2406-2413.

Deady, É., Goodenough, K., Lacinska, A., Hardy, L., Shaw, R., 2016, Rare earth element placer deposits and alkaline volcanics: a case study from Aksu Diamas, Çanakli, Turkey, *Applied Earth Science*, 125 (2), 79-80.

Demir, F., Dönmez, B., 2008, Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions, *Int. J. Miner. Process*., 87, 60-64.

Deveci, H., Alp, İ., Uslu, T., 2003, Yüzey Alanı, Büyüme Ortamı ve Inert Katıların Kompleks Çinko-Kurşun Sülfürlerinin Biyolojik Özütlemesi Üzerine Etkisi, Türkiye 18 Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi - IMCET 2003, ISBN 975-395-606-1

Djenchuraeva, R. D., Borisov, F. I., Pak, N. T., Malyukova, N. N., 2008, Metallogeny and geodynamics of the Aktiuz–Boordu mining district, northern Tien Shan, Kyrgyzstan, *Journal of Asian Earth Sciences*, 32 (2), 280-299.

Drelich, J., Miller, J. D., 1994, The effect of solid surface heterogeneity and roughness on the contact angle/drop (bubble) size relationship, *Journal of Colloid and Interface Science*, 164 (1), 252-259.

Drew, L. J., Qingrun, M., Weijun, S., 1990, The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China, *Lithos*, 26 (1-2), 43-65.

Emsley, J., 2001, *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, ISBN: 9780199605637.

Er, B., 2011, *Multi Gravite Cihazlarının Krom Cevheri Zenginleştirmesindeki Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Espiari, S., Rashchi, F., Sadrnezhaad, S. K., 2006, Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, *Hydrometallurgy*, 82 (1), 54-62.

ETİ Maden, 2006, *Nadir Toprak Elementleri (NTE) Ön Ekonomik Değerlendirmesi*, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rapor No:ETİ.ARGE.400.02-2004.04.030

Etibank, 1996, Nadir Toprak Elementleri Çalışma Grubu Sonuç Raporu.

Falconer, A., 2003, Gravity separation: old technique/new methods, *Physical Separation in Science and Engineering*, 12 (1), 31-48.

Fangji, L., Juying, W., Xinglan, Z., 1989, A process on the recovery of RE minerals with chelating collector, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, 27 February-2 March 1989 Las Vegas, Warrendale, 71-79.

Feng, X. L., Long, Z. Q., Cui, D. L., Wang, L. S., Huang, X. W., Zhang, G. C., 2013, Kinetics of rare earth leaching from roasted ore of bastnaesite with sulfuric acid, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23 (3), 849-854.

Ferron, C. J., Bulatovic, S. M., Salter, R. S., 1991, Beneficiation of rare earth oxide minerals, *Materials Science Forum*, 70, 251-270.

Frietsch, R., Perdahl, J. A., 1995, Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types, *Ore Geology Reviews*, 9 (6), 489-510.

Fuerstenau, D. W., 2013, Design and development of novel flotation reagents for the beneficiation of Mountain Pass rare-earth ore, *Minerals & Metallurgical Processing*, 30 (1), 1-9.

Fullam, M., Grewal, I., 2001, The Knelson Continuous Variable Discharge (CVD) Concentrator, *The Knelson Group*, 1-6.

Gibson, C. E., Kelebek, S., Aghamirian, M., Yu, B., 2015, Flotation of pyrochlore from low grade carbonatite gravity tailings with benzohydroxamic acid, *Minerals Engineering*, 71, 97-104.

Gombköto I., Bohm J., 2013, New developments in gravity concentration of critical raw materials, *Journal of Environmental Research and Protection*, 34, 1-6.

Gültekin, A.H., Örgün, Y., Suner, F., 2003, Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Kizilcaören fluorite–barite–REE deposit, Eskisehir, Turkey, *Journal of Asian Earth Sciences*, 21 (4), 365-376.

Gupta, C. K., Krishnamurthy, N., 1992, Extractive metallurgy of rare earths, *International Materials Reviews*, 37 (1), 197-248.

Guy, P., Bruckard, W., Vaisey, M., 2000, Beneficiation of Mt Weld Rare Earth Oxides by Gravity Concentration, Flotation and Magnetic Separation, *Proceedings of the Seventh Mill Operators' Conference*, 12-14 October 2000 Kalgoorlie, Australia, AUSIMM, 12-14.

Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C., 2014, Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact, *Resources*, 3 (4), 614-635.

Haxel, G. B., Hedrick, J. B., Orris, G. J., Stauffer, P. H., Hendley II, J. W., 2002, *Rare earth elements: critical resources for high technology*, (Report No. 087-02), US Geological Survey.

Hedrick, J. B., Sinha, S. P., Kosynkin, V. D., 1997, Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe+3)O3, *Journal of alloys and compounds*, 250 (1), 467-470.

Hewedy, M.A., Rushdy, A.A., Kamal, N.M., 2013, Bioleaching of Rare Earth Elements and Uranium From Sinai Soil, Egypt Using Actinomycetes, *The Egyptian Journal of Hospital Medicine*, 53, 909– 917.

Hikichi, Y., Ota, T., Daimon, K., Hattori, T., Mizuno, M., 1998, Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Sintered Xenotime-Type RPO_4 (R= Y, Er, Yb, or Lu), *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (8), 2216-2218.

Hoenderdaal, S., Espinoza, L. T., Marscheider-Weidemann, F., & Graus, W., 2013, Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies?, *Energy*, 49, 344-355.

Hsu, J., 2010, US Military supply of Rare Earth Elements not secure, *Innovation News Daily senior writer*, 9 (11), 201.

Hubicka, H., Drobek, D., 1997, Anion-exchange method for separation of ytterbium from holmium and erbium, *Hydrometallurgy*, 47 (1), 127-136.

Jaireth, S., Hoatson, D. M., Miezitis, Y., 2014, Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia, *Ore Geology Reviews*, 62, 72-128.

Jiake, L., Xiangyong, C., 1984, *Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou complex iron ore*, China, Beying Min. Metall. Res. Inst. Miner. Process. Extrac. Metall., In: Michael, Gell (Eds.), Kunming, Yunnan Province, IMM and Chinese Society of Metals.

Jordens A., Marion C., Langlois R., Grammatikopoulos T., Rowson N. A., Waters K. E., 2016, Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation, *Minerals Engineering*, 99, 111-122.

Jordens A., Shreidan R. S., Rowson N. A., Waters K. E., 2014, Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation, *Minerals Engineering*, 62, 9-18.

Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013, A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals, *Minerals Engineering*, 41, 97-114.

Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., Waters, K.E., 2014, Physicochemical aspects of allanite flotation, *Journal of Rare Earths*, 32 (5), 476-486.

Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O.,, Waters, K. E., 2014, Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite, *Minerals Engineering*, 66, 119-129.

Jordens, A., Marion, C., Langlois, R., Grammatikopoulos, T., Rowson, N. A., Waters, K. E., 2016, Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation, Minerals Engineering, 99, 111-122.

Jorjani, E., Bagherieh, A. H., Rezai, B., 2007, Determination of rare earth elements in products of Chadormalu iron ore concentrator plant (Iran) from beneficiation point of view, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26 (4), 11-18.

Jun T., Jingqun Y., Ruan C., Guohua R., Mintao J., Kexian O., 2010, Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution, *Hydrometallurgy*, 101, 166-170.

Kalinkin, A.M., 2007, Physicochemical Processes in Mechanical Activation of Titanium- and Calcium-containing Minerals, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80 (10), 1613-1620.

Kalinkin, A.M., Kalinkina, E.V., Vasil'eva, T.N., 2004, Effect of Mechanical Activation on Sphene Reactivity, *Colloid Journal*, 66 (2), 160–167.

Kanazawa Y., Kamitani M., 2006, Rare earth minerals and resources in the World, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343.

Khanchi, A. R., Sedighi, H., Ansar, S., Fasihi, J., 2014, Preconcentration of rare earth elements from Iranian monazite ore by spiral separator using multi-response optimization method, International Journal of Mining Science and Technology, 24 (1), 117-121.

Kistiakowski, V., 1952, Promethium isotopes, *Physical Review*, 87 (5), 859-860.

Kloosterman, J. L., 2003, Application of boron and gadolinium burnable poison particles in UO_2 and PUO_2 fuels in HTRs, *Annals of Nuclear Energy*, 30 (17), 1807-1819.

Kocakerim, M.M., Alkan, M., 1988, Dissolution kinetics of colemanite in SO2 saturated water, *Hydrometallurgy*, 19 (3), 385-392.

Krishnamurthy, N., Gupta, C., 2016, *Extractive Metallurgy of Rare Earths Second Edition*, CRC Press, Florida, ISBN:9781466576384.

Kul M, Topkaya Y., Karakaya İ., 2008, Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite, *Hydrometallurgy*, 93, 129-135.

Kurşun, İ., 2003, *Karadeniz Bölgesi Sahilkumlarının Titanyum Açısından Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kutun, Ş., 1999, *Nadir Toprak Elementlerinin İyon Değiştirici Reçinelerle Ayrılmasında Sodyum Trimetafosfatın Yeni Bir Elüent Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kuzmin V. I., Pashkov G. L., Lomaev V. G., Voskresenskaya E. N., Kuzmina V. N., 2012, Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores, *Hydrometallurgy*, 129-130, 1-6.

Lazareva, I.V., Gerasimova, L.G., Okhrimenko, R.F., Maslova, M.V. 2006, Reaction of Sphene with Sulfuric Acid Solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79 (1), 16 -19.

Lerner, L.B., Tyson, M. D., 2009, Holmium laser applications of the prostate, *Urologic Clinics of North America*, 36 (4), 485-495.

Li, J.G., Ikegami, T., Mori, T., 2004, Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors, *Acta Materialia*, 52, 2221–2228.

Liddell, K. C., 2005, Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation, *Hydrometallurgy*, 79 (1), 62-68.

Liu, Y., Qi, T., Chu, J., Tong, Q., Zhang, Y., 2006, Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure, *Int. J. Miner. Process*., 81, 79–84.

Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K., Cordier, D., 2012, The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective, *Non-Renewable Resource Issues*, 131-155.

Lusty, P., Walters, A., 2010, *Rare earth elements*, British Geological Survey.

Mackay, D. A. R., Simandl, G. J., Luck, P., Grcic, B., Li, C., Redfearn, M., Gravel, J., 2014, Concentration of carbonatite indicator minerals using a Wilfley gravity shaking table: A case history from the Aley carbonatite, British Columbia, Canada, Geological Fieldwork, 2015-1.

Mackay, D. A., Simandl, G. J., 2014, Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review, *Mineralium Deposita*, 49 (8), 1025-1047.

Malyukova, N., 2014, Zoning of Polymetallic Rare-earth and Rare-metal Deposits in the Ak-Tyuz Ore Field (Northern Tien Shan, Kyrgyzstan), *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88 (2), 451-453.

Mariano, A. N., 1993, The atomic arrangement of bastnasite-(Ce), $Ce(CO_3)F$, and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite-(Ce), *American Mineralogist*, 78, 415-418.

Massari, S., Ruberti, M., 2013, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resources Policy*, 38 (1), 36-43.

McLemore, V.T., 2015, Rare Earth Elements (REE) Deposits in New Mexico: Update, *New Mexico Geology*, 37 (3), 59-69.

Meaney, J. F., Prince, M. R., Nostrant, T. T., Stanley, J. C., 1997, Gadolinium-enhanced MR angiography of visceral arteries in patients with suspected chronic mesenteric ischemia, *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 7 (1), 171-176.

Mertie, J. B., 1953, *Monazite deposits of the southeastern Atlantic States*, (Report No. 237), US Geological Survey.

Mindat, 2017, *Mindat* [online], https://www.mindat.org, [Ziyaret Tarihi: 1 Ocak 2017]

Minerals Data, 2005, ://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/bastnasite-(Ce).pdf [online], ://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/bastnasite-(Ce).pdf, [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

Moghise M., Pourrahim M., Rezai B., Gharabaghi M., 2016, Concentration and recycling of rare earth elements (REEs) from iron mine waste using a combination of physical separation methods, *Journal of Mining & Environment*, 7 (2), 195-203.

Moldoveanu, G. A., Papangelakis, V. G., 2012, Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism, *Hydrometallurgy*, 117, 71-78.

Moustafa, M.I., Abdelfattah, N.A., 2010, Physical and Chemical Beneficiation of the Egyptian Beach Monazite, *Resource Geology*, 60, 3, 288–299.

MTA, 2012, Nadir toprak Elementleri, Özellikleri, Cevherleşmeleri ve Türkiye Nadir Toprak Element Potansiyeli, *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, 13, 1-8.

München, D.D., Veit, H.M, 2017, Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs), *Waste Management*, 61, 372-376.

Mungall, J.E., 2007, *Magmatic ore deposits*, The crust: Treatise on Geochemistry, In: Rudnick, R. (ed.), 21, Elsevier, Oxford, ISBN: 9780080914121, 1–33.

Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2004, Optimization of coal flotation using statistical technique, *Fuel Processing Technology*, 85, 1473-1485.

Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2005, Interpretation of interaction effects and optimization of reagent dosages for fine coal flotation, *Int. J. Miner. Process*, 75, 83-90.

Naumov, A.V., 2008, The Review of the World Market of Rare-Earth Metals, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 49 (1), 14–22.

Ni, X., Parrent, M., Cao, M., Huang, L., Bouajila, A., Liu, Q., 2012, Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores, *Minerals Engineering*, 36, 111-118.

Nikolaev, A.I., Larichkin, F.D., Nikolaeva, O.A., 2007, Choosing the Technology of Combined Processing of Titanium–Rare-Metal Raw Materials, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42 (5), 675–679.

Novich, B. E.,, Ring, T. A., 1985, A predictive model for the alkylamine-quartz flotation system, *Langmuir*, 1 (6), 701-708.

Nwe, W.T., Naing, K., Yee, M.M., Maw, T., 2013, Studies on Complex Formation of Rare-Earth Elements (Nd, Eu, Gd) with Malic Acid Using Ph-Metric Titration Method, U*niversity of East Yangon Research Journal*, 4 (1), 1-13.

Obeng, D.P., Morrell, S., Napier-Munn, T.J., 2005, Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone, *Int. J. Miner. Process.*, 76, 181-192.

Oelkers, E. H., Poitrasson, F., 2002, An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 C and pH from 1.5 to 10, *Chemical Geology*, 191 (1), 73-87.

Olson, J. C., Shawe, D. R., Pray, L. C., Sharp, W. N., 1954, *Rare-earth mineral deposits of the mountain Pass district, San Bernardino County, California*, (Report No. 261), US Geological Survey.

Özbayoğlu G., Atalay M.Ü., 2000, Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 520-523.

Ozdemir, O., Karaguzel, C., Nguyen, A.V., Celik, M.S., Miller, J.D., 2009, Contact angle and bubble attachment studies in the flotation of trona and other soluble carbonate salts, *Minerals Engineering*, 22, 168-175.

Ozdemir, O., Taran, E., Hampton, M. A., Karakashev, S. I.,, Nguyen, A. V., 2009, Surface chemistry aspects of coal flotation in bore water, *International Journal of mineral processing*, 92 (3), 177-183.

Özensoy, E., 1982, *Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri*, M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi No: 24, s. 26-35.

Pakhomovsky, Y.A., Ivanyuk, G.Y., Yakovenchuk, V.N., 2014, Loparite-(Ce) in rocks of the Lovozero layered complex at Mt. Karnasurt and Mt. Kedykvyrpakhk, *Geology of Ore Deposits*, 56 (8), 685-698.

Panda R., Kumari A., Jha M. K., Hait J., Kumar V., Kumar J. R., Lee J. Y., 2014, Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2035-2042.

Patil, B.B., Pawar, S.H., 2007, Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$) films for solid oxide fuel cell applications, *Applied Surface Science*, 253, 4994–5002.

Pavez, O., Brandao, P.R.G., Peres, A.E.C., 1996, Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earths minerals, *Minerals Engineering*, 9 (3), 357-366.

Peelman S., Sun Z.H.I., Sietsma J., Yang Y., 2016, *Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies*, Rare Earths Industry, In: Lima, I.B.D., Filho, W.L., 21, Elsevier, Oxford, ISBN: 9780128025680, 319-334.

Plaksin, I.N., Barysheva, K.F., Solnyshkin, V.I., Khvostova, V.A., 1970, Effect of metamict decomposition of orthite on its floatability, *Soviet Mining Science*, 6 (4), 412-146.

Platevoet, B., Elitok, Ö., Guillou, H., Bardintzeff, J. M., Yagmurlu, F., Nomade, S., Poisson, A., Deniel, C., Özgür, N., 2014, Petrology of Quaternary volcanic rocks and related plutonic xenoliths from Gölcük volcano, Isparta Angle, Turkey: Origin and evolution of the high-K alkaline series, *Journal of Asian Earth Sciences*, 92, 53-76.

Platt, R.G., Wall, F., Williams, C.T., Woolley, A.R., 1987, Zirconolite, chevkinite and other rare earth minerals from nepheline syenites and peralkaline granites and syenites of the Chilwa Alkaline Province, Malawi, *Mineralogical Magazine*, 51, 253-263.

Pradip, K., 1981, *The surface properties and flotation of rare-earth minerals*, Thesis (PhD) University of California.

Pradip, K., Fuerstenau, D.W., 1985, Adsorption of hydroxamate collectors on semi-soluble minerals. Part II: Effect of temperature on adsorption, *Colloids and Surfaces*, 15, 137–146.

Prince, M. R., 1994, Gadolinium-enhanced MR aortography, *Radiology*, 191 (1), 155-164.

Read, D., Andreoli, M. A., Knoper, M., Williams, C. T., Jarvis, N., 2002, The degradation of monazite: Implications 223ort he mobility of rare-earth and actinide elements during low-temperature alteration, *European Journal of Mineralogy*, 14 (3), 487-498.

Reza Ganjali, M., Daftari, A., Nourozi, P., Salavati-Niasari, M., 2003, Novel Y (III) PVC-Based Membrane Microelectrode Based on a New S–N Schiff's Base, *Analytical letters*, 36 (8), 1511-1522.

Reza K. A., Hassan S., Sheida A., Javad F., 2014, Preconcentration of rare earth elements from Iranian monazite ore by spiral separator using multi-response optimization method, *International Journal of Mining Science and Technology*, 24, 117-121.

Romero, J.L, McCord, S.A., 2012, *Rare Earth Elements: Procurement, Application, and Reclamation*, (Report No. SAND2012-6316), Sandia National Laboratories.

Rupp, F., Gittens, R. A., Scheideler, L., Marmur, A., Boyan, B. D., Schwartz, Z., Geis-Gerstorfer, J., 2014, A review on the wettability of dental implant surfaces I: theoretical and experimental aspects, *Acta biomaterialia*, 10 (7), 2894-2906.

Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2009, A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica, *International Journal of Mineral Processing*, 93 (1), 79-83.

Sartor, O., Reid, R.H., Hoskin, P.J., Quick, D.P., Ell, P.J., Coleman, R.E., Kotler, J.A., Freeman, L.M., Olivier, P., 2004, Samarium-153-Lexidronam Complex for Treatmentof Painful Bone Metastases in Hormone-Refractory Prostate Cancer, *Urology*, 63, 940-945.

Schriner D., Anderson C., 2015, Centrifugal Concentration of Rare Earth Minerals from Calcitic Gangue, *Journal of Metallurgical Engineering (Me)*, 4, 69-77.

Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., Merz, C., 2011, *Study on rare earths and their recycling*, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament, Öko-Institut eV Darmstadt.

Segalstad, T.V., Larsen, A.O., 1978, Chevkinite and perrierite from Oslo region, Norway, *American Mineralogist*, 63, 499-505.

Shojai, M.S., Mohammad-Taghi Khorasani, M.T., Jamshidi, A., 2012, Hydrothermal processing of hydroxy apatite nanoparticles – A Taguchi experimental design approach, *Journal of Crystal Growth*, 361, 73–84.

Simandl, G. J., 2014, Geology and market-dependent significance of rare earth element resources, *Mineralium Deposita*, 49, 889–904.

Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009, Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Process optimisation using response surface methodology and central composite rotatable design, *Hydrometallurgy*, 98, 241-246.

Smirnov, Y. M., 2012, Excitation of doublet D-levels of a lutetium atom by electron impact, *Optics and Spectroscopy*, 112 (1), 50-55.

Smith, R.W., Shonnard, D., 1986, Electrokinetic study of the role of modifying agents in flotation of salt-type minerals, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 32 (5), 865-868.

Sorensen, E., Lundgaard, T., 1966, *Selective Flotation of Steenstrupine and Monazite from Kvanefjeld Lujavrite*, Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment Riso, Report No. 133, 17p.

Stark, T., Silin, I., Wotruba, H., 2016, Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Karr, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3 (1), 32-38.

Stumpfl, E.F., Kirikoglu, M.S., 1985, Fluorite-barite-rare earths deposits at Kizilcaoren, Turkey, *S Mitt Österr Geol Ges*, 78, 193-200.

Sugiura, M., 1993, Review of metal-halide discharge-lamp development 1980–1992, *IEE Proceedings A (Science, Measurement and Technology)*, 140 (6), 443-449.

Suzimagala, D., 2011, *Rare Earth Elements – A Brief Overview of these elements, including their uses, worldwide resources and known occurrences in Alaska*, Alaska Division of Geological & Geophysical Surveys

Szubert, A., Lupiński, M., Sadowski, Z., 2006, Application of shrinking core model to bioleaching of black shale particles, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40, 211-225.

Taikang, D., Yingnan, H., 1980, Studies on high grade rare earth flotation technology, *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1, 27-33.

Tuncuk, A., Akcil, A., 2014, Removal of Iron from Quartz Ore Using Different Acids: A Laboratory-Scale Reactor Study, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 35, 217-228.

USGS, 2016, *Minerals Information: Rare Earths* [online], United States Geological Survey, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2016-raree.pdf, [Ziyaret Tarihi: 14 Ağustos 2016]

Vasyukova, O., Williams-Jones, A.E., 2014, Fluoride–silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Québec-Labrador, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 110-130.

Velardo, A., Giona, M., Adrover, A., Pagnanelli, F., Toro, L., 2002, Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes, *Chemical Engineering Journal*, 90 (3), 231-240.

Wall, F., Mariano, A. N., 1995, Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi, *Mineralogical Society Series*, 7, 193-226.

Wang, D., Yang, J., Yan, S., Xu, J., Chen, Y., Pu, G., Luo, Y., 2001, A Special Orogenic-type Rare Earth Element Deposit in Maoniuping, Sichuan, China: Geology and Geochemistry. *Resource Geology*, 51 (3), 177-188.

Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y., 2011, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*, 108 (1-2), 100–108.

Webmin, 2017, *Mineralogy Database* [online], http://webmineral.com, [Ziyaret Tarihi: 1 Ocak 2017]

Weigel, F., 1978, Promethium, *Chem. Zeit.*, 102, 339-357.

Wu, C., Yuan, Z., Bai, G, 1995, Rare earth deposits in China, *Mineralogical Society Series*, 7, 281-310.

Wu, X. Q., Zhu, J. G., 2006, Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid. *Minerals engineering*, 19 (14), 1410-1417.

Xia, L., Hart, B., Chelgani, S.C., Douglas, K., 2014, Hydroxamate Collectors for Rare Earth Minerals Flotation, *COM 2014 – Conference of Metallurgists Proceedings, 28 September-2 October 2014 Vancouver*, Vancouver, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, ISBN: 978-1-926872-24-7.

Xin, Z., 2007, Scandium-contained aluminum alloys and their applications, *Chinese Journal of Rare Metals*, 6, 1-26.

Yang, X. J., Lin, A., Li, X. L., Wu, Y., Zhou, W., Chen, Z., 2013, China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation, *Environmental Development*, 8, 131-136.

Yang, X., Satur, J.V., Sanematsu, K., Laukkanen, J., Saastamoinen, T., 2015, Beneficiation studies of a complex REE ore, *Minerals Engineering*, 71, 55-64.

Yiğit, E., Özkan, Ş. G., 2007, *Flotasyon Yöntemi ve Uygulamaları*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul, ISBN: 978-975-404-784-4

Yıldız, N., 2016, Nadir Toprak elementleri.

Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 1999, *Endüstriyel Mineraller Envanteri*, İMMİB.

Zakharov, A.E., Ilie, P., Polkin, S.I., Solnyshkin, V.I., 1967, Reaction of sodium sulfide with pyrochlore, zircon and monazite in flotation with sodium oleate, *Minerals*, 71-82.

Zambezi, P., Hale, M., Voncken, J. H. L., Touret, J. L. R., 1997, Bastnäsite-(Ce) at the Nkombwa Hill carbonatite complex, Isoka District, northeast Zambia, *Mineralogy and Petrology*, 59 (3-4), 239-250.

Zhang, J., Edwards, C., 2012, A review of rare earth mineral processing technology, *44th Annual Meeting of The Canadian Mineral Processors*, 17-19 Janruary 2012 Ottawa, Ottawa, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, ISBN: 9781926872094, 79-102.

Zhang, J., Zhao, B., Schreiner, B., 2016, *Seperation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, Switzerland, Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-28235-0.

Zhang, X., Du, H., Wang, X., Miller, J. D., 2013, Surface chemistry considerations in the flotation of rare-earth and other semisoluble salt minerals, *Minerals & Metallurgical Processing*, 30 (1), 24-37.

Zhanheng, C., 2011, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*, 29 (1), 1-6.

Zhongxin, Y., Ge, B., Chenyu, W., Zhongqin, Z., Xianjiang, Y., 1992, Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China, *Applied Geochemistry*, 7 (5), 429-442.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mert TERZİ
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	08.11.1982
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0536 871 13 37
E-Posta Adresi	mert.terzi@istanbul.edu.tr
Web Adresi	http://aves.istanbul.edu.tr/mert.terzi/

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	Çukurova Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Maden Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Maden Mühendisliği Programı
Mezuniyet Tarihi	26.07.2012

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Maden Mühendisliği Programı
Mezuniyet Tarihi	16.10.2017

Makale ve Bildiriler

Kurşun, İ., Terzi M., Hacifazlioğlu H., 2017, Characterization and Mineral Processing Properties of U-Th-Bearing Minerals of Isparta Canakli Ore, II. International Energy Raw Materials and Energy Summit, İstanbul, Türkiye, 27-30 Eylül 2017, 42-42