



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMUR VE BOKSİTTEN
ZENGİNLEŞTİRİLEN KRİTİK
ELEMENTLERİN SORPSİYON PROSESİ İLE
GERİ KAZANIMI

Derya ÖLÇER

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

02-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Derya Ölçer tarafından hazırlanan “Kırmızı Çamur ve Boksitten Zenginleştirilen Kritik Elementlerin Sorpsiyon Prosesi ile Geri Kazanımı.” adlı tez çalışması 26/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA
Konya Teknik Üniversitesi

.....

Danışman

Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Konya Teknik Üniversitesi

.....

Üye

Prof. Dr. Aydın RÜŞEN
Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

.....

Üye

Doç. Dr. Farabi TEMEL
Konya Teknik Üniversitesi

.....

Üye

Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ
Selçuk Üniversitesi

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 221116026 no’lu proje ve TÜBİTAK tarafından 120Y216 no’lu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Derya ÖLÇER

26.02.2024

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KIRMIZI ÇAMUR VE BOKSİTTEN ZENGİNLEŞTİRİLEN KRİTİK ELEMENTLERİN SORPSİYON PROSESİ İLE GERİ KAZANIMI

Derya ÖLÇER

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serpil EDEBALI

2024, 140 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA
Prof. Dr. Aydın RÜŞEN
Doç. Dr. Farabi TEMEL
Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinden (NTE) La, Ce ve Nd elementlerinin kırmızı çamur ve boksitten asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi prosesleri ile zenginleştirilen sulu çözeltilerinden geri kazanımı için kesikli adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Ticari reçinelere ek olarak doğal malzemelerden mikrokapsül hazırlanarak adsorban olarak kullanılmış ve hem reçineler ile mikrokapsüllerin hem de kırmızı çamur ve boksit numunelerinin kıyaslaması yapılmıştır. Adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve temas süresi parametrelerinin adsorpsiyon prosesine etkileri incelenmiştir. NTE geri kazanımı için yürütülen konsantrasyon deneysel çalışmalarından çıkan sonuçlar kullanılarak Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard adsorpsiyon izoterm eğrileri çizilerek izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca, temas süresi verileri ile pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri uygulanarak prosesin kinetik çalışması yapılmıştır. Buna ek olarak, sıcaklık verileri ile reaksiyon termodinamik çalışması yapılarak ΔS° standart entropi (kJ/mol.°K), ΔH° standart enthalpi (kJ/mol) ve ΔG° Gibbs Serbest Enerji değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte; BET, FTIR ve SEM+EDX analizleri ile adsorbanların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda optimum şartlar belirlenmiş ve bu optimum şartlarda elde edilen maksimum adsorpsiyon verimlerinin reçinelerde %99,75'in, doğal malzemelerde ise %97,25'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir ki bu da bu adsorbanların NTE geri kazanımı için verimli adsorbanlar olduğunu ortaya koymaktadır. Kinetik çalışmaları sonucunda elde edilen veriler göstermektedir ki sonuçlar çoğunlukla pseudo-ikinci derece kinetik modele yüksek oranda uyum sağlamaktadır. Ayrıca, izoterm çalışmaları sonuçlarına göre; Langmuir ve Scatchard izoterm modellerine uyum gözlenmiştir. Buna ek olarak, termodinamik çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar ise numunelerin çoğunda prosesin ekzotermik olduğunu, adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini göstermekte ve prosesin tüm numunelerde istemli olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, boksit, Ce, kırmızı çamur, La, mikrokapsül, nadir toprak elementi, Nd, NTE

ABSTRACT**PhD THESIS****RECOVERY OF CRITICAL ELEMENTS ENRICHED FROM RED MUD AND
BAUXITE BY SORPTION PROCESS****Derya ÖLÇER****Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering****Advisor: Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI****2024, 140 Pages****Jury****Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA
Prof. Dr. Aydın RÜŞEN
Assoc. Prof. Dr. Farabi TEMEL
Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ**

In this study, batch adsorption studies were carried out to recover the rare earth elements (REE) La, Ce and Nd from aqueous solutions enriched by acid leaching and roasting and water leaching processes from red mud and bauxite. In addition to commercial resins, microcapsules were prepared from natural materials and used as adsorbents, and comparison was performed between resins and microcapsules as well as red mud and bauxite samples. The effects of adsorbent amount, concentration, temperature, pH and contact time parameters on the adsorption process were examined. Using the results of concentration experimental studies conducted for REE recovery, isotherm parameters were calculated by drawing Langmuir, Freundlich, D-R and Scatchard adsorption isotherm curves. Moreover, with contact time data, kinetic study of the process was carried out by applying pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. Furthermore, reaction thermodynamics were studied with temperature data and ΔS° standard entropy (kJ/mol. $^\circ$ K), ΔH° standard enthalpy (kJ/mol) and ΔG° Gibbs Free Energy values were calculated. In addition to these studies, characterization studies of adsorbents were carried out with BET, FTIR and SEM+EDX analyses. As a result of the experimental studies, optimum conditions were determined and the maximum adsorption efficiencies obtained under these optimum conditions were determined to be over 99.75% in resins and 97.25% in natural materials, which shows that these adsorbents are efficient adsorbents for REE recovery. The data obtained as a result of kinetic studies indicates that the results are mainly correspond to the pseudo-second order kinetic model. Additionally, according to the results of isotherm studies; compliance with Langmuir and Scatchard isotherm models was observed. In addition, the results obtained as a result of thermodynamic studies show that in most of the samples the process is exothermic, there is tendency of the adsorbents towards ions, and in all samples spontaneous nature of the adsorption process is achieved.

Keywords: adsorption, bauxite, Ce, La, microcapsule, Nd, rare earth elements, red mud, REE

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Serpil EDEBALI yönetiminde hazırlanarak, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmayı BAP 221116026 no'lu proje ile destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne ve 120Y216 no'lu proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Tez Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Serpil EDEBALI'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. 120Y216 no'lu Tübitak projesi yürütücüsü ve Tez İzleme Komitesi üyesi Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA'ya, proje araştırmacıları Prof. Dr. Necati ÇELİKKAYA'ya, Prof. Dr. Aydın RÜŞEN, Doç. Dr. Alican ÖZTÜRK, bursiyerler Evren SOLGUN ve M. Sami ALKAN'a, kırmızı çamur ve boksit numunelerinin alımında kolaylık sağlayan Eti Alüminyum Anonim Şirketi yetkililerine ve şirket teknik elemanlarından Jeoloji Mühendisi Mustafa ADIR, Maden Mühendisi Sedat ARSLAN'a, Tez İzleme Komitesi Üyesi Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye ve çalışmalarım sırasındaki yardımlarından ötürü Arş. Gör. Duygu YANARDAĞ KOLA'ya teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca her zaman arkamda olan ve beni her zaman destekleyen anne babama, eşime ve en çok da birlikte geçirdiğimiz zamanlardan ödün vermek zorunda kalan oğullarım Ömer ve Selim'e teşekkürlerimi sunarım.

Derya ÖLÇER
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER.....	4
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	6
1. GİRİŞ.....	8
1.1. Nadir Toprak Elementleri	13
1.1.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri.....	13
1.1.2. Lantan, seryum ve neodimyum elementlerinin özellikleri	14
1.1.3. Nadir toprak elementlerinin önemi ve kullanım alanları	16
1.1.4. Lantan, Seryum ve Neodimyum elementlerinin kullanım alanları.....	18
1.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Nadir Toprak Elementi Rezervleri.....	19
1.3. Nadir Toprak Elementleri Geri Kazanım Yöntemleri.....	21
1.3.1. Adsorpsiyon prosesi.....	23
1.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	25
1.4.1. Langmuir izotermi	26
1.4.2. Freundlich izotermi.....	28
1.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	28
1.4.4. Scatchard izotermi	29
1.5. Adsorpsiyon Kinetiği	30
1.5.1. Pseudo-birinci derece kinetik.....	30
1.5.2. Pseudo-ikinci derece kinetik.....	31
1.6. Sorpsiyon Termodinamiği.....	32
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	33
2.1. Literatür Özetleri	33
2.1.1. Kırmızı çamur ve boksit ile ilgili çalışmalar	33
2.1.2. Nadir toprak elementleri ile ilgili derleme çalışmalar	35
2.1.3. Adsorpsiyon ile ilgili derleme çalışmalar	37
2.1.4. Adsorpsiyon prosesi ile ilgili araştırma çalışmaları.....	38
2.2. Çalışmanın Amacı.....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	44
3.1.1. Reçineler	44
3.1.2. Doğal malzemeler	46
3.1.3. Mikrokapsüller.....	47
3.1.4. Kullanılan başlangıç numuneleri	49
3.1.5. Kullanılan kimyasallar	50
3.2. Adsorpsiyon Deneyisel Çalışmaları ve Kullanılan Ekipmanlar.....	51

3.3.	ICP MS ile NTE Ölçümü	51
3.4.	BET ile Yüzey Alanı Ölçümü	52
3.5.	FTIR ile Karakterizasyon Çalışmaları	52
3.6.	SEM ile Karakterizasyon Çalışmaları	52
3.7.	NTE Geri Kazanımı için Gerçekleştirilen Ön Deneme Çalışmaları	53
3.8.	NTE Geri Kazanımı için Adsorpsiyon Çalışmaları	54
3.8.1.	NTE geri kazanımına adsorban miktarının etkisi	56
3.8.2.	NTE geri kazanımına temas süresinin etkisi	56
3.8.3.	NTE geri kazanımına pH etkisi	57
3.8.4.	NTE geri kazanımına element konsantrasyonunun etkisi	57
3.8.5.	NTE geri kazanımına sıcaklığın etkisi	58
3.9.	Modelleme Çalışmaları için Element Seçimi	59
3.10.	Sorpsiyon Verim Hesaplama	60
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	61
4.1.	Başlangıç Numunesi Sonuçları	61
4.1.1.	Ön denemeler başlangıç numunesi sonuçları	61
4.1.2.	Kırmızı çamur başlangıç numunesi sonuçları	62
4.1.3.	Boksit başlangıç numunesi sonuçları	63
4.2.	NTE Geri Kazanımı için Gerçekleştirilen Ön Deneme Çalışmaları Sonuçları	65
4.3.	Karakterizasyon (BET, SEM, FTIR) Çalışmaları Sonuçları	68
4.4.	NTE Geri Kazanımı için Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları	83
4.4.1.	Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	83
4.4.2.	Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisinin incelenmesi	85
4.4.3.	Adsorpsiyon prosesinde kinetik çalışma	88
4.4.4.	Adsorpsiyon üzerine pH etkisinin incelenmesi	105
4.4.5.	Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon prosesinde izoterm çalışmaları	107
4.4.6.	Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması	121
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	127
5.1.	Sonuçlar	127
5.2.	Öneriler	131
	KAYNAKLAR	133
	EKLER	141

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- A_s : Adsorbanın birim kütlesi üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli olan adsorban miktarı (mg/g)
- C_e : Adsorplayıcı ile dengede olan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L)
- C_e : Denge konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen / L çözelti)
- C_0 : Başlangıç konsantrasyonunu (mg/L)
- E : Adsorpsiyon serbest enerjisi (kJ/mol)
- E_L : Asorplananın yoğunlaşma ısısı
- E_1 : Adsorpsiyonun ilk tabakasındaki adsorpsiyon ısısı
- k : Freundlich sabiti
- K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)
- k_{ad} : Pseudo-birinci derece adsorpsiyon işleminin hız sabiti (L/min)
- K_b : Adsorpsiyonun belirgin enerjisi ile ilgili olan adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)
- K_D : Adsorpsiyon prosesinin denge sabiti (mL/g)
- K_s : Bağlanma sabiti
- k_2 : Pseudo-ikinci-derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- M_f : Deneysel Çalışma Sonucu Elde Edilen Çözelti Miktar Tayini Sonucu (ppm)
- M_i : Başlangıç Numunesi (Liç Çalışması ile Zenginleştirilmiş Numune) Miktar Tayini Sonucu (ppm)
- n : Freundlich katsayısı
- q_e : Adsorbanın birim ağırlığınca adsorplanan element miktarı (mmol/g)
- q_e : Denge anında, adsorbanın birim kütlesine adsorplanmış miktarı (mg adsorplanan bileşen / g adsorban)
- Q_s : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g adsorban)
- q_t : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorban)
- R : İdeal gaz sabiti ($8,314 \text{ kJ/ mol.}^\circ\text{K}$)
- R_L : Langmuir izotermi Denge Parametresi ya da Ayırma Faktörü (birimsiz)
- X_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- ϵ : Polanyi potansiyelini
- ΔG° : Standart serbest enerji değişimi
- ΔH° : Standart entalpi değişimi
- ΔS° : Standart entropi değişimi

Kısaltmalar

AB: Avrupa Birliği

ANTE: Ağır Nadir Toprak Elementleri

BET: Brunauer-Emmett-Teller

D-R izotermi: Dubinin-Radushkevich izotermi

EDX: Enerji Dağılımı X-Işını Analizi (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

FTIR: Fourier transform kızılötesi spektroskopisi

HNTE: Hafif Nadir Toprak Elementleri

HREE: High Rare Earth Elements (Ağır Nadir Toprak Elementleri)

ICP MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

LREE: Low Rare Earth Elements (Hafif Nadir Toprak Elementleri)

MTA: Maden Tetkik ve Arama

NTE: Nadir Toprak Elementi

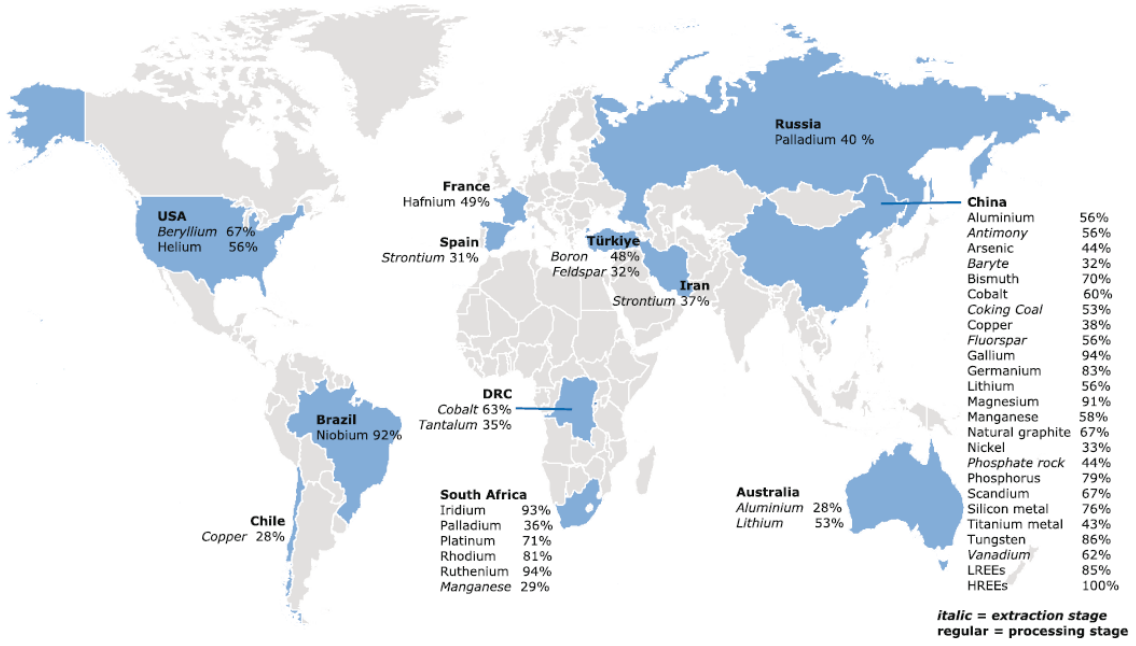
REE: Rare Earth Elements (Nadir Toprak Elementleri)

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)

1. GİRİŞ

Pek çok önemli uygulamanın gerçekleşmesinde ciddi fonksiyonu olan geliştirilmiş maddelere ve bileşenlere ihtiyacın artması, artan dünya nüfusu ve dünyamızın kaynaklarının sınırlı oluşu gerçeği gelecek madde tedariği sorununu gündeme getirmektedir. Tüketime artması, küresel ekonomik, finansal ve politik ortamlardaki değişimler, kritik maddelerdeki arz-talep dengesizliğine neden olarak pazarda fiyat değişkenliğine sebebiyet vermekte ve teknoloji ve bu teknolojilerin pazara açılmalarında belirsizlik oluşturmaktadır. İnşaat ve taşımacılık sektörleri için bakır, çinko, alüminyum, kurşun, çelik, kum, kireçtaşı ve diğer agregalar ile endüstriyel minerallere ihtiyaç duyulurken; yeni teknolojiler için nadir toprak elementleri (NTE), platinyum grubu elementler, kobalt, gümüş, tantalum, titanyum ve tungsten gibi spesifik elementlere ihtiyaç duyulmaktadır. Mineral maddelerin dünya üzerindeki toplam rezervleri sınırlı olup eşit dağılmamıştır ve fosil yakıtların aksine, mineral maddeler, geri dönüştürülebilir ve böylelikle kaynak olarak kalmaya devam edebilir (Hofmann ve diğ., 2018).

Kritik hammaddeler ekonomik ve stratejik olarak önemli olan ancak tedariği yüksek risk taşıyan ve ikame edilemeyen hammaddeler olarak tanımlanmaktadır. Avrupa Birliği'nin Kritik Hammaddeler Raporu'na göre kritiklik değerlendirmesi, iki bileşenin kombinasyonu ile yapılmaktadır. Bunlar "Ekonomik Önem" ve "Tedarik Riski – Zayıf Yönetim" olarak değerlendirilmiştir. Ekonomik Önemi uygulama alanları ve sektör değerleri belirlemektedir. Bir hammaddenin kritik olabilmesi için Avrupa ekonomisinde otomotiv, sağlık, elektronik, savunma gibi kilit sektörler için yüksek bir ekonomik öneme sahip olmalıdır. Zayıf Yönetim neticesinde tedarik riski ise ikame edilebilirlik, geri dönüşüm oranı, ülke konsantrasyonu ve yönetim ile değerlendirilmektedir. Bu hammaddelerin yalnızca bazı ülkelerde ve değişen oranlarda bulunması, ithalat bağımlılığı yaratması ve ikame hammaddelerin yakın gelecekte bulunamayacak olması gibi nedenler bu hammaddeleri riskli konuma taşımaktadır (Anonymous 1, 2020).



Şekil 1.1. Küresel Kritik Hammadde Arzında En Büyük Payı Oluşturan Ülkeler (Grohol ve Veeh, 2023)

Avrupa Komisyonu'nun 2023 Kritik Hammaddeler Raporu'nda, Çin'in bu hammaddelerin sağlanmasında (Şekil 1.1) Ağır Nadir Toprak Elementlerinin %100'ü, Hafif Nadir Toprak Elementlerinin ise %85'i ile en önemli ülke olduğu ve diğer elementlerin ise ABD ve Brezilya gibi ülkelerden arz edildiği açıklanmıştır (Grohol ve Veeh, 2023).

Jeopolitik-ekonomik çerçevedeki herhangi bir değişiklik (ör. ticaret engelleri, hammadde fiyatının artması) arz üzerinde ciddi bir etkiye neden olabileceğinden, teknolojik gelişmenin sürdürülmesi ve rekabetin arzı sınırlaması nedeniyle, Avrupa Komisyonu 2008 yılında Avrupa Birliği (AB) Hammadde Girişimi'ni başlatmış ve 2010, 2014, 2017, 2020 ve 2023'de kritik hammaddeler hakkında raporlar yayımlamıştır. 2010 yılında hazırlanan Kritik Hammaddeler Listesi 14 kritik element (platin ve NTE grubu elementler dahil, toplamda, 37 element kritik olarak tanımlanmıştır) içerirken 2014 yılı raporunda listeye altı malzeme (boratlar, krom, koklaşabilir taş kömürü, manyezit, fosfat kayacı ve silikon metali) eklenmiş, tantalyum kaldırılmış, hafif ve ağır NTE ayrımı yapılmıştır. 2017'de yeni bir liste yayınlanmış ve listeye 9 yeni element/materyal eklenmiş; bu listeden krom, manyezit ve nikel çıkarılmıştır. 2020 yılında listeden helyum çıkarılarak; boksit, lityum, titanyum ve strontiyum eklenmiştir, 2023 yılında ise kauçuk ve indiyum listeden çıkarılarak listeye arsenik, feldispat, helyum, manganez ve kritiklik

kriterlerini karşılamamalarına rağmen bakır ve nikel eklenmiştir (Çizelge 1.1) (Hofmann ve diğ., 2018; Anonymous 1, 2020; Grohol ve Veeh, 2023).

Çizelge 1.1. AB Kritik Hammadeler Listesi (Hofmann ve diğ., 2018; Anonymous 1, 2020; Grohol ve Veeh, 2023)

2010	2014	2017	2020	2023
Antimonit	Antimonit	Antimonit	Antimonit	Antimonit
				Arsenik
				Bakır
		Barit	Barit	Barit
Berilyum	Berilyum	Berilyum	Berilyum	Berilyum
		Bizmut	Bizmut	Bizmut
			Boksit	Boksit / Alüminyum
	Boratlar	Boratlar	Boratlar	Boratlar
Galyum	Galyum	Galyum	Galyum	Galyum
Germanyum	Germanyum	Germanyum	Germanyum	Germanyum
Grafit	Grafit (doğal)	Grafit (doğal)	Grafit (doğal)	Grafit (doğal)
				Feldispat
		Fosfor	Fosfor	Fosfor
	Fosfat Kayacı	Fosfat Kayacı	Fosfat Kayacı	Fosfat Kayacı
		Kauçuk (doğal)	Kauçuk (doğal)	
		Hafniyum	Hafniyum	Hafniyum
		Helyum		Helyum
İndiyum	İndiyum	İndiyum	İndiyum	
Kalsiyum Florit	Kalsiyum Florit	Kalsiyum Florit	Kalsiyum Florit	Florit
Kobalt	Kobalt	Kobalt	Kobalt	Kobalt
	Kok Kömürü	Kok Kömürü	Kok Kömürü	Kok Kömürü
	Krom		Lityum	Lityum
Magnezyum	Magnezyum	Magnezyum	Magnezyum	Magnezyum
	Manyezit			Manganez
Nikel	Nikel			Nikel
		Niobyum	Niobyum	Niobyum
Platin Grubu Elementler	Platin Grubu Elementler	Platin Grubu Elementler	Platin Grubu Elementler	Platin Grubu Elementler
Nadir Toprak Elementleri	Ağır Nadir Toprak Elementleri	Ağır Nadir Toprak Elementleri	Ağır Nadir Toprak Elementleri	Ağır Nadir Toprak Elementleri
	Hafif Nadir Toprak Elementleri	Hafif Nadir Toprak Elementleri	Hafif Nadir Toprak Elementleri	Hafif Nadir Toprak Elementleri
	Silikon Metal	Silikon Metal	Silikon Metal	Silikon Metal
		Skandiyum	Skandiyum	Skandiyum
			Stronsiyum	Strontiyum
Tantalyum		Tantalyum	Tantalyum	Tantalyum
			Titanyum	Titanyum metali
Tungsten	Tungsten	Tungsten	Tungsten	Tungsten
		Vanadyum	Vanadyum	Vanadyum

Kritik elementler konusu sadece jeoloji ile ilgili olmayıp aynı zamanda politika, jeopolitik, ekonomi, çevresel ve sosyal hususlar gibi diğer alanların yanı sıra temel araştırma, bilim ve mühendislikteki çeşitli disiplinlerle de ilgilidir. Bu fonksiyonel malzemeler; iklim değişikliğini azaltmak için düşük karbonlu enerji üretimi, yenilenebilir enerjiler ve yeşil ekonomi gibi günümüzün toplumsal zorluklarını ve ihtiyaçlarını

karşılama için çok önemlidir. Bu özel fonksiyonları yerine getirebilmek için; bu malzemelerin çoğu, gezegendeki birincil yataklardaki toplam rezervleri miktar olarak sınırlı ve eşit olmayan bir şekilde dağılmış çeşitli özel metalik elementler gerektirir. Bu malzemelerin keşif ve işletilmesine yönelik yatırımlar önemli çabalar gerektirir ve ayrıca çıkarılmaları ve işlenmeleri yüksek çevresel yük ve sıklıkla olumsuz sosyal etkilere sebep olabilmektedir (Hofmann ve diğ., 2018).

Fosil yakıtların aksine mineral maddeler geri dönüştürülebilmekte ve dolayısı ile kaynak olarak kalmaya devam edebilmektedir. Bu sebeple; geri dönüşümleri fiziksel ve ekonomik zorluklar nedeniyle sekteye uğrayan bu önemli maddeler için bilimsel çalışmalar yürütmek, laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarla yeni geri dönüşüm kaynakları ve yöntemleri geliştirmek ve bunları pilot ölçekli çalışmalarla geliştirmek tüm gezegenimiz için hayati önem taşımaktadır.

Minerallerden oluşan bir cevher veya maden olan boksit; iletkenlik, dayanıklılık, kolay işlenebilirlik ve hafiflik gibi yapısal özellikleri sayesinde her geçen gün daha fazla sektörde kullanılmaya başlanan alüminyumun üretilebildiği tek madendir. Bir alüminyum cevheri olan boksit; alüminyum üretiminin birincil hammaddesidir. Kırmızı çamur ise; Bayer prosesi ile boksitten alümina ekstraksiyonunun atık ürünü olarak oluşur.

Tüm dünyada ve ülkemizde alüminyum üretiminin %95'i Bayer prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Bayer prosesi; ana hammadde olarak boksitin kullanıldığı, alüminyum elementinin boksitten alındığı ve atık ürün olarak değerli diğer elementleri içinde barındıran boksit kalıntısı ya da bilinen adıyla kırmızı çamurun açığa çıktığı bir prosestir. Kırmızı çamur büyük miktarlarda oluşmakta ve katı bir atık olarak alüminyum üretim tesislerine ait sahalarda depolanmaktadır; bu da alüminyum üreticileri için ana gideri ve ciddi bir yükümlülüğü beraberinde getirmektedir (Rivera, 2019).

Alüminyum üretiminin tarihi boyunca kırmızı çamurun içindeki değerli minerallerin geri kazanımı ya da yığın halde tamamının kullanımı yolu ile değerlendirilmesi ana konu olmuştur. Bu bağlamda, kırmızı çamuru atık bir üründen bir fırsata dönüştürmenin önemi açıkça görülmektedir.

Hem boksit hem de boksit kalıntısı olan kırmızı çamur, potansiyel olarak önemli miktarlarda kritik hammadde/element içermektedir. Hem boksit hem de kırmızı çamurun içerikleri pek çok çalışmada değerlendirilmiş olup hem ülkemizdeki rezervler hem tüm dünyadaki rezervler kritik elementler açısından zenginlik göstermektedir (Deady ve diğ., 2016; Ujaczki ve diğ., 2017).

Ülkemizde alüminyum üretiminin tamamı ülkemizdeki tek entegre tesis olan Eti Alüminyum A.Ş. Seydişehir Entegre Tesisleri'nde üretilmekte ve yıllık 550.000 mton boksit cevheri işlenerek 260.000 mton alüminyum oksit (alümina) üretimi yapılmaktadır (Anonim 1, 2021).

Üretilen 1 ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık 1 ton kırmızı çamur atığı oluşmaktadır. Bu sebeple, özellikle kırmızı çamur depolanması zor bir atık ürün olmaktadır ve içerdiği elementlerin geri kazanımı önem kazanmaktadır. Uzun vadeli depolama hem pahalıdır hem de çevresel riskler içermektedir (Deady ve diğ., 2016).

Ayrıca yapılan pek çok araştırma kırmızı çamurun katma değeri yüksek kritik elementler içerdiğini göstermektedir. Bu atık maddeyi kritik elementlerin kazanımı için bir kaynağa dönüştürmek, ülke ekonomisine pek çok açıdan yarar sağlamakta; bu hammaddelerin yurtdışı tedarik zorunluluğunu azaltarak dışa bağımlılığı önemli ölçüde azaltmakta ve politik açıdan önem taşımaktadır.

Bu konuda pek çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Deady ve diğ. (2016) Seydişehir boksit işletmesinin atığı kırmızı çamur havuzundan aldıkları numunelerle yaptıkları çalışmada ortalama 1100 ppm toplam nadir toprak elementi tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada literatür verilerine göre Türkiye boksit yataklarında ortalama 700 ppm toplam nadir toprak elementi bulunduğu belirtilmektedir (Deady ve diğ., 2016). Vind ve diğ. (2018)'nin çalışmalarında ise Yunanistan kaynaklı bir boksit numunesinde toplam NTE miktarı 430, 6 mg/kg ve kırmızı çamur numunesinde ise 962,5 mg/kg olarak saptanmıştır (Vind ve diğ., 2018).

Bu tez çalışması; 120Y216 numaralı “Seydişehir-Akseki Yöresindeki Boksit, Kırmızı Çamur ve Kırmızı Topraklarda Nadir Toprak Elementleri ve Bazı Kritik/Stratejik

Element İçeriklerinin Belirlenerek Kazanım Parametrelerinin Araştırılması” adlı Tübitak 1001 Projesi bünyesinde yürütülmüş olup liç aşamasını takiben gerçekleştirilen zenginleştirilmiş numunelerin adsorpsiyon yöntemi ile kazanımı çalışmaları içermektedir.

Bu çalışmada, boksit numuneleri boksit oluşumlarının yoğun olarak gözlendiği Eti Alüminyum A.Ş. tarafından işletilen boksit yataklarından (Seydişehir, Konya), kırmızı çamur numuneleri ise alüminyum üretimi sırasında oluşan ve kırmızı çamur adı verilen, fabrika sahasında oluşturulan yapay göletlerden proje ekibi tarafından alınmıştır. Proje ekibi tarafından mineralojik ve kimyasal analizi yapılan numunelerden NTE içeriği yüksek numunelerden hazırlanan stok katılardan çeşitli liç işlemleri yapılarak zenginleştirme yapılmıştır. Zenginleştirme prosesi, doğal süreç dışında laboratuvar ortamında çeşitli işlemler uygulanarak söz konusu elementin içeriğinin kabul edilebilir içeriğe yükseltilmesidir. Zenginleştirme oranları yüksek numunelerin çözeltileri bu doktora tez çalışmasında kullanılmış ve söz konusu elementlerin geri kazanımı için adsorpsiyon yöntemi ile çalışmalar yürütülmüştür.

1.1. Nadir Toprak Elementleri

Nadir Toprak Elementleri (NTE) kimyasal açıdan skandiyum (Sc), itriyum (Y) ve lantanitlerin içinde bulunduğu bir grubu kapsamaktadır. Lantanitler, atom numaraları 57'den 71'e kadar olan ve kimyasal olarak benzer elementlerin oluşturduğu bir gruptur. Atom numarası 39 olan itriyum (Y) ve atom numarası 21 olan skandiyum (Sc) da lantanitlerle benzer kimyasal özellikleri nedeniyle bu grubun içine dahil edilmiştir. Bu iki element nadir toprak elementleri ile benzer iyonik çaplara sahip olmaları nedeniyle nadir toprak element cevherleşmeleri ile bir arada oluşmaktadırlar (Anonim 2, 2021).

1.1.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri

NTE'ler, kimyasal olarak benzer özellikteki itriyum (Y) ve skandiyum (Sc) ile birlikte lantandan (La) lutesyuma (Lu) kadar 57-71 atom numaralarına sahip 15 lantaniti içerir. 17 element arasında Sc ve diğer elementlerin doğal minerallerde yakın bir simbiyotik ilişkisi yoktur, oysa prometyum (Pr) uranyum cevherindeki doğal nükleer fisyon ürünüdür. Bu nedenle, geri kalan 15 NTE'nin farklı fiziksel ve kimyasal

özelliklerine göre, lantan (La)'dan öropyuma (Eu) kadar “Hafif Nadir Toprak Elementleri (HNTE'ler)” ve gadolinyumdan (Gd) lutesyuma (Lu) kadar “Ağır Nadir Toprak Elementleri (ANTE'ler)” olmak üzere iki gruba ayrılabilirler (Chai ve diğ., 2021).

Lantanit serisinin benzerlik gösteren özellikleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Fiziksel özelliklerinde benzerlikler bulunmaktadır.
- Kristal bileşiklerde genellikle 3+ oksidasyon durumuna sahiptirler, ancak bazıları 2+ veya 4+ oksidasyon durumuna da sahip olabilir.
- Bileşiklerdeki koordinasyon sayıları genellikle 6'dan büyüktür.
- Seri boyunca koordinasyon sayısı azalırken, genellikle oksijen veya flor gibi güçlü elektronegatif elementlerle tercihen bağ yaparlar.

Nadir toprak elementlerinin ortak özellikleri ise şu şekildedir:

- Nadir toprak elementleri gümüş, gümüş beyazı veya gri metallerdir.
- Bu metaller yüksek parlaklığa sahiptir, ancak hava ile hızla kararır.
- Metaller yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Nadir toprak elementleri arasında çözünürlük ve kompleks oluşumu konusunda çok küçük farklılıklar vardır.
- Nadir toprak metalleri doğal olarak mineraller içinde bir arada bulunurlar.
- Bu elementler, genellikle 3+ oksidasyon durumunda olmak üzere, metaller dışında ametallerle birlikte bulunur.

Bu benzerlikler, atomların elektronik yapılarıyla açıklanabilir (Voncken, 2016).

Nadir toprak elementleri oldukça elektropozitif özellikler gösterirler ve bu nedenle genellikle iyonik bileşikler oluştururlar. Mineraloji açısından, bu durum oksitler, halojen tuzları, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar, boratlar veya arsenatların oluşmasına yol açar, ancak sülfür bileşikleri oluşturmazlar (Voncken, 2016).

1.1.2. Lantan, seryum ve neodimyum elementlerinin özellikleri

Lantan; periyodik tablonun lantanitler serisinin ilk üyesidir. Nadir toprak metallerinin bir üyesi olmasına rağmen –daha yaygın metallerle karşılaştırmalı bolluklarından dolayı böyle adlandırılmıştır– lantan oldukça bol bir elementtir. Lantanın nadir bir toprak metali olmasına katkıda bulunan şey, maddenin iki ana cevheri olan monazit ve bastnasitten çıkarılmasının zorluğu ve maliyetidir.

Çizelge 1.2. Lantan Elementinin Özellikleri

Atom Numarası	57
Görünüş	Gümüşü Beyaz
Kütle Numarası (g/mol)	138,905
Yoğunluk (g/mL)	6,162
Ergime Noktası (°C)	920
Kaynama Noktası (°C)	3464

Lantan 1839 yılında Cari Gustav Mosander tarafından keşfedilmiştir. Lantan, bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak, sünek ve dövülebilir gümüşü beyaz bir metaldir (Çizelge 1.2). Nadir toprak metalleri arasında Europium'dan sonra en reaktif ikinci metaldir. Lantan oda sıcaklığında havada oksitlenerek La_2O_3 'ü oluşturur. Su ile yavaş reaksiyona girer ve metalin yüzeyinde koruyucu bir florür (LaF_3) tabakası oluşması nedeniyle hidroflorik asit (HF) dışındaki seyreltilmiş asitlerde hızla çözünür. Metal formu kolaylıkla oksitlenir ve nemsiz ortamda kararır (Anonymous 2, 2023).

Lantandan sonra en bol bulunan nadir toprak elementi olan Seryum, lantanit serisinin ikinci elementidir. Periyodik tabloda Lantan ile Praseodim arasında yer almaktadır. Seryum (Çizelge 1.3), yumuşak, esnek ve gümüşü beyaz renkte bir metaldir ve havaya maruz kaldığında kararmaktadır. Monazit ve bastnäsit grupları gibi minerallerdeki diğer NTE'ler ile her zaman kombinasyon halinde bulunmasına rağmen, lantanitler arasında benzersiz bir şekilde sulu çözeltide 4+ hal ile oksitlenme yeteneği sayesinde Seryumun cevherlerinden çıkarılması kolaydır (Binnemans ve diğ., 2018).

Çizelge 1.3. Seryum Elementinin Özellikleri

Atom Numarası	58
Görünüş	Gümüşü Beyaz
Kütle Numarası (g/mol)	140,116
Yoğunluk (g/mL)	6,77
Ergime Noktası (°C)	795
Kaynama Noktası (°C)	3443

İsveçli kimyagerler Jöns Jacob Berzelius ve Wilhelm Hisinger tarafından 1803 yılında bulunan Seryum (Ce), NTE'ler arasında en bol bulunan kimyasal elementtir (Anonymous 3, 2023; Binnemans ve diğ., 2018).

Neodimyum, lantanit serisinin dördüncü üyesidir ve NTE'lerden biri olarak kabul edilir. Avusturyalı bir kimyager olan Carl F. Welsbach tarafından 1885 yılında keşfedilmiştir ve güçlü bir paramanyetiktir. Havada ve nemli ortamda hızla kararan, sert, hafif dövülebilir, gümüşü bir metaldir, oksitlendiğinde hızla reaksiyona girerek 2+, 3+ ve 4+ oksidasyon durumlarında pembe, mor/mavi ve sarı bileşikler üretir (Çizelge 1.4). Havada kolayca oksitlenerek Nd_2O_3 oluşturur; bu oksit kolayca parçalanır ve metali daha fazla oksidasyona maruz bırakır (Anonymous 4, 2023).

Çizelge 1.4. Neodimyum Elementinin Özellikleri

Atom Numarası	60
Görünüş	Gümüşü Beyaz
Kütle Numarası (g/mol)	144,24
Yoğunluk (g/mL)	6,77
Ergime Noktası (°C)	1021
Kaynama Noktası (°C)	3074

1.1.3. Nadir toprak elementlerinin önemi ve kullanım alanları

NTE'ler çeşitli kullanım alanına sahiptir. Özellikle bilgisayarlar, şarj edilebilir piller, cep telefonları, düz televizyon ekranları, dizüstü bilgisayarlar, rüzgar türbinleri, tıbbi görüntüleme cihazları, radar sistemleri, katalitik çeviriciler, korozyona dayanıklı metal alaşımları, uçak motorları, tıp, seramik, cam üretimi ve petrol rafinerileri gibi endüstrilerde kullanılırlar. Özellikle rüzgar türbinleri, elektrikli araç pilleri ve enerji tasarruflu aydınlatma teknolojileri gibi temiz enerji sektörlerinde NTE'lerin kullanımı, CO₂ emisyonlarını azaltmaya yardımcı olur. Elektronik sektöründe de nadir toprak elementlerinin önemi büyüktür. Bu elementler, cep telefonları, bilgisayar sabit diskleri, televizyonlar, bilgisayar ekranları ve renkli ekran teknolojileri gibi ürünlerin daha hızlı, daha küçük ve daha hafif olmalarını sağlarlar. İletişim, bilgi işleme ve eğlence teknolojilerinde sürekli olarak gelişmeye katkıda bulunurlar. Ayrıca, NTE'ler, otomobil

endüstrisinde hibrid araçlarda, elektrikli taşıtlarda ve katalitik konvertörlerde yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal işlemler ve petrol rafinerileri de NTE'lerin önemli kullanım alanlarıdır. Sonuç olarak, NTE'ler, çok çeşitli endüstrilerde kritik bir rol oynarlar ve modern teknoloji, temiz enerji, sağlık hizmetleri, iletişim, taşımacılık ve üretim sektörlerindeki gelişmeleri desteklerler. Bu elementlerin benzersiz özellikleri, bir dizi farklı uygulamada kullanılmalarına olanak tanır ve küresel ekonomi ve teknolojiyi olumlu yönde etkiler (Şahiner ve diğ., 2017).

ANTE'ler, lazer ortamı, radyasyon kaynakları, parıldama kristalleri ve manyetik malzemeler gibi foto-elektromanyetizmadaki kapsamlı uygulamaları nedeniyle daha temel kaynaklar olarak kabul edilirler. Bunlara dayanarak, kaynakların rasyonel kullanımına ve çevrenin korunmasına yardımcı olan, atık su ve atık kalıntısı dahil olmak üzere ikincil kaynaklardan ANTE'lerin etkili bir şekilde geri kazanılmasına daha fazla önem verilmiştir (Liu ve Chen, 2021; Radhika ve diğ., 2012).

NTE'ler, ekonomik ve stratejik olarak da çok önemli elementlerdir. Nadir toprak elementleri modern ekonominin baharatları olarak adlandırılabilir, çünkü metallerin küçük miktarlarda NTE'lerle karıştırılması, metallerin özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Ayrıca NTE'lerin geniş uygulama alanı, tüketici ürünlerinden elektrikli araçlara ve altyapı inşaatına kadar teknolojik ilerlemenin pek çok alanına katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, Çin'in nadir toprak elementlerine olan küresel üstünlüğü, dünya ekonomisi üzerinde büyük rol oynamaktadır ve bu elementlerinin ekonomi ve strateji açısından birleşimi, bu stratejik hammaddelerin üretim ve dağıtımını kontrol eden kurumları ve ülkeleri güçlü bir şekilde etkileyebilmektedir. Jeopolitik belirsizliğin nadir toprak elementlerinin fiyatları üzerinde önemli etkisi bulunmakta, jeopolitik riske bağlı olarak NTE'lerin fiyatları belirlenmektedir (Fan ve diğ., 2023).

1.1.4. Lantan, Seryum ve Neodimyum elementlerinin kullanım alanları

Lantan (La) optik ve aydınlatmada (örneğin lazerler, LED'ler ve floresan lambalar ve daha spesifik olarak karbon aydınlatmada), kapasitörler, sensörler ve yarı iletkenlerde, ayrıca NiMH pillerde ve süper alaşımlarda, Al-Mg alaşımları ve çelikte, özellikle fotoğrafçılık ile özel cam üretiminde katkı maddesi olarak, demir döküm işlerinde, düz ekran elektroniğinde, X-ışını görüntüleme, petrol rafinasyonunda, otomotiv katalizörlerinde, dizel katkı maddesi olarak, su arıtma teknolojilerinde, yakıt hücrelerinde, parlatma renklendiricilerinde kullanılan önemli bir NTE'dir (Binnemans ve diğ., 2018; Filho ve diğ., 2023).

Seryum (Ce) elementinin ana kullanım alanlarından biri parlatma maddeleridir. Ayrıca; renk giderme ajanı olarak, Ce katkılı cam üretiminde, katalizör olarak, karbon ark aydınlatmasında, NiMH pillerde, süper alaşımlarda, Al-Mg alaşımlarında, düz ekran elektroniğinde, X-ışını görüntüleme, kapasitörlerde, sensörlerde ve yarı iletkenlerde, petrol rafinerisinde, otomotiv katalizörler (dönüştürücüler) ve dizel katkı maddelerinde, su arıtmada, yakıt hücrelerinde ve parlatma renklendiricilerinde kullanılmaktadır (Binnemans ve diğ., 2018; Filho ve diğ., 2023).

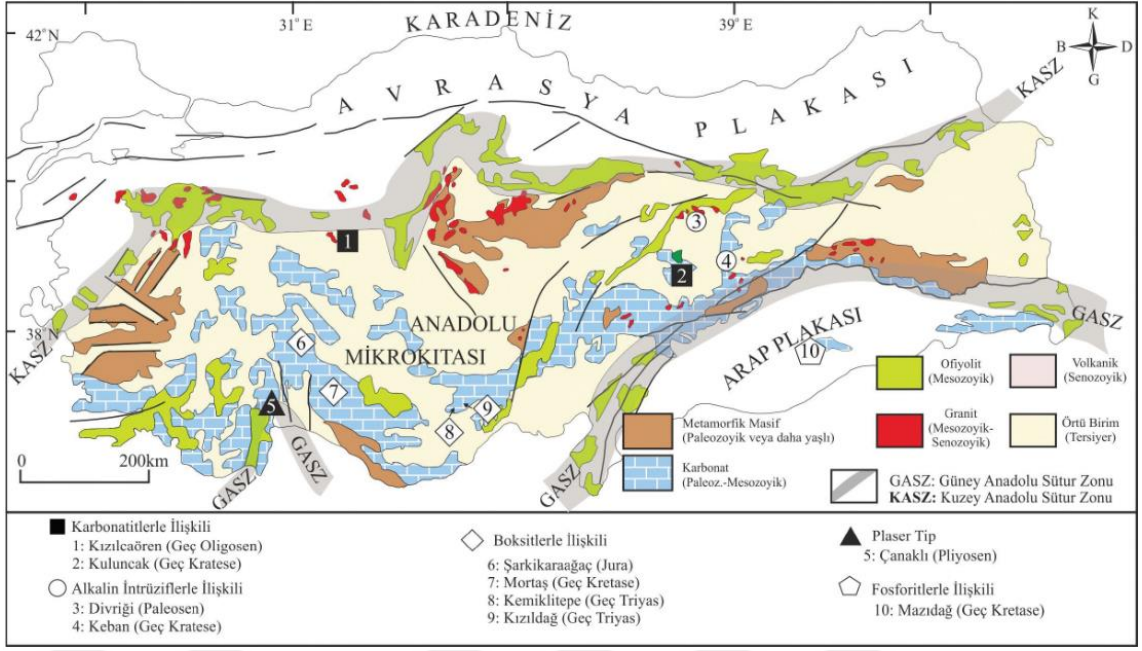
Neodimyum (Nd), bilgisayar ve cep telefonu gibi elektroniklere dahil edilen mıknatısların üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, NdFeB mıknatıslarının temel elemanıdır. Buna ek olarak, motorlar, frenler, hoparlörler, kapılar, pencereler ve klimalar gibi birçok araç bileşeninde yaygın olarak kullanılmakta ve NiMH pillerde, süper alaşımlarda, AL-Mg alaşımları ve çelikte, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) kontrast maddelerinde, HD sürücülerde, mikrofonlar ve hoparlörlerde kullanılmaktadır (Filho ve diğ., 2023).

Ayrıca her 3 element de elektrikli araç bataryalarında değişik miktarlarda kullanılmaktadır ve bu bataryalara olan ihtiyacın artmasıyla bu elementlere olan ihtiyaç da artmaktadır. Bunlara ek olarak, temiz enerji için önem – tedarik zinciri matrisi değerlendirmesine göre Neodimyum kritik, Seryum ve Lantan ise neredeyse-kritik elementler arasında yer almaktadır (Binnemans ve diğ., 2018).

1.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Nadir Toprak Elementi Rezervleri

Bugün dünyada, NTE üretiminde öne çıkan üç mineral bastnazit, monazit ve ksenotim olup günümüzde dünya NTE üretiminin %95'i bu üç mineralden sağlanmaktadır. Son verilere göre dünya genelinde toplam 121 milyon ton NTE rezervi bulunmaktadır. Bu rezervin yaklaşık %36'sı Çin Halk Cumhuriyeti'nde, %18'i Brezilya'da, %18'i Vietnam'da, %15'i Rusya'da, %6'sı ise Hindistan'da bulunmaktadır. Yıllık ortalama üretim miktarı 170 bin tonun üzerindedir ve bu üretimin büyük bir kısmı Çin Halk Cumhuriyeti'nde gerçekleşmektedir. Avrupa Birliği Komisyonu'nun 2023 raporuna göre hafif nadir toprak elementlerinin (HNTE) %85'i, ağır nadir toprak elementlerinin (ANTE) ise %100'ü bu ülkeden sağlanmaktadır. Çin'i çok uzak bir aralıkla Amerika Birleşik Devletleri, Myanmar, Avustralya, Madagaskar, Hindistan, Rusya, Tayland, Vietnam ve Brezilya izlemektedir. NTE tüketiminde yine Çin Halk Cumhuriyeti önde gelmekte, onu Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Almanya ve Fransa takip etmektedir (Anonim 3, 2023; Grohol ve Veeh, 2023; Filho ve diğ., 2023; Şahiner ve diğ., 2017).

Türkiye'de ise; Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından yapılan aramalar sonucunda Eskişehir-Beylikova, Malatya-Kuluncak, Sivas ve Burdur'da NTE yatakları tespit edilmiştir. Eskişehir-Beylikova'daki barit-fluorit ve bastnazit içeren yaklaşık 52 milyon ton NTE rezervinin ortalama NTE tenörü %3,14'tür. Buna ek olarak, Isparta, Sofular ve Kayseri İncesu bölgelerinde de potansiyel NTE rezervleri tespit edilmiştir (Anonim 3, 2023).



Şekil 1.2. Türkiye'nin NTE Rezervleri (Öztürk ve diğ., 2019)

Türkiye'deki NTE yatakları ve oluşumları, jeolojik koşullarına ve kökenlerine göre dört farklı kategoriye ayrılabilir. Bunlardan ilki; karbonatit-alkali magmatitlerle ilişkilendirilen ve HNTE ile zenginleşen yataklardan oluşmaktadır ve en iyi bilinen örnekleri Kızılcaören (Eskişehir) ve Kuluncak (Malatya) yataklarıdır (Şekil 1.2). Bu yatakların NTE içerikleri sırasıyla %2,9 ve %0,7'dir ve genellikle La-Ce gibi elementlerce zengindirler. Ayrıca, Keban ve Divriği'deki cevherleşmeleri, düşük NTE içeriğine sahip olmalarına rağmen, florit açısından zengindir ve bu dört oluşumun NTE desenleri, floritlerdeki sıvı kapanımının homojenleşme sıcaklığı ve tuzluluğu gibi özelliklerde benzerlik gösterir. İkinci kategori, Bolkardağı bölgesindeki Triyas şeylleri ve bu şeyllerden oluşan boksitlerden meydana gelir. Bu boksitler, ANTE ile zenginleşme gösterir ve NTE içerikleri yaklaşık olarak %0,15'tir. Bir diğer kategori ise; Çanaklı (Burdur) yatağı ile temsil edilir ve içinde U, Th, ANTE ve manyetit, zirkon, rutil gibi ağır minerallerle zenginleşen plaser tipi bir yatak bulunur. Bu yatakların ortalama NTE içeriği yaklaşık olarak %0,08'dir. Son kategori, NTE'nin potansiyel kaynağı olan fosforit kayalarını içermektedir, bu yataklar dünyadaki büyük NTE kaynaklarını oluştursalar da Türkiye'deki NTE içerikleri çok düşük (40 ppm) olduğu için ekonomik olarak uygun değildir (Deady ve diğ., 2016; Öztürk ve diğ., 2019).

1.3. Nadir Toprak Elementleri Geri Kazanım Yöntemleri

NTE'ler, pek çok kullanım alanlarının olması ve kritik elementler arasında yer almaları nedeni ile önemli elementlerdir ve fosil yakıtların aksine mineral maddeler geri dönüştürülebilmekte ve dolayısı ile kaynak olarak kalmaya devam edebilmektedir. Bu sebeple; NTE'lerin geri kazanımı; ticari, siyasi, ekonomi gibi pek çok perspektiften önem arz etmektedir.

Nadir toprak ayırma endüstrisinin gelişmesiyle birlikte, kimyasal ayırma (kesirli kristalleştirme, kesirli çökeltme) (Zhang ve diğ., 2020; Li, 2019), Redox (Yakovleva ve diğ., 2020; Dupont ve Binnemans, 2015; Maes ve diğ., 2017; Avdibegović ve diğ., 2018), iyon değişimi (Saha ve diğ., 2013; Chour ve diğ., 2018; Miller ve diğ., 2018) ve solvent ekstraksiyonu (Nazari ve diğ., 2018; Mu ve diğ., 2019; Li ve diğ., 2019) dahil olmak üzere çok çeşitli yöntemler ile saf NTE elde etmek için çalışmalar yürütülmektedir. Bunların arasında, büyük işleme kapasitesi, hızlı kütle transfer hızı ve iyi ayırma seçiciliği (Xie ve diğ., 2014; Li, 2017) sergileyen solvent ekstraksiyonu, ekonomik ve etkili bir prosedür olması nedeni ile geleneksel teknolojilerin yerini yavaş yavaş almıştır. Ancak aynı zamanda çevresel olarak tehlikeli kabul edilen alev alabilen ve zararlı seyrelticilerin (gazyağı, benzen ve toluen gibi) kullanılması nedeniyle çok ciddi dezavantajları vardır (Maes ve diğ., 2017). Bugüne kadar, çözücü ekstraksiyonu, NTE'lerin ayrılması için ana ve önemli teknoloji olarak görülse de, hala zor bir yöntem olmaya devam etmektedir. NTE'lerin ayırma seçiciliği düşüktür ve sıyırma tamamlanmamıştır, ANTE kaynaklarının atılmasına neden olur ve sabunlaştırma teknolojisi ile büyük miktarda amonyak nitrojeni veya tuzlu-alkali atık su üretilirken ayrıca düşük konsantrasyonlu NTE'lerin işlenmesi için yüksek reaktif ve enerji tüketimi söz konusudur, özütleyici yüksek çözünürlüğe ve ciddi kayıplara sahiptir (Kumar ve diğ., 2010). Bu nedenle, yukarıdaki sorunlara yanıt olarak, NTE'lerin ayrılması için yüksek verimli özütleyiciler elde etmek üzere birçok yeni özütleme sisteminin keşfedilmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Ek olarak, düşük konsantrasyonlu çözeltinin etkili bir şekilde zenginleştirilmesi, reaktif tüketiminden tasarruf edilmesi ve yeşil özütleme sürecinin geliştirilmesi gereksinimlerini karşılamak için yeni tip adsorpsiyon ve ayırma malzemelerinin de sentezlenmesi gerekir (Liu ve Chen, 2021).

Sorpsiyon (Jordens ve diğ., 2013) ve iyon değişimi (Chi ve Tian, 2007; Chen, 2011) NTE geri kazanımında iyi sonuçlar verir. Adsorpsiyon, geniş uygulanabilirliği, basitliği, çalışma hızı ve ucuz ekipman gerekliliği ile karakterize edilen bir ayırma aracıdır (Avdibegović ve diğ., 2018). Ayırma, metal türlerinin katının yüzeyindeki sınır tabakasına olan afinitesinin bir sonucu olarak elde edilir. Bu nedenle, belirli bir katı adsorban için, çekici kuvvetlerin büyüklüğü, katı-sıvı ara yüzeyinde türlerin moleküler yapısına ve oluşumuna bağlı olacaktır (Li, 2019; Dupont ve Binnemans, 2015) ve diğer yöntemler arasında aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı gelecek vaat eden bir metottur:

- Düşük maliyet, kullanılşılık, çevre-dostu oluşu,
- Kolay tasarlanabilir olması,
- Geniş yelpazede uygulamaya imkan vermesi,
- Kolay işlenebilir olması,
- Prosesin kolay yürütülebilmesi,
- Verimli olması,
- Ekonomik olarak uygulanabilir olması (hem kurulum ve başlangıç aşamaları için hem operasyon anında)
- Adsorbanların kolay rejenerasyonu,
- Büyük ölçekli uygulamalara olanak vermesi,
- Dięer konvansiyonel metotlara göre ikincil bir kontaminasyon oluşturmaması. (Avdibegović ve diğ., 2018; Li, 2019; Dupont ve Binnemans, 2015; Bazaine ve diğ., 2022)

Kritik elementlerin geri kazanımının adsorpsiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak pek çok malzeme kullanılabilmektedir. Bunlar;

- Sentetik polimerler,
- Biyo-polimerler (Çitin, selüloz vb.),
- Metal oksitler (MO) ve nano boyutlu metal oksitler (NMO),
- Zeolitler vb.

1.3.1. Adsorpsiyon prosesi

Adsorpsiyon, bir molekülün bir akışkan kütesinden (sıvı veya gaz) katı bir yüzeye aktarılmasıyla bir arayüz katmanı oluşturan iki farklı faz arasındaki etkileşimi tanımlayan bir olgudur, dolayısıyla bir yüzey işlemi olarak sınıflandırılır. Daha basit bir ifadeyle moleküllerin temas ettiği yüzeydeki çekim kuvvetlerine bağlı olarak bu yüzeyle birleşmesi işlemidir. Adsorpsiyon olayı, sıvı-sıvı veya sıvı-katı gibi herhangi iki farklı faz arasında meydana gelebilir. Bu etkileşim fiziksel etkileşim ve kimyasal etkileşim şeklinde gerçekleşebilmektedir. Bu süreç genellikle tersinir bir süreçtir ve adsorpsiyon prosesinin tersi olan proses ise desorpsiyon olarak adlandırılır (Hamutoğlu ve diğ., 2012; Alaqarbeh, 2021).

Adsorbe edilen madde, adsorplanan madde (adsorbat) olarak adlandırılır ve bu madde sıvı veya gaz olabilir. Adsorbe eden madde, adsorban olarak bilinir ve katı veya sıvı olabilirken doğal veya sentetik olabilir (Alaqarbeh, 2021).

Adsorpsiyon adsorbatın yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre ikiye ayrılabilir:

Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Bu tür adsorpsiyonda adsorban ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olur ve bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı olmamaktadır.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Bu tür adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı meydana gelir, bu da daha güçlü kimyasal bağların oluştuğu bir adsorpsiyon türüdür (Hamutoğlu ve diğ., 2012; Bolis, 2013).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri Çizelge 1.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.5. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon Özellikleri (Alaqrbeh, 2021)

Kriterler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Spesifiklik	Spesifik değildir.	Son derece spesifik.
Adsorpsiyonun doğası	Adsorbanın doğasına bağlıdır.	Adsorbanın doğasına bağlıdır.
Tersine çevrilebilirlik	Tersinir process	Genellikle tersinir değildir.
Entalpi	Düşük (20-40 kJ/mol)	Fiziksel adsorpsiyondan daha yüksektir (40-300 kJ/mol)
Aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmez.	Yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir.
Ara yüzey bölgesinin adsorpsiyon katmanı (doğunluk)	Çoklu katmanlar	Tek katman
Bağlanma	Zayıf Van der Waals, London kuvvetleri ve dipol-dipol çekimi Bu çekim kimyasal türden daha uzun bir aralığa sahiptir ve substrat için herhangi bir kimyasal bileşim değişikliği yoktur.	Substrat ve adsorban arasında oluşan güçlü iyonik bağ veya kovalent bağ, kimyasal bileşimde bir değişiklik olur. Bu çekim fiziksel tipe göre daha kısa aralığa sahiptir.

Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler şunlardır:

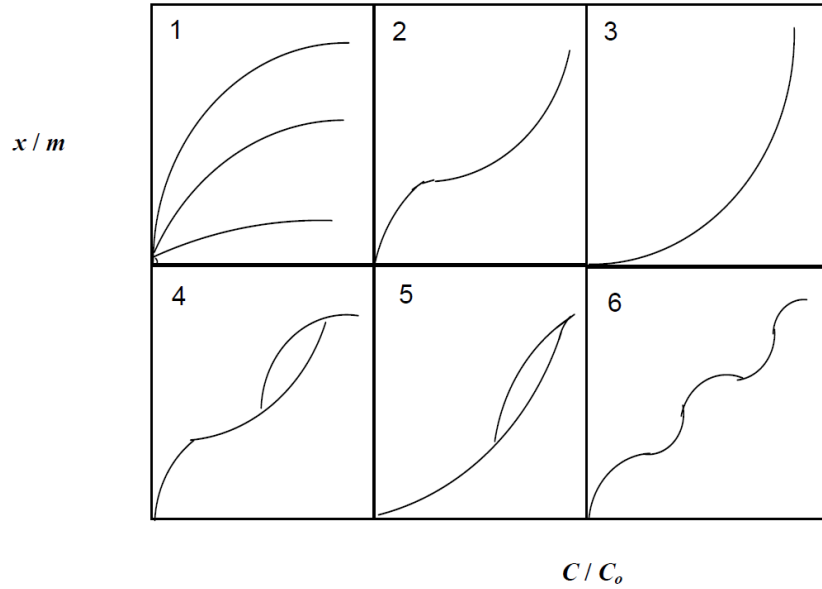
- Adsorbatın özellikleri,
- Adsorban madde miktarı,
- Adsorbanın özellikleri (Yüzey alanı, fonksiyonel grubu vb.)
- Sıcaklık,
- Konsantrasyon,
- pH,
- Temas süresi.

Adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorbanın maksimum yüzey alanı, fonksiyonel grubu gibi özellikleri adsorpsiyon prosesini doğrudan etkileyen parametrelerdendir. Bununla beraber adsorban madde miktarının artışıyla aktif merkezler artacağından adsorpsiyon artmaktadır. Ayrıca, ortam sıcaklığı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini ve iyon taşınımlarını etkileyerek adsorpsiyon üzerinde etkilidir. pH ise, adsorpsiyon prosesinde en önemli proses değişkenlerinden biridir çünkü element iyonizasyonunun kapsamını ve adsorbanın yüzey özelliklerini direkt olarak etkiler. Adsorpsiyonun pH ile değişmesi, adsorban ve adsorbat moleküllerinin iyonizasyon verimliliği ve bunların içsel doğası ile ilişkilidir. Temas süresi adsorpsiyon kinetiği ile birlikte prosesin ekonomik verimliliğini de etkilediğinden adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkileyen bir diğer parametredir (Hamutoğlu ve diğ., 2012; Bolis, 2013; Alaqrbeh, 2021).

1.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, izotermi aracılığıyla tanımlanır, yani adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını (veya madde adsorpsiyonu ile ilişkilendirilen herhangi başka bir fiziksel parametrenin değişimini) adsorpsiyon denge basıncı P , sıcaklık T ve tüm diğer sabit parametrelerle ilişkilendiren fonksiyonlar aracılığıyla açıklanır (Bolis, 2013).

Adsorpsiyon izotermi, adsorban ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorbat konsantrasyonu veya basıncı ile ilişkilendiren bir grafikdir. Bir izoterm, sabit bir sıcaklıkta denge koşullarının gösterildiği bir grafikdir. İzotermi adsorbanın yüzey alanı ve gözenek yapısını anlamada fayda sağlamaktadır. Adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı, adsorbatın konsantrasyonu (C) ve sıcaklık (T) gibi faktörlere bağlı olarak değişen bir niceliktir. Tipik olarak, adsorbat miktarı, sabit sıcaklık koşullarında adsorbat konsantrasyonuna bağlı bir fonksiyon olarak belirlenir ve bu sonuca "adsorpsiyon izotermi" denir. Şekil 1.3'de 6 tip izoterm eğrileri şematik olarak gösterilmektedir. Bu eğrilerde C/C_0 bağıl denge derişimini, x/m ise birim adsorban başına adsorbat miktarını göstermektedir (Edebali, 2010).



Şekil 1.3. Adsorpsiyon izotermi tip 6 karakteristiki (Edebali, 2010)

En yalın izoterm tipi Tip-1 izotermi olup Langmuir izotermidir. Tip-1 izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu temsil ederken, diğer izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir.

E_1 ; İlk tabakadaki adsorpsiyon ısıdır,

E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısıdır.

Langmuir izoterminde; $E_L=0$ 'dır.

Tip-2 izotermi, S-biçimli bir izotermdir. Bu tür izoterm, gözenekli olmayan veya makrogözenekli birçok katı üzerindeki çözeltiler tarafından sağlanan bir izotermdir ve çok katmanlı fizisorpsiyonu gösterir. B.E.T. izotermi, Tip-2 izoterme uyar ve ilk tabakanın dışındaki tüm katmanlarda adsorbat miktarının aynı olduğunu belirtir. İlk katman dolmadan ikinci katmanda bir miktar dolum gerçekleşir (Edebali, 2010).

Tip-2 izoterminde; $E_L < E_1$ 'dir.

Tip-3 izotermi, nadir görülen bir izotermdir.

Tip-3 izoterminde; $E_L > E_1$ 'dir.

Tip-4 izotermi, izotermin başlangıç kısmında gözenekli olmayan bir katı için Tip-2 izotermindeki ile aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın bölgede ise basınç eksenine paralel seyrederek.

Tip-5 izotermi, yorumlanması en zor izoterm olup Tip-3'de olduğu gibi adsorban-adsorbat ilgisi zayıftır.

Tip-6 izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çok tabakalı adsorpsiyonun bir sonucu olarak görülür (Edebali, 2010).

1.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir İzotermi, tüm adsorban aktif yerlerinin adsorbat için aynı derecede çekici olduğu ve bir yerdeki adsorpsiyonun yanındaki yere adsorpsiyonu etkilemeyeceği varsayımına dayanan homojen bir izoterm olarak adlandırılır. Bu izoterm, adsorban yüzeyinin tamamen tek tabakalı bir şekilde kaplandığı durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için kullanılır. İzoterm denklemi, adsorplanmış yüzey kesri (θ) ile ilişkilidir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\theta = \frac{q_e}{A_s} = \frac{K_b C_e}{1 + K_b C_e} \quad (1.1)$$

K_b (L/mg) adsorpsiyonun belirgin enerjisi ile ilgili olan adsorpsiyon denge sabiti; A_s (mg/g) adsorbanın birim kütlesi üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli olan adsorban miktarını ifade eder. C_e (mg/L) denge konsantrasyonu gösterirken, q_e (mg/g) denge konsantrasyonunda adsorbanın birim kütlesine adsorplanmış madde miktarıdır. Denklem lineer olarak tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{C_e}{q_e} = 1/(K_b \cdot A_s) + \frac{C_e}{A_s} \quad (1.2)$$

formülü elde edilir.

Langmuir izotermine uyan durumlarda; $(C_e/q_e) - C_e$ grafiği doğrusal sonuç verecek ve doğrunun eğimi A_s , kesim noktası ise K_b sabitlerini verecektir.

Langmuir izoterminin karakteristiği için “Denge Parametresi” ya da “Ayrırma Faktörü” olarak bilinen bir sabit olan R_L kullanılabilmektedir. Bu parametre birimsiz olup formülü şu şekildedir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_b C_o} \quad (1.3)$$

C_o başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) belirtmektedir.

Denge Parametresi olan R_L ’nin değeri ne çeşit bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir:

$0 < R_L < 1$ adsorpsiyonun uygunluğunu gösterirken, $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir anlamına gelir.

$R_L = 1$ olması adsorpsiyonun lineer olduğunu gösterirken, $R_L = 0$ ise adsorpsiyonun tersinir olmadığını gösterir (Bazaine ve diğ., 2022).

1.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorplanan moleküllerin çok tabaka halinde ve heterojen olarak gerçekleştiğini kabul eder (Alaçarbeh, 2021).

Freundlich izoterminin formülü aşağıdaki gibi olup **k** Freundlich sabitidir ve bağlanma enerjisine bağlı olarak adsorbanın bağıl adsorpsiyon kapasitesini belirtirken **n**, Freundlich katsayısı olarak bilinen, adsorpsiyonun lineerlikten sapmasını temsil eden heterojenlik faktörüdür, **C_e** (mg/L) denge konsantrasyonu gösterirken, **q_e** (mg/g) denge konsantrasyonunda adsorbanın birim kütlesine adsorplanmış madde miktarıdır (Edebali, 2010).

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Denklemin lineer formu aşağıdaki gibi olup log q_e-log C_e grafiği kullanılarak Freundlich katsayıları hesaplanır.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

1.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Diğer bir model, tek substratlı sistemlerin adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir. Bu izoterm Langmuir izotermine benzemekle birlikte homojen yüzeyi veya sabit adsorpsiyon potansiyelini reddeder. Adsorban maddenin katman katman yüzey kaplaması yerine, adsorbanın gözeneklerinin doldurulması yoluyla gerçekleştirilen adsorpsiyon mekanizması fikrine dayanmaktadır ve ortalama adsorpsiyon serbest enerjisinin, E (kJ/mol) tespitinde kullanılır (Alaçarbeh, 2021; Edebali, 2010).

D-R izoterminin lineer formülü şu şekildedir:

$$\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2 \quad (1.6)$$

Burada K ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir; X_m (mg/g) ise maksimum adsorpsiyon kapasitesini; ϵ Polanyi potansiyelini gösterir.

$\ln q_e - \epsilon^2$ grafiğinin eğitiminde K , kesim noktasından X_m hesaplanır.

E (adsorpsiyon serbest enerjisi) aşağıdaki denklikle hesaplanabilir:

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (1.7)$$

E değerinin 1-16 arası olduğu durumlar fiziksel adsorpsiyon, 16 dan büyük olduğu durumlar ise kimyasal adsorpsiyon prosesi olduğunu göstermektedir. 8-16 arası E değeri adsorpsiyon türünün iyon değişimi olduğunu gösterirken, 8'den küçük E değeri ise zayıf Van der Waals kuvveti kaynaklı fiziksel adsorpsiyonu gösterir (Edebali, 2010; Singh ve Pant, 2004).

1.4.4. Scatchard izotermi

Scatchard izotermi, adsorbat maddenin özelliklerini ve çeşitli parametreleri incelemek için kullanılan doğrusal bir grafik, Langmuir ve Freundlich izotermine kıyasla daha güvenilir sonuçlar sunabilir. Adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu hakkında yorum yapılabilir:

Scatchard izoterminin formülü aşağıdaki gibidir:

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s \quad (1.8)$$

q_e (mmol/g), adsorbanın birim ağırlığınca adsorplanan element miktarı; C_e (mmol/L), adsorban ile dengede olan çözeltinin konsantrasyonu; Q_s (mmol/g adsorban) ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak hesaplanır. K_s ise bağlanma sabiti olarak tanımlanmıştır.

$q_e / C_e - q_e$ grafiği çizildiğinde, eğimi K_s 'yi, kesim noktası ise Q_s 'yi vermektedir.

1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının belirlenmesi için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yürütülmelidir. Adsorpsiyon işleminin hız-sınırlayıcı adımı adsorpsiyon mekanizmasına ışık tutmaktadır. Kinetik adsorpsiyon süreci iki adımda tanımlanmaktadır. İlk adım, adsorbatın toplu çözeltiden adsorbanın yüzeyine transferini varsayar. İkinci adım ise, adsorbatın difüze olması ve adsorban gözeneklerinin içinde düzenlenmesidir.

1.5.1. Pseudo-birinci derece kinetik

Lagergren modeli olarak da bilinen Pseudo-birinci derece modeli, birinci dereceden mekanizmayı takiben çözünen maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunu açıklar.

Pseudo-birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki lineer olmayan eşitlikle hesaplanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad} (q_e - q_t) \quad (1.9)$$

q_e denge anında, q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını (mg adsorbat/g adsorban), k_{ad} (L/dk) ise pseudo-birinci derece adsorpsiyon işleminin hız sabitini göstermektedir.

Denklemin lineer formu ise şu şekildedir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_{ad}}{2,303} \right) t \quad (1.10)$$

$\log (q_e - q_t) - t$ grafiği çizilerek k_{ad} hesaplanır.

1.5.2. Pseudo-ikinci derece kinetik

Pseudo-birinci derece denklem kullanılarak sadece k_{ad} hesaplanabildiğinden q_e hesabı için pseudo-ikinci derece denklem kullanılmaktadır. Bu model, çözünen maddenin adsorpsiyon hızının adsorban üzerindeki mevcut alanlarla orantılı olduğunu varsayar. Reaksiyon hızı adsorbanın yüzeyindeki çözünen madde miktarına bağlıdır, itici güç ($q_e - q_t$) ise adsorbanda bulunan aktif alanların sayısıyla orantılıdır.

Pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.11)$$

q_e denge anında, q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını (mg adsorplanan bileşen/g adsorban), k_2 ise ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ikinci-derece hız sabitini göstermektedir. t 'nin 0'dan t 'ye ve q_t 'nin 0'dan q_t 'ye integrali alındığında denklem aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.12)$$

Denklemin lineer formu ise şu şekildedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (1.13)$$

$h = k_2 q_e^2 t \rightarrow 0$ iken başlangıçtaki adsorpsiyon hızı olarak tanımlanmıştır.

t/q_t - t grafiği lineer bir çizgi ile sonuçlanmakta ve q_e ve k_2 hesaplanmaktadır (Alaçarbeh, 2021; Edebali, 2010).

1.6. Sorpsiyon Termodinamiği

Sorpsiyon prosesine sıcaklığın etkilerini gözlemek amacıyla termodinamik çalışmalar yapılmaktadır. Termodinamik parametreler ve formüller şu şekildedir:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_d \quad (1.14)$$

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T \Delta S^o \quad (1.15)$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S^o}{2,303 R} + \frac{\Delta H^o}{2,303 RT} \quad (1.16)$$

K_D adsorpsiyon prosesinin denge sabiti (mL/g), ΔS^o standart entropi (kJ/mol.°K), ΔH^o standart entalpi (kJ/mol), ΔG^o Gibbs Serbest Enerji (kJ/mol), T sıcaklık (°K) ve R ideal gaz sabitidir (8,314 kJ/mol.°K).

Sıcaklık deneyleri sonucunda elde edilen veriler termodinamik hesaplamalarda kullanılarak denge sabiti (K_d) değerlerinin logaritmaları alınarak $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilir ve lineer doğrunun eğiminden ΔH^o (entalpi değişimi) bulunur. ΔS^o (entropi) ve ΔG^o (Gibbs Serbest Enerji) değerleri ise formüllerden hesaplanır.

Sıcaklık çalışmaları sonucunda, ΔH^o 'nin pozitif değerleri, adsorpsiyon prosesinin endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik doğada gerçekleştiğini belirtirken; ΔS^o 'nin pozitif değerleri ise katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını belirtirken, negatif değerler ise adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini göstermektedir. ΔG^o değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir (Edebali, 2010). ΔG^o değerlerinin sıcaklık arttıkça daha da azalması ise yüksek sıcaklıkta adsorpsiyonun daha uygun olduğunu göstermektedir (Duman, 2023).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. Kırmızı çamur ve boksit ile ilgili çalışmalar

Liu ve Li (2015), kırmızı çamurun boksitten alüminyum ekstraksiyonu prosesi sonucu ortaya çıkan değerli bir katı atık olduğunu ve dünya çapında 2,7 milyar tonun üzerinde önemli bir rezerv bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu derleme makalede değişik araştırmalar kullanılarak dünyanın farklı yerlerindeki kırmızı çamurun ana elementlerinin kimyasal bileşimleri ve mineral bileşenleri gösterilmekte; çeşitli koşullar altında solvent ekstraksiyonu ve mineral asitlerin performansı veya seçiciliği değerlendirilmektedir. Alüminyum, sodyum, demir, titanyum, vanadyum, skandiyum ve diğer değerli elementlerin kırmızı çamurdan geri kazanım yöntemleri üzerinde durulmuş ve optimum sonuçlar listelenmiştir. Skandiyum geri kazanımı için Dowex 50W-X8 reçinesi, skandiyum ve uranyum geri kazanımı için AFI-21 ve AFI-22 nitrojen-fosfor içeren amfolit reçineler ve Fe, Al, Ca, Si, Ti, Na geri kazanımı için katyonik reçineler kullanımına ilişkin araştırmalar anlatılmıştır. Sonuç olarak; verimliliğin yanı sıra liç ve ekstraksiyon seçiciliğinin iyileştirilmesi ve ayrıca çevre dostu, düşük enerji ve maliyet gereksinimli yeşil bir geri kazanım sürecinin geliştirilmesi için hala yapılacak pek çok iş bulunduğu tespit edilmiştir.

Liu ve Naidu (2014), kırmızı çamurun yüksek alkalinitesi ve yer üstü ve yer altı sularına potansiyel etkileri nedeniyle uygun şekilde yönetilmediği takdirde yerel çevre için ciddi riskler oluşturabileceğinden bahsetmişlerdir. Çalışmada kırmızı çamurun bir atık olmaktan çıkıp değerli maddelerin ekonomik bir kaynağa dönüşmesi için öncelikle demir sonra da diğer değerli elementlerin geri kazanımında kullanılan yeni ve güncel teknikler anlatılmıştır. Bu prosesler değerlendirildiğinde, tekli proses metotları yerine entegre metotlar kullanarak kırmızı çamurdan ek değerler elde edilebildiği görülmüştür. Skandiyum ve uranyum geri kazanımı için amfolit reçinelerin; vanadyum, zirkonyum ve galyum geri kazanımı için aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon prosesi içeren çalışmalardan örnekler bulunmaktadır. Değerlendirilen çalışmalar arasında vanadyum, lantan ve seryum için %99,9, skandiyum için %99 geri kazanımın sağlandığı örnekler yer almaktadır.

Avdibegović ve diğ. (2018)'nin yaptıkları çalışmada, sülfürik asit ortamında zenginleştirilmiş kırmızı çamurdan demir (III) çökeltmesi sonrasında NTE'ler efektif bir şekilde geri kazanılmışlardır ve çalışmada sülfürik asit ile liç edilen kırmızı çamurun ön çöktürme prosesine tabi tutulması ile Sc(III) ve diğer NTE'lerin saflaştırılmış fraksiyonlarının elde edilme verimliliği artırılmıştır.

Abdulvaliyev ve diğ. (2015), kırmızı çamurun otoklav liçi ile demirli hidrogarnet ürününe dönüştürülmesini ve değerli bileşenlerin (Na_2O , Al_2O_3 , Ga ve V_2O_5 gibi) ekstraksiyonu araştırılmışlardır. Bunun için, liç çözeltisi için çöktürme ve iki aşamalı karbonizasyon prosesine dayalı etkili bir arıtma şeması geliştirilmiştir. Bu sayede liç aşamasında geri dönüşüm, Ga (%0,32) ve V_2O_5 (%3,7) açısından zengin bir konsantrenin (%30 Al_2O_3) geri kazanılması için uygun alkali çözeltilerin üretilmesi sağlanmıştır. Bu çalışma göstermektedir ki Bayer-hidrogarnet prosesi kırmızı çamurun işlenmesi için uygun bir prosestir.

Borra ve diğ. (2015), kırmızı çamurun Bayer prosesi ile alüminyum üretiminin depolanması zor ve çevresel sorunlar içeren bir atık ürünü olduğundan bahsetmektedirler. Bu atık ürünün çimento ve seramik üretim prosesleri dışında fazla kullanım alanı bulunmadığı, ancak bazı kırmızı çamur türlerinin NTE açısından zengin olduğu vurgulanmaktadır. Bu çalışma kapsamında özellikle skandiyum kazanımı üzerinde durulmuş ve zenginleştirme deneyleri Yunan kırmızı çamuru ile değişik konsantrasyonlardaki değişik asitler kullanılarak, değişik katı-sıvı oranlarında, değişik zenginleştirme sürelerinde ve değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. HCl ile gerçekleştirilen liç çalışmalarında diğer asitlere göre daha yüksek verim elde edilmiştir ve maksimum NTE geri kazanım miktarı %80 olarak bulunmuştur.

Deady ve diğ. (2016), NTE'leri 'kritik metaller' olarak adlandırmakta ve boksitten alümina üreten Bayer işleminin atık ürünü olan kırmızı çamurun, potansiyel bir ikincil NTE kaynağı olduğunu vurgulamaktadırlar. Bayer prosesinden geçen boksit sonucu oluşan atık üründe (kırmızı çamurda) NTE oranının yoğunlaştığı belirtilmektedir. Bu çalışmada ayrıca milyonlarca ton kırmızı çamurun şu anda Avrupa çapında depolama tesislerinde stoklandığı ve potansiyel bir NTE kaynağı olduğu söylenmektedir. Biri Yunanistan'da ve diğeri Türkiye'de olmak üzere iki örnek çalışma sahasından elde edilen kırmızı çamurun, ağır NTE'den ziyade hafif bir zenginleşmeyle birlikte ortalama ~1000

ppm toplam NTE içerdiği bulunmuştur. Her ne kadar bu, tipik birincil NTE yataklarıyla karşılaştırıldığında nispeten düşük dereceli olsa da, mevcut büyük hacimler, atıkların yeniden işlenmesinin maliyet faydaları ve içerdiği radyoaktif oranın düşük olması nedeniyle ilgi çekicidir. Bu çalışma, yalnızca iki örnek çalışma alanında kırmızı çamurda yaklaşık 12.000 ton NTE'nin mevcut olduğunu ve bir bütün olarak Avrupa'da çok daha büyük kaynakların mevcut olduğunu göstermektedir.

Vind ve diğ. (2018), boksit kalıntısı olan kırmızı çamurdan NTE'lerin geri kazanım teknolojilerinin geliştirilmesi amacıyla boksitte bulunan NTE'leri minerolojik olarak değerlendirmişler. Deneysel çalışmalar dalgaboyu dispersif spektroskopi ve transmisyon elektron mikroskopunun yanı sıra enerji dağılımlı elektron probu mikroanalizi ile gerçekleştirilmiştir. NTE'ler boksit kalıntısında ayrı mineral olarak bulunmuştur, Boksit kalıntısında en çok NTE taşıyan fazlar, aralarında katı bir çözelti oluşturan HNTE ferrotitanatlarıdır. Kırmızı çamurda HNTE ile birlikte ANTE de bulunmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki Bayer prosesinin boksitte başlangıçta bulunan NTE minerolojisi üzerinde etkisi vardır ve boksit ile birlikte boksit kalıntısı olarak adlandırılan kırmızı çamur potansiyel olarak iyi birer NTE kaynaklarıdır.

2.1.2. Nadir toprak elementleri ile ilgili derleme çalışmaları

Page ve diğ. (2017), karışık sülfonik/fosforik (SP), aminofosforik (AP) ya da iminodiasetik (IDA) fonksiyonel gruplara sahip iyon değiştirici reçinelerin NTE'lere karşı adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlar. Bu çalışmada kullanılan reçineler ticari reçine olup Purolite tarafından temin edilmiştir. Ayırma için üzerinden çalışılan elementler ise La, Sm, Ho, Th, Al, Fe'dir. Reçinelerin La, Sm ve Ho'un yaygın impürite metalleri olan Al, Fe ve Th karşısında seçiciliği sülfürik asit ortamında değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; tüm reçineler Fe ve Th karşısında ve NTE ve Al karşısında benzer seçicilik göstermiş olup Fe ve Th fazladır. IDA reçinesi, SP ve AP reçinelerine göre daha yüksek performans göstermiştir ve La için %99'dan fazla geri kazanım sağlanmıştır. Ayrıca denge ve kinetik adsorpsiyon izotermi tüm reçineler için modellenmiştir ve şelatlayıcı reçinelerin SA reçinelere göre La adsorpsiyonu için daha düşük kapasite ve daha yavaş kinetik gösterdiği tespit edilmiştir.

Li'nin (2019) derleme makalesinde; ekstraksiyon kimyası (termodinamik ve kinetik), ayırma prosesi ve endüstriyel uygulama, ekstraktantların kaybı/bozunması vb. dahil olmak üzere, NTE'lerin asit fosforlu ekstraktanlarla ayırmanın geliştirme süreci gözden geçirilmektedir. Çalışmada P507, P507-ROH ve naftenik asit (NA) kullanılarak geliştirilen NTE ayırma işlemlerinin Çin'de yaygın olarak uygulandığı ve bu proseslerin her bir NTE için %99,99 ya da daha büyük saflıkta endüstriyel üretime imkan sağladığı anlatılmaktadır.

Hofmann ve diğ. (2018)'nin çalışmalarında “Malzeme kritikliğinin değerlendirilmesi çoğunlukla risk değerlendirme teorilerinin yapısını esas alan tahminlere dayanır; ancak değer zincirinin her seviyesindeki (araştırmacılar, mühendisler, tasarımcılar ve diğer gruplar tarafından toplanan) verilerin birleşimi, bölgesel ve ulusal ekonomiler için önemli pazar avantajları sağlayabilir.” denmektedir ve konuyla ilgili gelecekteki araştırmalar için malzeme bilimcileri topluluğunda kritiklik konusundaki farkındalığın nasıl daha iyi uygulanabileceğine ve konunun devam eden gelişmelerin derinliğine daha az aşına olan bilim adamları için de erişilebilir olmasını sağlayacak şekilde nasıl ele alınacağına ilişkin stratejiler ele alınmaktadır.

Öztürk ve diğ. (2019), Türkiye'nin NTE yatakları ve cevherleşmesi üzerine çalışmışlar. Çalışmaya göre yataklarına, jeolojik ortamlarına ve kökenlerine göre Türkiye'nin NTE yatakları dört kısma ayrılmakta ve çalışmada bu bölgeler detaylı olarak anlatılmaktadır. Araştırma sonucunda, nadir toprak elementlerinin çıkarılması ve işlenmesi konusunda çevresel ve sağlık konuları dikkate alındığında, bu yatlardan iyon adsorpsiyon tipi yatakların kullanılmasının en iyi sonuçları vereceği belirtilmektedir.

Özcan (2021), NTE'lerin öneminden ve NTE'lere olan ihtiyacın giderek artacağından bahsederken çalışma kapsamında NTE'lerin geri kazanım proseslerine değinmektedir. Çalışma kapsamında değerlendirilen prosesler; yeşil kimya, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyonu, ardışık ekstraksiyon ve zenginleştirme, adsorpsiyon tekniği yoluyla NTE'nin geri kazanımıdır. Çalışma içerisinde değerlendirilen metotlardan biri olan adsorpsiyon ile La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} ve Y^{3+} iyonları için sırasıyla %96,7, %99,3, %96,5 ve %87 gibi yüksek oranlarda geri kazanımın sağlandığı örnekler de yer almaktadır.

2.1.3. Adsorpsiyon ile ilgili derleme çalışmalar

Anastopoulos ve diğ. (2016), NTE geri kazanımı için çöktürme, filtrasyon, solvent ekstraksiyonu gibi pek çok metot olduğundan ancak bu metotlar içerisinde basitliği, yüksek verimi ve düşük maliyeti nedenleriyle adsorpsiyonun öne çıktığını vurgulanmaktadır. Bu makale kapsamında, 2013 yılı sonrası farklı düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden NTE'lerin kazanımına ilişkin makaleler derlenmektedir. Bu amaçla, en iyi uygulanan model (izoterm, kinetik), adsorpsiyon sürecini etkileyen termodinamik çalışmalar ve diğer faktörler (çözelti etkisi, pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorbanın dozu gibi) değerlendirilmiştir. Çalışmada değişiklik adsorbanlarla yapılan çalışmalardan örnekler verilirken La adsorpsiyonu için optimum ortam pH'ının 5-6 arasında olduğu çalışmalar yer almakta olup değerlendirilen çalışmaların çoğunda La adsorpsiyon reaksiyon kinetiği pseudo-ikinci derece modele uyum sağlarken, izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich ile uyumludur. La için termodinamik çalışmalarda ΔG° için -26 ile -12 kJ/mol; ΔH° için 6 ile 37 kJ/mol ve ΔS° için ise 0,04 ile 0,19 kJ/mol.K arasında değişen sonuçlar verilmektedir (Anastopoulos ve diğ., 2016).

Liu ve Chen (2021), derleme makalelerinde hem sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem de katı-sıvı ayrımı dahil olmak üzere son 10 yılda ANTE'lerin ayrılması ve saflaştırılması için ileri teknolojiler hakkında ayrıntılı bir özet sunmaktadır. Çalışma; kaynaklar, dağıtım ve liç gibi önemli bilimsel konuların yanı sıra ekstraksiyon arka planı, ekstraksiyon teorisi, ekstraksiyon teknolojisi, ayırma verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi konularının derinine inmektedir. Çalışmada bazı basit ve ticari olarak uygulanabilir yöntemler kullanarak ANTE'leri verimli bir şekilde ayırma ve geri kazanmanın önemi vurgulanmıştır. Çalışmada adsorpsiyon prosesleri ve adsorbanlar da değerlendirilmiş olup Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 gibi makro gözenekli polimerik reçinelerin düzgün gözenek boyutu dağılımına, yüksek yüzey alanına, yüksek mekanik mukavemete ve proses sırasında düşük şişme oranına sahip olmaları nedeni ile yüksek oranda adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirtilmiştir.

Jordens ve diğ. (2013), nadir toprak mineral zenginleştirme için kullanılan ayırma tekniklerini incelemişler. Çalışmada ticari ölçekli olarak çıkarılan tek NTE içeren minerallerin bastnazit, monazit ve ksenotim olduğu belirtilmekte olup yerçekimi ile

ayırma, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, köpüklü yüzdürme gibi metotlara yer verilmektedir.

Iftekhar ve diğ. (2018), farklı endüstriyel süreçlerdeki önemi nedeni ile lantanın (La) uzaklaştırılması ve geri kazanılması üzerinde durmuşlardır. Bu kapsamda, biyosorbentler, ticari ve hibrit malzemeler, nanopartiküller, nanokompozitler vb. gibi çeşitli adsorbanların La'nın uzaklaştırılması ve geri kazanılması açısından özetlenmiştir. pH, dozaj, temas süresi, sıcaklık, bir arada bulunan iyonlar, adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen verilerin istatistiksel analizi, yazarların %60 ve %70'inin sırasıyla optimum pH'ın 4-6 ve dozun 1-2 g/L olarak raporladığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca gerçekleştirilen kapsamlı literatür araştırmasına dayanarak, karboksil, hidroksil ve amin grupları içeren adsorban materyallerin (özellikle hibrit nanokompozitlerin), diğer adsorbanlara (örn., biyosorbentler ve manyetik adsorbanlar) kıyasla daha geniş bir pH aralığında ve daha yüksek bir verimle La giderimi sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, çoğu durumda denge ve kinetik Langmuir ve pseudo ikinci derece model ile uyumlu ve adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür.

2.1.4. Adsorpsiyon prosesi ile ilgili araştırma çalışmaları

Zhao ve diğ. (2016), Ga(III) ve V(V)'nin bir amidoksim reçinesi (LSC700) üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. İncelenen parametreler; temas süresi, ilk metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık etkileridir. Reçinenin Ga(III) ve V(V) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29,24 ve 22,60 mg/g olarak bulunmuş olup adsorpsiyon kinetiği Lagergren ikinci dereceden denklem ile uyumludur ve deneysel veriye Langmuir izoterm modeli uymaktadır. Termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° dahil olmak üzere hesaplanmıştır ve standart adsorpsiyon ısıları, ΔH° endotermik bulunmuş ve entropi değişim değerleri, ΔS° adsorpsiyon için pozitif olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Bayer liköründen galyum ve vanadyumun ayrılması ve geri kazanılması için reçine kullanımı önerilmiştir.

Xiong ve diğ. (2006), imino-diasetik asit reçinesi ile iterbiyumun adsorpsiyon yöntemi ile geri kazanımı üzerine çalışmış ve sorpsiyum prosesinin Freundlich izotermine

uyduğu, optimum pH değerinin 5,13 olduğu ve 298 °K’de adsorpsiyon kapasitesinin 187 mg/g reçine olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Zhang ve diğ. (2020), kırmızı çamurun skandiyum ekstraksiyonu için önemli bir kaynak olduğunu belirtmiş ve Fe(III) ve Sc(III) benzer fizikokimyasal özellikler gösterdiklerinden skandiyumun ayrılmasının zorluklarından bahsederek D201 reçinesi kullanılarak yeni seçici bir metot geliştirmişlerdir. Çalışmada hem demir hem de skandiyum adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 147,06 ve 0,95 mg/g olarak bulunmuştur.

Faris ve Warton (1962), NTE’lerden İtiryum ve Skandiyum adsorpsiyonu için güçlü bazik anyonik reçineler (Dowex) kullanmışlardır. Değişik konsantrasyonlardaki nitrik asit çözeltilerinde yapılan çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon oranlarına 0,7 M ve 1,0 M çözeltilerde ulaşılmıştır. Skandiyumun adsorpsiyon oranının düşük olduğu; İtiryumun Lutesyum gibi davrandığı; terbiyumdan hafif olan NTE’lerin ise nispeten daha yüksek ayırma faktörlerine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Junior ve diğ. (2022), NTE’lere olan talebin artmasıyla, değişik kaynaklardan bu elementlerin elde edilmesi ile ilgili ayırma tekniklerinden bahsetmişlerdir. Bu metotlardan şelatlayıcı iyon değişim reçinelerinin öne çıkan bir metot olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada lantanyum ve seryumun laboratuvar ölçeğinde adsorpsiyon çalışmaları yapılarak termodinamik ve kinetik modelleri çalışılmıştır. M4195, TP207 ve XUS43605 olmak üzere 3 farklı fonksiyonel gruplu reçine ile çalışılmış ve M4195 ile %29 La, %19 Ce; TP207 ile %22 La, %12 Ce ve XUS43605 ile ise %28 La, %17 Ce geri kazanımı elde edilmiştir. Ayrıca, lantanyum ve seryumun adsorpsiyonlarının spontan ve endotermik olduğu saptanmıştır.

Smirnov ve Molchanova (1997), alümina üretiminden kaynaklanan kırmızı çamurdan amfolit reçineleri AFI-21 ve AFL22 kullanarak skandiyum ve uranyum ekstraksiyonu üzerine çalışmışlar. İncelenen parametreler; yükleme kapasitesi, kinetik ve elüsyondur. Kırmızı çamurun işlenmesi için iyon değiştirme teknolojisi, bir pilot tesis ölçeğinde geliştirilmiş ve test edilmiştir ve endüstriyel bir süreç geliştirme olasılıkları tartışılmıştır.

Ahmed ve diğ. (2019), nitrik asit ortamından itriyum ve stronsiyumun Dowex-S/S ve katyon değiştirici olarak sentezlenmiş zirkonyum titanyum fosfat üzerine adsorpsiyon davranışı incelemişler. Kesikli proses ile yapılan çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon kinetiği verileri pseudo-ikinci derece; termodinamik veriler, endotermik ve kendiliğinden bir sureci göstermiştir.

Cheremisina ve diğ. (2015), kompleks itriyum iyonlarının nitrat formundaki zayıf bazik anyonit D-403 zerine Trilon B ile adsorpsiyonunu pH 3'te asidik bir ortamda incelemişler. İyonik değişim sabiti, iyonik değişimin Gibbs serbest enerjisi, anyonitin kapasitesi ve EDTA iyonları absorpsiyon limiti hesaplanmıştır. İyon değiştirme kromatografisi kullanılarak seryum ve itriyum, D-403 anyonit üzerinde, kolon çıkışında %30'dan az olmayan bir saf itriyum fraksiyonu ile ayrılmıştır.

Yakovleva ve diğ. (2020), boyut dışlanımlı kromatografi yöntemiyle La ve Ce'nin ayrılması için Purolite C-160 iyon değişim reçinesinin kullanılması olasılığını araştırmışlar ve reçinenin tam doayunluktaki değişim kapasitesi değerlerini 35,82 kg La/m³ ve 38,37 kg Ce/m³ olarak tespit etmişlerdir.

Hajmohammadi ve diğ. (2022), Purolite C100Na reçinesi kullanılarak tek ve iki bileşenli Sc-Y zeltelerinden Sc adsorpsiyonu deneysel olarak çalışmış ve kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplamışlar. Güçlü bir asit polimeri olarak Purolite C 100, çeşitli katyonları adsorbe edebilen bir polimerdir. Bunun için Y/Sc oranı 5 olan sentetik bir çözelti ile çalışmalar yapılmış, bu çalışmalardan elde edilen veriler gerçek madencilik bakır liç solüsyonunda kullanılmış ve bu çözeltiden skandiyumun geri kazanımı sağlanmıştır. Deneysel alışmalar sonucunda prosesin Freundlich izoterm modeline ve 0,999'dan büyük korelasyon katsayısı ile pseudo-ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca $-\Delta H^0$ değerleri elde edilerek reaksiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiş ve entropi değerleri $-10 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Miller ve diğ. (2018), orijinal NTE çözeltisindeki anyonun, Ce nitrat ve Ce sülfat ile Dowex 50W X8 reçinesinin tersinir iyon değişimi üzerindeki etkisi araştırmışlar. Çalışma sonucunda, Dowex 50WX8'deki sülfonik asit bölgesinin (H⁺) NH₄ ile modifiye edilmesinin Ce nitrat ve Ce sülfat türlerinin adsorpsiyon kapasitesini ve alıkonna sürelerini etkilemediği tespit edilmiştir. Ayrıca; karşıt ve benzer iyonların Dowex

sülfonat aktif bölgelerine erişimi engelleyebileceği ve çözeltideki NTE katyonunun tipinin nitrat ya da sülfat olmasının iyon değiştirici reçinenin adsorpsiyon kapasitesine etki ettiği saptanmıştır.

Mu ve diğ. (2019), n-heptan ile seyreltilmiş Cyanex 92 kullanılarak sülfürik asit çözeltisinden Seryum (IV) (Ce(IV)) ve Fosfor (P) ekstraksiyonu ve ayrılması araştırılmışlar. Çalışmada sülfürik asit konsantrasyonu, ekstraktantın konsantrasyonu ve fosfor konsantrasyonunun ekstraksiyon prosesine etkisi araştırılmış; termodinamik ve kinetik parametreler belirlenmiştir.

Dave ve diğ. (2010), monoaza dibenzo18-crown-6 etheri modifiye Amberlite XAD-4 üzerine immobilize ederek yeni bir çeşit adsorban sentezlenmişler. Çalışmada sentetik çözelti içerisinde La(III), Nd(III) ve Sm(III) ön konsantrasyonu ve ayrılması için bu adsorban kullanılarak seçici bir katı faz ekstraksiyon prosedürü gerçekleştirilmiş ve ön konsantrasyon, geçiş kapasitesi, akış hızı gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır.

Fatah ve Elashry (2022), lantan iyonun Cyanex 921 iyon değiştiricisi ile emdirilmiş Amberlite XAD-4 adsorbanı ile adsorpsiyonunu araştırmışlar. Emdirilmiş reçinenin geniş yüzey alanı ve büyük gözenek boyutları lantan iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Adsorpsiyon prosesi için optimum pH değeri 0,5 bulunurken, %95,4 lantan geri kazanımı 2 M HCl ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu bulunmuş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C'de 54,25 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca lantan iyonları için emdirilmiş reçinenin gerçek numunelerde (monazitin asidik liç çözeltisi) yakalama ve bırakma prosesindeki verimliliği %94,13'e kadar çıkmaktadır.

Khawassek ve diğ. (2019), gerçek sulu çözeltilerden güçlü asit makro retiküler reçine Dowex 50X8 kullanarak nadir toprak adsorpsiyon prosesinin denge ve kinetik özellikleri üzerine deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. pH, temas süresi, sıcaklık, reçine/su oranı ve sulu ortamda NTE'lerin başlangıç konsantrasyonunu içeren adsorpsiyon parametreleri optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında nadir toprak elementlerinin reçine üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin, Langmuir'in teorik kapasitesiyle eşleşen 80 mg/g'ye ulaştığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, izoterm modelleri ve termodinamik verileri içeren fiziksel parametreler de belirlenmiş ve

adsorpsiyon işleminin hem pseudo-ikinci dereceden reaksiyon, Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu hem de matris difüzyon kontrolleri konseptini doğruladığı bulunmuştur. Nadir toprak içeriği için başarılı bir ön-zenginleştirme işlemi, yaklaşık 42,33'lük bir zenginleştirme faktörü ile gerçekleştirilmiş ve oksalik asit kullanılarak klorür eluat çözeltilerinden önemli miktarda nadir toprak keki çökeltilmiştir.

Aysan ve diğ. (2016), metilen mavisi boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için zeolitin yaygın türlerinden biri olan şabazit kullanmış ve adsorpsiyon prosesi ile deneysel çalışmalar yapmış; temas süresi, adsorban dozajı, pH, karıştırma hızı ve konsantrasyon gibi bazı parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkilerini incelemişler. Deneysel verileri değerlendirmek için Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modelleri kullanılmış ve deneysel veriler Langmuir izoterm modeline 0,95'lik bir korelasyon katsayısı ile iyi bir şekilde uymuştur ve adsorpsiyon kinetiği, pseudo-ikinci derece model ile uyumlu bulunmuştur.

Esmâ ve diğ. (2014), La adsorpsiyonu için 2 farklı ticari reçine kullanarak kesikli deneysel çalışmalar yapmış ve değişkenler konsantrasyon, pH, sıcaklık ve temas süresi olarak seçilmiştir. Ekstraksiyon kinetikleri oldukça hızlı gerçekleşmiş, 0,1 gr reçine ve 5 mL $0,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ La çözeltisi ile 30 dakika için dengeye ulaşılmıştır. Optimum pH değerleri, Lewatit TP 207 için 1,5-4,6 arasında iken; Lewatit TP 260 için 5,2 civarı olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon kapasiteleri Lewatit TP 207 ve Lewatit TP 260 için sırasıyla 114,7 ve 106,7 mg.g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri ise Lewatit TP 207 için Freundlich, Lewatit TP 260 için ise Langmuir izoterm modelleriyle uyumlu bulunmuştur. Termodinamik veriler ise her iki reçine için reaksiyonun ise endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Kılıç (2014), doğal ve çevre dostu malzemeler kullanarak tekstil atık sularından boyar madde giderimi için adsorpsiyon prosesi kullanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bunun için değişik oranlardaki kitosan ve zeolit kullanarak kompozit karışımlar hazırlanmıştır. Kompozit karışımlar için kitosan ve zeolit öncelikle asitli suda iyice karıştırılarak petri kaplarında kurutulmuş ve 10-20 µm kalınlığında kompozit filmler elde edilmiştir. Ayrıca bizim çalışmamızda olduğu gibi bu işlemi bir de çapraz bağlanmış film yapılarak da tekrarlanmıştır ve elde edilen kompozit filmlerin adsorpsiyon verimleri kıyaslanmıştır. Çalışma sonucunda, adsorpsiyonun pH 4'te, oda sıcaklığında, düşük kil

oranı ve yüksek çarpaz bağlanma ile kısa sürede en iyi sonuçları verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, reaksiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir.

2.2. Çalışmanın Amacı

NTE geri kazanımı ile ilgili pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada, diğer metotlara göre pek çok avantajı bulunan adsorpsiyon metodu kullanılarak kırmızı çamur ve boksitten asit liçi yöntemi ile ve sülfasyon ve kavurmayı takiben su liçi yöntemleri ile zenginleştirilen gerçek sulu çözeltilerden NTE'lerin geri kazanımı amaçlanmıştır. Bu amaçla; deneysel çalışmalarda adsorban olarak ticari reçinelerin yanı sıra doğal malzemeler ve doğal malzemelerle hazırlanan mikrokapsüller de kullanılarak, hem sulu çözeltilerin elde edilme metotlarının adsorpsiyon prosesine uygunluğu hem de adsorban performanslarının kıyaslamaları yapılarak optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Prosese en uygun zenginleştirme metodu ve en iyi adsorpsiyon veriminin elde edildiği adsorbanların belirlenmesini takiben –başlangıç numunesi miktar tayini sonuçları, kullanım alanlarının genişliği ve ekonomik nedenler göz önünde bulundurularak seçilen 3 adet NTE için– adsorpsiyon prosesine etki eden pH, sıcaklık, adsorban miktarı, temas süresi ve konsantrasyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen verilerle, adsorpsiyon prosesi kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izotermi üzerine hesaplamalar yapılarak modelleme çalışmaları gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada başlangıç numunesi olarak boksit ve kırmızı çamurdan çeşitli liç yöntemleri ile zenginleştirme çalışmaları sonucu elde edilen sulu çözeltiler kullanılmıştır. Adsorban olarak ticari iyon değiştirici reçineler, doğal malzemeler ve doğal malzemelerden elde edilen mikrokapsüller kullanılmıştır. Mikrokapsülasyon prosesi ve diğer deneysel çalışmalar için ise bazı kimyasallar maddeler kullanılmıştır.

3.1.1. Reçineler

Çalışmalarda kullanılan ticari reçineler, deneysel çalışmaların hangi adımlarında kullanıldıkları ve üretici firma bilgileri Çizelge 3.1’de, ticari reçinelerin özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ticari reçinelerin üretici bilgileri ve kullanıldığı deneysel adımlar

Reçine Adı	Üretici Firma	Hangi Adımda Kullanıldığı
Lewatit MonoPlus SP 112	LANXESS AG	Ön Denemeler & Parametre Çalışmaları
Lewatit TP 260	LANXESS AG	Ön Denemeler & Parametre Çalışmaları
Amberlite XAD4	DOW CHEMICAL COMPANY	Ön Denemeler
Dowex 50WX8	DOW CHEMICAL COMPANY	Ön Denemeler
Amberjet 1200 H	ROHM&HAAS CO.	İleri denemeler
Purolite C 160	PUROLITE LTD.	İleri denemeler & Parametre Çalışmaları
Amberlite IRN 77	ROHM&HAAS CO.	İleri denemeler
Lewatit S100	LANXESS AG	İleri denemeler
Dowex HCR W2	DOW CHEMICAL COMPANY	İleri denemeler

Çizelge 3.2. Ticari reçinelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Reçine Adı	Matriks	Fonksiyonel Grup	İyonik Hali	Fiziksel Şekli	Toplam Değişim Kapasitesi
Lewatit MonoPlus SP 112	Makrogözenekli polistiren çapraz bağlı	Sülfonik Asit	Na ⁺	Bej-gri, opak küresel boncuklar	1,7 eq/L
Lewatit TP 260	Aminometil fosfonik asit	Sülfonik Asit	Na ⁺	Bej, opak küresel boncuklar	2,3 eq/L
Amberlite XAD4	Stiren divinil benzen	Polimer	-	Beyaz yarı saydam boncuklar	-
Dowex 50WX8	Stiren divinil benzen	Sülfonik Asit	Na ⁺	Küresel boncuklar	1,1 eq/L
Amberjet 1200 H	Stiren divinil benzen	Sülfonik Asit	H ⁺	Bej-gri, opak küresel boncuklar	≥1,7 eq/L
Purolite C 160	Makrogözenekli poliakrilik divinilbenzenle çapraz bağlı	Sülfonik Asit	Na ⁺	Küresel boncuklar	2,3 eq/L
Amberlite IRN 77	Stiren divinil benzen (Jel)	Sülfonik Asit	H ⁺	Amber, yarı saydam, küresel boncuklar	1,9 eq/L
Lewatit S100	polistiren çapraz bağlı	Sülfonik Asit	H ⁺	Jel tipi küresel boncuklar	≥1,8 eq/L
Dowex HCR W2	Stiren divinil benzen jel	Sülfonik Asit	H ⁺	Küresel boncuklar	≥1,8 eq/L

Ön denemeler ve ikinci denemelerde % adsorpsiyon değerlerine bakıldığında uygun bulunan reçinelerin özellikleri şu şekildedir:

Lewatit MonoPlus SP 112, stiren-divinilbenzen kopolimer bazlı tekdüze boyutlu (monodispers) taneciklere sahip, sülfonik asit fonksiyonel grubuna sahip güçlü asidik, makro gözenekli bir katyon değiştirici reçinedir.

Lewatit TP 260 şelatlayıcı amino metil fosfonik asit gruplarına sahip zayıf asidik, makro gözenekli katyon değiştirici bir reçinedir ve heterodispers tane boyutu dağılımına sahiptir.

Purolite C160 ise, polistiren-divinilbenzen çapraz bağlı, sülfonik asit fonksiyonel grubuna sahip, güçlü asidik, makro gözenekli bir katyon değiştirici reçinedir.

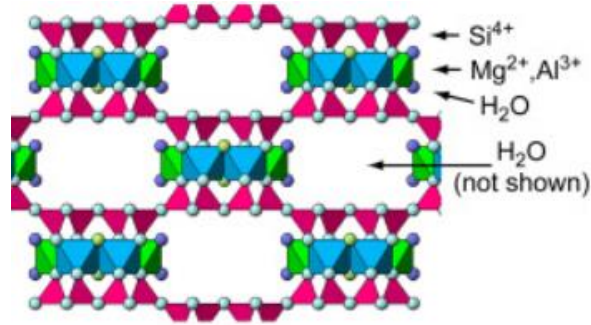
3.1.2. Doğal malzemeler

Çalışmalarda Çizelge 3.3’de verilen ve iyon değiştirici özelliği bulunan doğal malzemeler ile adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır:

Çizelge 3.3. Çalışmalarda kullanılan doğal malzemeler

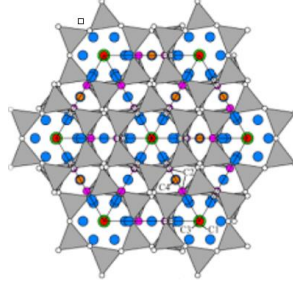
Doğal Malzeme Adı
Paligorskit
Montmorillonit-1 (yeşil)
Montmorillonit -2 (pembe)
Zeolit (Şabazit)

Paligorskit, mikro lifli bir morfoloji, düşük yüzey yükü, yüksek alüminyum ve magnezyum içeriği ve yüksek spesifik yüzey alanı ile karakterize edilen fillosilikat grubuna dahil bir kil mineralidir (Şekil 3.1). Kimyasal formülü $(Mg,Al)_2 Si_4O_{10}(OH).4H_2O$ ’dır. Paligorskitin lifli yapısı onun adsorban olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. Ayrıca büyük spesifik yüzey alanı ve yüksek katyon değişim kapasitesi de bu özelliğini güçlendirmektedir (Neaman ve Singer, 2011; Karakaya ve Karakaya, 2011).



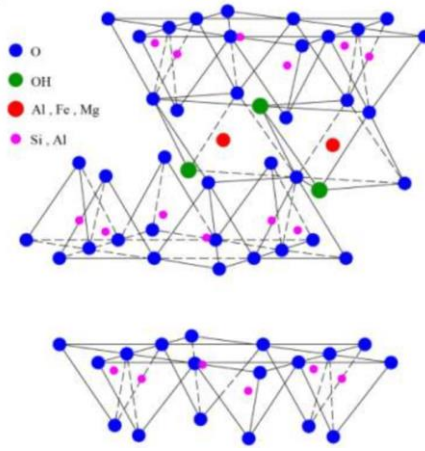
Şekil 3.1. Paligorskitin yapısı (Schulze, 2002)

Şabazit, zeolit grubunun tektosilikat minerali olan en gözenekli doğal zeolitlerden biri olup yüksek yüzey alanına sahiptir (Şekil 3.2). Şabazit küçük gözenekli bir zeolit olup fizikokimyasal özellikleri nedeni ile katyonik iyon değiştirici olarak kullanılabilir (Aysan ve diğ., 2016).



Şekil 3.2. Şabazitin yapısı (Anonymous 5, 2023).

Montmorillonit kili, smektit kil grubunun bir üyesidir ve tabakaları arasına ve yüzeyine dışarıdan gelen molekülleri bağlayabilen yani katyon değiştirme kapasitesi yüksek olan bir kildir (Şekil 3.3). Kil yapısının anlaşılması ile birlikte montmorillonit pek çok madde ve ürün için katalizör, gıda katkısı, antibakteriyel fonksiyon, polimer, adsorban gibi pek çok alanda performans geliştirici olarak kullanılmakta olup son yıllarda uygulama alanı açısından önemli ölçüde gelişim göstermektedir (Faheem, 2018; Karakaya ve Karakaya, 2011).



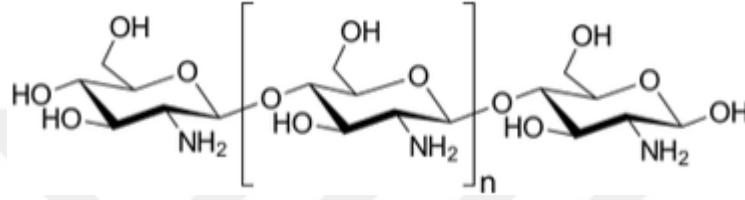
Şekil 3.3. Montmorillonitin yapısı (Firoozi ve Baghini, 2016)

3.1.3. Mikrokapsüller

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu doğal malzemelerin adsorpsiyon performanslarını artırmak için ileri çalışmalar yapılması gereği ortaya çıkmıştır. Bu sebeple, paligorskit ve şabazitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla, bir diğer

çok etkili, toksik olmayan ve biyoaktif bir adsorban olan kitosan ile mikrokapsüller hazırlanarak adsorban olarak kullanılmıştır.

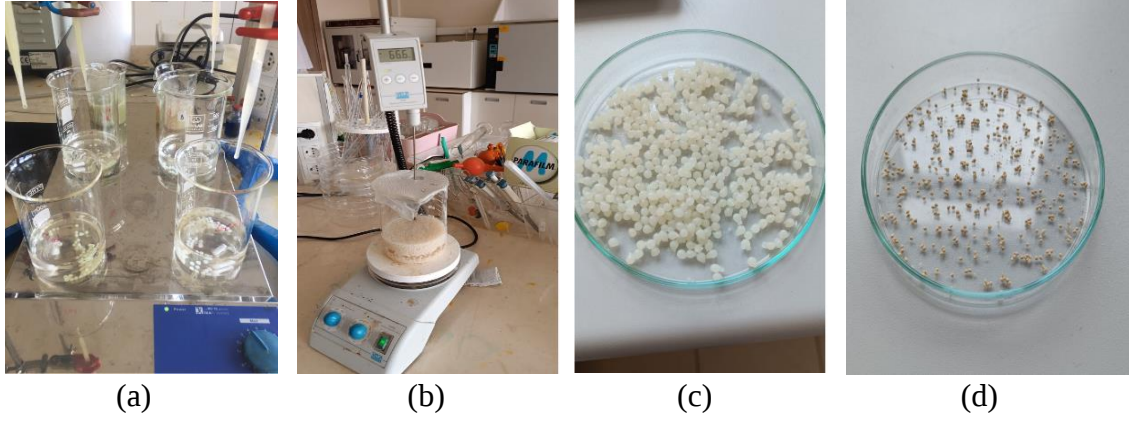
Kitosan, rastgele dağıtılmış β -(1 $\rightarrow$ 4)-bağlı D-glukozamin (deasetillenmiş ünite) ve N-asetil-D-glukozaminden (asetillenmiş ünite) oluşan doğrusal bir polisakarittir (Şekil 3.4). Karides ve diğer kabukluların kitin kabuklarının sodyum hidroksit gibi alkalin bir maddeyle işlenmesiyle elde edilir. Kitosan çok etkili bir adsorban olduğundan farklı kirliliklerin gideriminde (boya, ağır metal, organik kirlilikler gibi) tercih edilmektedir.



Şekil 3.4. Kitosanın yapısı

3.1.3.1. Mikrokapsül hazırlama

Mikrokapsül hazırlanması için öncelikle 150 ml %2'lik (v/v) asetik asit çözeltisi hazırlandı. 3 gr kitosan, asetik asit çözeltisi içinde çözüldü. Manyetik karıştırıcıda gece boyunca karıştırıldı. Daha sonra 1,5 gr doğal malzeme (Paligorskit/Şabazit) konularak 3 saat karıştırıldı. Hazırlanan koagülasyon çözeltisine (100 ml su, 150 ml metanol, 30 gr NaOH) karışım bir düzenek ile damlatılarak yavaş yavaş eklendi ve boncuk yapıdaki mikrokapsüller elde edildi (Şekil 3.5)(a). Mikrokapsüller koagülasyon çözeltisinde gece boyunca inkübe edildi ve pH'ı nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Daha kararlı mikrokapsül yapısı elde etmek amacıyla çapraz bağlama işlemi için 0,9 ml glutaraldehit ve 90 ml metanol karıştırılarak bir çözelti hazırlandı ve mikrokapsüller bu çözelti içerisinde 70 °C'de 3 saat karıştırıldı (b). Elde edilen mikrokapsüller önce etanol ile sonra saf su ile yıkandı ve oda ortamında kurumaya bırakıldı (c). Kuruyan mikrokapsüller "Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül" ve "Şabazit-Kitosan Mikrokapsül" olarak adlandırıldı ve adsorban olarak kullanıldı (d) (Çiftçi ve diğ., 2020; Sargın ve diğ., 2015; Sargın ve Arslan, 2015).



Şekil 3.5. Mikro kapsül Hazırlama Adımları

3.1.4. Kullanılan başlangıç numuneleri

Bu çalışmada, boksit numuneleri boksit oluşumlarının yoğun olarak gözlendiği Eti Alüminyum A.Ş. tarafından işletilen boksit yataklarından (Seydişehir, Konya), kırmızı çamur numuneleri ise alüminyum üretimi sırasında oluşan ve fabrika sahasında oluşturulan yapay göletlerden proje ekibi tarafından alınmıştır.

Proje ekibi tarafından mineralojik ve kimyasal analizi yapılan numunelerden kritik element içeriği yüksek olanlar tespit edilerek nadir toprak elementleri (NTE) ve Ga, Y, Sc gibi kritik elementlerin geri kazanımı için hidrometalurjik ve pirometalurjik temelli iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu çalışmalar projenin bu doktora tezi kapsamını içeren iş paketinden bir önceki iş paketinde görev alan proje araştırmacıları tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntemlerden birincisi olan mineral asitlerle doğrudan liç yöntemi ile üç farklı numune grubu dört farklı asitle (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve HF) doğrudan liç edilerek içerdiği kritik elementlerin en yüksek verimle çözeltiye geçirilmesi incelenmiştir. Deneyler sonunda her bir asit grubu için kritik elementlerin geri kazanımında farklı bir optimum koşul ortaya çıkarılmış ve optimum şart için doğrulama deneyleri gerçekleştirilerek sonuçlar belirlenmiştir. Farklı asitlerin kullanımı sonucu kritik elementler %70-95 oranında çözeltiye geçirilmiş olup sırasıyla nitrik asitle muamele edilen (RMN), hidroklorik asitle muamele edilen (RMH), hidroflorik asitle muamele edilen (RMHF) ve sülfürik asitle muamele edilen (RMS) bu çözeltiler tez çalışmasının başlangıç çözeltilerini oluşturmuştur.

Sülfasyon – kavurma – su liçi aşamalarından oluşan ikinci yöntem ise kırmızı çamur ve boksit numunelerinden kritik elementlerin geri kazanımı için piro/hidrometalurjik temelli olarak uygulanmıştır. Numune öncelikle sülfürik asit ile 120°C’de 12 saatlik sülfasyona tabi tutulmuş, sonrasında ise yüksek sıcaklıkta (700 °C’de) kavurma işlemini takiben oda sıcaklığında su liçi yapılmıştır. Bu yöntem ile kritik elementlerin çoğu %68-99 arasında çözeltiye geçirilmiştir. Geri kazanım oranları yüksek numunelerin yaklaşık bir litre olacak şekilde stok liç çözeltileri hazırlanmış ve bu tez kapsamındaki Çizelge 3.4’te detayları verilen adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Çalışmalarda kullanılan başlangıç numuneleri ve hangi adımda kullanıldıkları

Kullanılan Zenginleştirilmiş Numune Kodu	Kullanılan Zenginleştirilmiş Numune Açıklaması	Hangi Adımda Kullanıldığı
RMN-10	Kırmızı Çamurdan Nitrik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Ön Denemeler
RMS-10	Kırmızı Çamurdan Sülfürik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Ön Denemeler
RMH-10	Kırmızı Çamurdan Hidroklorik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Ön Denemeler
RMWL-6	Kırmızı Çamurdan Sülfasyon-Kavurma-Su Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Ön Denemeler
RMHF-4	Kırmızı Çamurdan Hidroflorik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Ön Denemeler
RMS-OPT	Kırmızı Çamurdan Sülfürik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	İleri Denemeler
RMN-OPT	Kırmızı Çamurdan Nitrik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	İleri Denemeler
RMH-OPT	Kırmızı Çamurdan Hidroklorik Asit Liçi ile Zenginleştirilen Numune	İleri Denemeler
RMWL-ST	Kırmızı Çamurdan Sülfasyon-Kavurma-Su Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Parametre Çalışmaları - 1
DKWL-12	Boksitten Sülfasyon-Kavurma-Su Liçi ile Zenginleştirilen Numune	Parametre Çalışmaları - 2

3.1.5. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalarda NaOH, HCl, CH₃COOH, CH₃OH, C₅H₈O₂, C₂H₆O ve kitosan kimyasalları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Çözelti hazırlamalarda ve seyreltmelerde ultra saf su kullanılmıştır.

3.2. Adsorpsiyon Deneysel Çalışmaları ve Kullanılan Ekipmanlar

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve Jeoloji Mühendisliği'ne ait cihazlar doktora etz çalışması boyunca kullanılmış olup, cihaz özellikleri ve kullanım yerleri Çizelge 3.5'te; cihazlara ait fotoğraflar ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Çalışmalarda kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz	Cihaz Özellikleri	Kullanım Yeri
Hassas Terazı	SARTORIUS, CP224S AND, GR 200	Numune Hazırlama
pH metre	CRISON, GLP22 serisi	Başlangıç numunesi pH ölçümleri
Ultra saf su cihazı	ULTRAPURE (TYPE 1) WATER serisi, DIRECT-Q 3 UV	Numune Hazırlama Çözelti hazırlama
Çoklu manyetik karıştırıcı	IKA VERKE, RO 15	Mikrokapsül hazırlama
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Velp Scientifica, VTF Digital Termoregulator Velp Scientifica, AREX Heating Magnetic Stirrer	Mikrokapsül hazırlama
Isıticılı çalkalayıcı	GFL, 3033	Adsorpsiyon çalışmaları
Mikropipetler	1 mL, 5 mL, 10 mL hacimli Isolab marka	Numune hazırlama
BET Yüzey Alanı Cihazı	MICROMERITICS GEMINI VII 2390 Surface Area And Porosity	Yüzey Alanı Analizi

3.3. ICP MS ile NTE Ölçümü

Zenginleştirilmiş numunelere ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen numunelere İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı kullanılarak miktar tayini analizi yapılmıştır. Miktar tayini analizleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİTAM) Agilent Technologies marka 7900 ICP-MS/ASX 500 model cihaz ile yapılmıştır. Nadir Toprak Elementleri için kullanılan standartlar ISO 9001, ISO 17034 ve ISO/IEC 17025 tarafından akredite edilmiş CPA Chemicals'a aittir.

3.4. BET ile Yüzey Alanı Ölçümü

Hazırlanan mikrokapsüllerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla Micromeritics Gemini VII 2390 Surface Area And Porosity Cihazı ile Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Peloid Laboratuvarı'nda analiz yapılmıştır. Numunelerin sabit ağırlığa ulaşması için 60 °C'da 10^{-2} Torr vakumda bir saat, 150 °C'da 10^{-2} Torr vakumda iki saat degazda bekletilmiştir. Yüzey alanı değerleri, 0,06-0,30 P/Po aralığı kullanılarak BET denklemi (Brunauer ve diğ., 1938) kullanılarak belirlenmiştir.

3.5. FTIR ile Karakterizasyon Çalışmaları

Mikrokapsülleri oluşturan malzemeler, mikrokapsüller ve reçinelerin moleküler ölçekte malzemelerin kimyasal bileşimi, bağlanma özellikleri ve atomik yapıları hakkında bilgi edinmek için Konya Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar (MERLAB)'da, Thermo Scientific™ Nicolet™ iS20 FTIR Spectrometer marka ve model Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi cihazı ile analizler yapılmıştır. Analizler oda sıcaklığı ortamında gerçekleştirilmiş ve ATR prop kullanılarak toz numune ile çalışılmış, IR ışın ile ölçüm yapılmıştır. Ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında olup ölçüm sonuçları, sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.6. SEM ile Karakterizasyon Çalışmaları

Mikrokapsüller ve reçinelerin hem adsorpsiyon öncesi hem de adsorpsiyon sonrası NTE tutunmuş hallerinde SEM Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) Zeiss marka EVO LS10 model cihaz ile SEM ve EDX analizi yapılarak SEM görüntüleri ve EDX sonuçları, sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. Numunelere analiz öncesi altın kaplama işlemi yapılmış olup EHT: 20,0 kV, WD: 11,0 mm, Probe: 50 pA parametreleri ile analizler gerçekleştirilmiştir.

3.7. NTE Geri Kazanımı için Gerçekleştirilen Ön Deneme Çalışmaları

Kırmızı çamurdan farklı metotlarla zenginleştirilen numuneler ile NTE geri kazanımı amacıyla kesikli adsorpsiyon deneyleri Çizelge 3.6’da belirtilen aşamalarla ve Çizelge 3.7’de verilen adsorpsiyon parametreleri ile gerçekleştirildi.

Deneyssel prosedürde kesikli deneyler gerçekleştirilmiş olup cam şişelere 0,1 gr adsorban ve 10 mL numune eklenerek ağzıları kapatıldı, ısıtıcılı çalkalayıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Adsorpsiyon reaksiyonu tamamlandığında, numuneler Whatman marka 0,90 mikron süzgeç kağıdı ile süzülüp toplandı ve analiz edildi. Elde edilen numunelerde başlangıç ve adsorpsiyon sonrası sulu çözeltideki toplam element miktarını ölçmek için kullanılan çok hassas bir elemental analiz tekniği olan ICP-MS ile analizler gerçekleştirildi. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan reçine ise kurutularak saklandı.

Ön denemelerde 4 farklı ticari reçine ve asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen numunelerle denemeler yapılırken, ileri denemelerde ön denemelerde kullanılanlardan farklı 5 adet ticari reçineye ek olarak 4 farklı doğal malzeme ile ve asit liçi numuneleri ile deneyssel çalışmalar gerçekleştirildi.

Çizelge 3.6. Deneyssel çalışmalar

Deneyssel Çalışma Adımı	Deneyssel Çalışmada Yapılanlar	Kullanılan Adsorbanlar	Kullanılan Başlangıç Numuneleri
Ön Denemeler	Farklı ticari reçineler ile kırmızı çamurdan asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen numunelerle ön denemeler gerçekleştirildi.	Lewatit MonoPlus SP 112 Lewatit TP 260 Amberlite XAD4 Dowex 50WX8	RMN-10 RMS-10 RMH-10 RMWL-6 RMHF-4
İleri Denemeler	Farklı ticari reçineler ve bu ticari reçinelere ek olarak doğal malzemeler ile kırmızı çamurdan asit liçi ile elde edilen numunelerle ileri denemeler gerçekleştirildi.	Amberjet 1200 H Purolite C 160 Amberlite IRN 77 Lewatit S100 Dowex HCR W2 Paligorskit Montmorillonit-1 Montmorillonit-2 Şabazit	RMS-OPT RMN-OPT RMH-OPT

Çizelge 3.7. Adsorpsiyon parametreleri

Adsorban miktarı:	0,1 gr
Numune miktarı:	10 ml
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25 °C
Karıştırıcı ısıtıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	24 saat
pH:	0,05-1,40

3.8. NTE Geri Kazanımı için Adsorpsiyon Çalışmaları

Kırmızı çamurdan kuvvetli asitlerle ve su ile çözelti ortamına liç edilen NTE'lerin adsorpsiyon çalışmalarında ticari reçineler ile denemeler yapıldı ve **Lewatit MonoPlus SP 112, Lewatit TP 260 ve Purolite C 160** reçinelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu tespit edildi. Buna ek olarak doğal malzemelerle gerçekleştirilen denemelerde doğal malzemelerin adsorpsiyon etkinliklerini artırmak amacıyla doğal malzemeler mikrokapsül haline getirilerek optimum şartları belirlemek üzere Çizelge 3.8'de belirtilen yeni adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirildi.

Kuvvetli asitler ve su ile çözelti ortamına liç çalışmalarında elde edilen numunelerde, reçinelerin kuvvetli asitlerde kimyasal bozunmaya karşı hassas olabilmesi, şişme olgusu, soğurma-desorpsiyon sırasında mekanik gerilimlere yol açabilmesi, adsorpsiyon kapasitesinde ve/veya seçicilikte bir azalmaya yol açması, süzme prosesinde yaşanan zorluklar gibi nedenlerden dolayı çalışma koşullarının daha uygun olması ve element içeriğinin daha yüksek olması nedeni ile adsorpsiyon çalışmasının kırmızı çamur ve boksitten **sülfasyon - kavurma - su liçi yöntemi ile hazırlanan** sırasıyla **RMWL ve DKWL numuneleri** ile yapılmasına karar verildi.

Elementlerin adsorpsiyon mekanizmasında optimum şartların belirlenebilmesi için adsorban miktarı, pH, zaman, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi.

Deneysel prosedürde kesikli deneyler gerçekleştirilmiş olup cam şişelere belirli miktarda reçine ve mikrokapsül ilave edilip 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST çözeltisinden ve DKWL-12 çözeltisinden 10 mL ilave edildi ve değişiklik sıcaklıklarda ve değişik

sürelerde ısıtıcı çalkalayıcıda karıştırıldı. Adsorpsiyon reaksiyonu tamamlandığında, numuneler Whatman marka 0,90 mikron süzgeç kağıdı ile süzülüp toplandı ve analiz edildi. Adsorpsiyon prosesine adsorban miktarı (0,1 – 1,0 gram), zaman (30 - 1800 dk.), pH (2,0 – 6,0), konsantrasyon (1:1, 1:2, 1:3) ve sıcaklık (25 – 55 °C) gibi parametrelerin etkisi incelendi. Elde edilen numunelerde başlangıç ve adsorpsiyon sonrası sulu çözeltideki toplam element miktarını ölçmek için kullanılan çok hassas bir elementel analiz tekniği olan ICP-MS ile analizler gerçekleştirildi.

Çizelge 3.8. Deneysel çalışmalar

Deneysel Çalışma Adımı	Deneysel Çalışmada Yapılanlar	Kullanılan Adsorbanlar	Kullanılan Başlangıç Numuneleri
Parametre Çalışmaları-1	Farklı ticari reçineler ve kitosan ile mikrokapsülü hazırlanan doğal malzemeler ile kırmızı çamur dan sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen numunelerle adsorban miktarı, pH, zaman, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi.	Lewatit MonoPlus SP 112 Lewatit TP 260 Purolite C 160 Şabazit-Kitosan Mikrokapsül Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	RMWL-ST (1:1 seyreltilmiş)
Parametre Çalışmaları-2	Farklı ticari reçineler ve kitosan ile mikrokapsülü hazırlanan doğal malzemeler ile boksitten sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen numunelerle adsorban miktarı, pH, zaman, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin prosese etkileri incelendi.	Lewatit MonoPlus SP 112 Lewatit TP 260 Purolite C 160 Şabazit-Kitosan Mikrokapsül Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	DKWL-12

3.8.1. NTE geri kazanımına adsorban miktarının etkisi

1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve seyreltilmemiş DKWL-12 numunelerinden 10,0'ar mL alınarak 0,1; 0,2; 1,5 ve 1,0 gram tartılan reçine ve doğal malzemeler üzerine ayrı ayrı ilave edilerek NTE içerikleri ICP MS ile ölçüldü ve adsorban miktarının etkisi incelendi. Bu parametre için adsorpsiyon proses parametreleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Adsorpsiyon parametreleri – adsorban miktarı

Adsorban miktarı:	0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 gr
Numune miktarı:	10 ml
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25 °C
Isıtıcı çalkalayıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	24 saat
pH:	3,90 (Kırmızı Çamur); 2,60 (Boksit)

3.8.2. NTE geri kazanımına temas süresinin etkisi

0,1 gram tartılan reçinelere 10,0 mL, RMWL-ST (1:1 seyreltilmiş) ve DKWL-12 çözeltileri ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (Kırmızı çamur numuneleri için 30, 60, 90, 120, 180 dakika, 6 ve 24 saat; boksit numuneleri için ise reçinelerde 30, 60, 90, 120, 180 dakika, 6 ve 24 saat, mikrokapsüllerde 1, 3, 6, 12, 18, 24 ve 30 saat) 150 devir/dk karıştırıcı hızında karıştırıldı ve NTE içerikleri ICP MS ile ölçüldü. Bu parametre için adsorpsiyon proses parametreleri Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Adsorpsiyon parametreleri – temas süresi

Adsorban miktarı:	0,1 gr
Numune miktarı:	10 ml
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25 °C
Isıtıcı çalkalayıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	30, 60, 90, 120, 180, 360, 720, 1080, 1440, 1800 dk
pH:	3,90 (Kırmızı Çamur); 2,60 (Boksit)

Temas süreleri verileri kullanılarak adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını incelemek amacıyla pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri uygulandı. Her 2 model için korelasyon faktörleri ve hız sabitleri hesaplandı ve sonuçlar tartışma bölümünde verildi.

3.8.3. NTE geri kazanımına pH etkisi

0,1 gram tartılan reçinelere ve mikrokapsüllere ilave edilerek 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinin pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle kırmızı çamur numunesi (RMWL-ST) için 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 civarında; boksit numunesi (DKWL-12) için ise 2,0–4,0 arası değişik pH'larda ayarlandı, 10,0 mL konuldu ve çalkalayıcı karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı ve ICP MS ile analizler gerçekleştirildi. Bu parametre için adsorpsiyon proses parametreleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Adsorpsiyon parametreleri – pH

Adsorban miktarı:	0,1 gr
Numune miktarı:	10 ml
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25 °C
Isıtıcı çalkalayıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	24 saat
pH:	2,04; 3,04; 3,90; 5,11; 5,99 (Kırmızı Çamur) 2,04; 2,60; 3,77; 4,18 (Boksit)

3.8.4. NTE geri kazanımına element konsantrasyonunun etkisi

Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, her iki numune için de stok çözeltisinden seyreltme yapmadan ve seyreltme yaparak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,1 gram reçine ve mikrokapsül üzerine 10,0 mL ilave edildi. Çalkalayıcı karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinin konsantrasyonları, orijinal çözelti, 1:1, 1:2 ve 1:3 olacak şekilde seyreltilerek hazırlandı. Dengeye gelen element-adsorban karışımı süzülerek reçine/mikrokapsül çözeltiden ayrıldı. Çözelti fazında dengedeki element

konsantrasyonlarını belirlemek için ICP-MS ile ölçümü yapıldı. Bu parametre için adsorpsiyon proses parametreleri Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Adsorpsiyon parametreleri – Konsantrasyon

Adsorban miktarı:	0,1 gr
Numune miktarı:	10 ml
Numune seyreltme oranı:	-, 1:1, 1:2 ve 1:3
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25 °C
Karıştırıcı ısıtıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	24 saat
pH:	3,77; 3,90; 3,98; 4,03 (Kırmızı Çamur); 2,60; 2,80; 2,95; 3,08 (Boksit)

NTE adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermelerinden faydalanılarak hesaplandı. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri kullanılarak eğim ve kesim noktalarından hesaplandı. Denge anında, çözelti fazında kalan element konsantrasyonuna karşı 1 gram reçinenin tutmuş olduğu NTE miktarı grafiklendirilerek sonuçlar ve tartışma bölümünde verildi.

3.8.5. NTE geri kazanımına sıcaklığın etkisi

Bu deneylerde, reçineler ve mikrokapsüllerle NTE’lerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, kırmızı çamur ve boksit zenginleştirilmiş numuneleri için sırasıyla 4 ve 3 farklı sıcaklık tespit edilerek incelenmiştir. Kırmızı çamur numunesi (1:1 seyreltilmiş RMWL-ST) için 25, 35, 45 ve 55 °C’de; boksit numunesi (DKWL-12) için ise 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta deneysel çalışmalar yapıldı.

Kırmızı çamur numunelerinde 55 °C numunelerinde buharlaşma nedeni ile proseste zorluklar yaşandığı için boksit numunelerinde bu sıcaklıktaki çalışmalar kapsama alınmadı.

Sıcaklık deneyleri için 0,10 gram reçine ve mikrokapsüle 10,0 mL, 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinden ilave edildi. 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 150 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırıldı. Reçine/mikrokapsül-çözelti karışımları süzülerek ayrıldı ve element miktarları ICP-MS ile tespit edildi. Bu parametre için adsorpsiyon proses parametreleri Çizelge 3.13’de verilmiştir.

Çizelge 3.13. Adsorpsiyon parametreleri – Sıcaklık

Adsorban miktarı:	0,1 gr
Numune miktarı:	10 ml
Karıştırıcı ısıtıcı sıcaklığı:	25, 35, 45, 55 °C
Karıştırıcı ısıtıcı hızı:	150 devir/dk
Temas süresi:	24 saat
pH:	3,90 (Kırmızı Çamur); 2,60 (Boksit)

Sıcaklık deneyleri sonucunda elde edilen veriler termodinamik hesaplamalarda kullanılarak denge sabiti (K_d) değerlerinin logaritmaları alınarak $1/T$ 'ye karşı grafiği çizildi ve ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri ve her bir sıcaklıkta ΔG° (Gibbs Serbest Enerji) değerleri hesaplandı ve sonuçlar ve tartışma bölümünde verildi.

3.9. Modelleme Çalışmaları için Element Seçimi

Modelleme çalışmaları için element seçiminde başlangıç numunesindeki element miktar tayini sonuçları (ppm) ve elementlerin kullanım alanları ve kritiklik durumları göz önünde bulundurulmuştur.

Lantan elementinin kırmızı çamur ve boksit numunelerindeki miktar tayini sonuçları, sırasıyla 2,374 ppm ve 40,587 ppm; seryum elementinin kırmızı çamur ve boksit numunelerindeki miktar tayini sonuçları, sırasıyla 6,047 ppm ve 0,629 ppm; neodimyum elementinin kırmızı çamur ve boksit numunelerindeki miktar tayini sonuçları ise sırasıyla 2,157 ppm ve 12,715 ppm olarak tespit edilmiştir. Diğer elementlerin miktar tayini sonuçları göz önüne alındığında (Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Şekil 4.2); La, Ce ve Nd sonuçlarının uygun olduğu görülmüştür.

Ayrıca Bölüm 1.1.4'te verilen kullanım alanları ve kritiklik durumları göz önüne alınarak değerlendirme yapılmış ve bu değerlendirme sonucunda, modelleme çalışmaları için Lantan, Seryum ve Neodimyum elementlerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.10. Sorpsiyon Verim Hesaplama

Sorpsiyon prosesi verimleri ICP-MS Cihazı ile elde edilen element miktar tayini sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Zenginleştirilmiş numuneler başlangıç numunesi olarak alınmış, adsorpsiyon deneysel çalışmaları sonucu elde edilen numuneler de final numunesi olarak alınmıştır ve % adsorpsiyon miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (3.1)$$

M_i : Başlangıç Numunesi (Liç Çalışması ile Zenginleştirilmiş Numune) Miktar Tayini Sonucu (ppm)

M_f : Deneysel Çalışma Sonucu Elde Edilen Çözelti Miktar Tayini Sonucu (ppm)

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

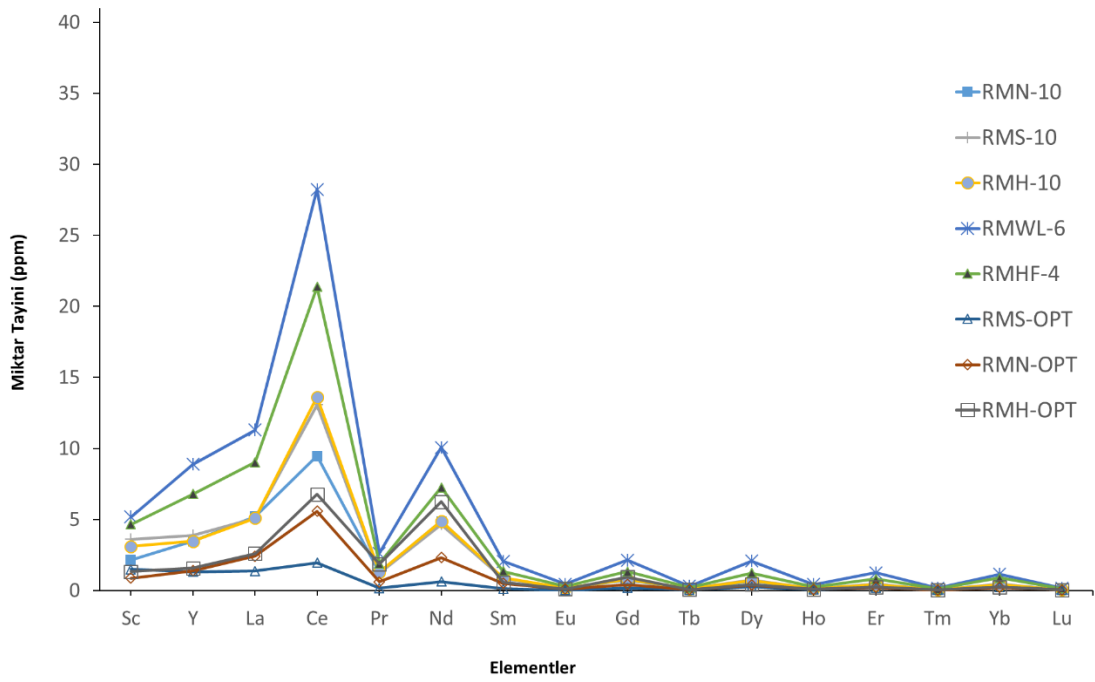
4.1. Başlangıç Numunesi Sonuçları

4.1.1. Ön denemeler başlangıç numunesi sonuçları

Ön denemelerde kullanılan asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen numunelere ait sonuçlar Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.1’de verilmiştir:

Çizelge 4.1. Ön Deneme Numuneleri Miktar Tayini Sonuçları (ppm)

ELEMENT MİKTAR TAYİNİ SONUCU (ppm)								
NUMUNE	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
RMS-10	2,15	3,46	5,22	9,47	1,27	4,88	0,865	0,176
RMH-10	3,61	3,90	5,11	13,07	1,23	4,65	0,875	0,185
RMWL-6	3,10	3,47	5,11	13,62	1,29	4,87	0,911	0,187
RMHF-4	5,18	8,89	11,30	28,25	2,62	10,08	2,06	0,451
RMS-10	4,65	6,79	9,03	21,36	1,91	7,25	1,36	0,296
RMS-OPT	1,49	1,31	1,38	1,96	0,174	0,619	0,122	0,031
RMN-OPT	0,870	1,40	2,43	5,59	0,601	2,32	0,516	0,105
RMH-OPT	1,33	1,58	2,61	6,77	1,86	6,25	0,562	0,113
NUMUNE	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RMS-10	0,745	0,115	0,658	0,131	0,395	0,059	0,396	0,061
RMH-10	0,787	0,127	0,748	0,150	0,449	0,066	0,447	0,069
RMWL-6	0,773	0,122	0,706	0,139	0,412	0,061	0,407	0,062
RMHF-4	2,14	0,314	2,08	0,422	1,25	0,168	1,143	0,174
RMS-10	1,34	0,209	1,24	0,261	0,814	0,127	0,883	0,139
RMS-OPT	0,191	0,036	0,257	0,061	0,204	0,033	0,237	0,039
RMN-OPT	0,426	0,066	0,389	0,077	0,229	0,034	0,233	0,036
RMH-OPT	0,961	0,075	0,429	0,084	0,251	0,036	0,250	0,037



Şekil 4.1. Ön Denemeler Başlangıç Numunesi Elementel Miktar Tayini Sonuçları, ppm

4.1.2. Kırmızı çamur başlangıç numunesi sonuçları

Sorpsiyon çalışmalarında, kırmızı çamurun sülfasyon ve kavurma işleminin ardından su liçi ile elde edilen RMWL 25 ve RMWL 26 numuneleri karıştırılarak bir stok çözelti elde edildi, bu çözelti RMWL-ST olarak adlandırıldı. Bu çözelti hacimce 1/1 oranında seyreltilerek konsantrasyon denemeleri dışında bu çözelti ile çalışıldı.

Başlangıç numunesi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir:

Çizelge 4.2. RMWL ST Miktar Tayini Sonuçları (ppm)

ELEMENT MİKTAR TAYİNİ SONUCU (ppm)								
NUMUNE	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
RMWL-ST	0,983	1,72	2,37	6,05	0,577	2,16	0,456	0,094
RMWL-ST 1/1	0,575	1,12	1,52	3,87	0,363	1,33	0,289	0,060
RMWL-ST 1/2	0,342	0,691	0,929	2,07	0,217	0,817	0,160	0,034
RMWL-ST 1/3	0,250	0,509	0,687	1,51	0,161	0,610	0,117	0,025
RMWL-ST 1/1 pH=2	0,469	0,859	1,17	2,99	0,283	1,06	0,202	0,043
RMWL-ST 1/1 pH=3	0,475	0,870	1,20	3,05	0,289	1,10	0,205	0,043
RMWL-ST 1/1 pH=5	0,542	0,860	1,17	2,98	0,285	1,07	0,203	0,043
RMWL-ST 1/1 pH=6	0,585	0,914	1,05	2,69	0,259	0,958	0,204	0,044
NUMUNE	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RMWL-ST	0,390	0,064	0,363	0,073	0,217	0,031	0,213	0,029
RMWL-ST 1/1	0,247	0,040	0,233	0,046	0,137	0,020	0,136	0,021
RMWL-ST 1/2	0,150	0,023	0,143	0,028	0,084	0,011	0,076	0,011
RMWL-ST 1/3	0,102	0,017	0,096	0,019	0,057	0,008	0,056	0,008
RMWL-ST 1/1 pH=2	0,179	0,033	0,190	0,038	0,112	0,015	0,111	0,015
RMWL-ST 1/1 pH=3	0,183	0,034	0,195	0,039	0,115	0,015	0,113	0,015
RMWL-ST 1/1 pH=5	0,179	0,042	0,257	0,052	0,163	0,026	0,202	0,027
RMWL-ST 1/1 pH=6	0,181	0,031	0,193	0,038	0,119	0,018	0,127	0,018

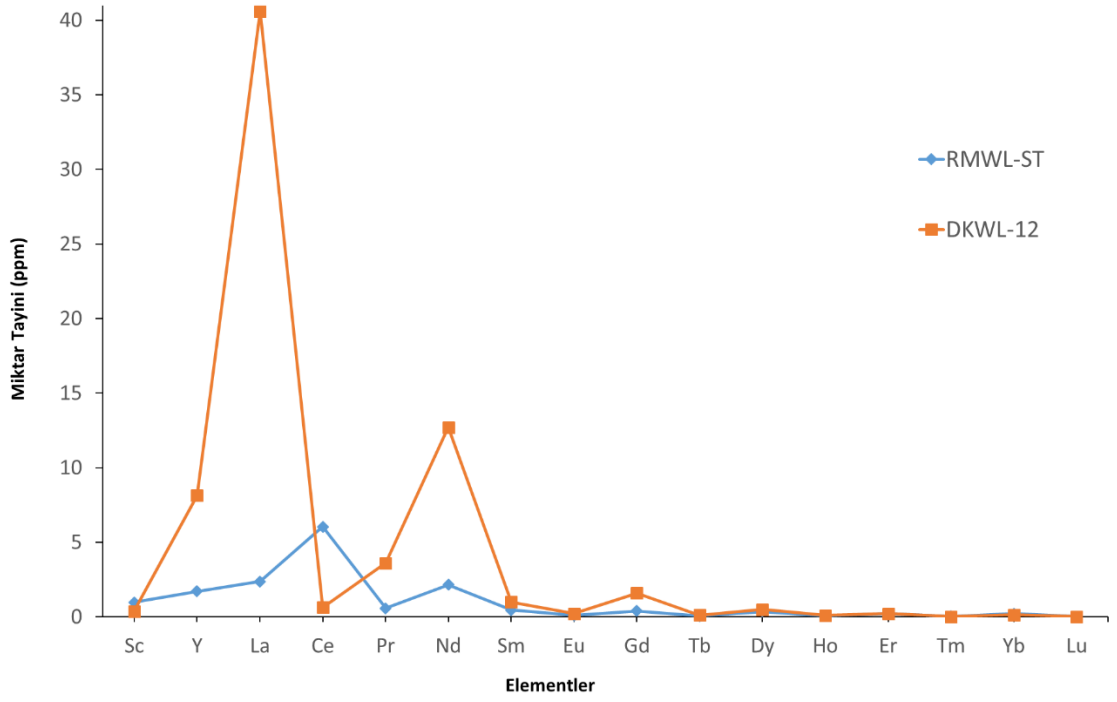
4.1.3. Boksit başlangıç numunesi sonuçları

Sorpsiyon çalışmalarında, boksitten sülfasyon-kavurma-su liçi yöntemi ile hazırlanan DKWL 12 numunesi ile çalışmalar yapıldı.

Başlangıç numunesi sonuçları Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2’de verilmiştir:

Çizelge 4.3. DKWL-12 Miktar Tayini Sonuçları (ppm)

ELEMENT MİKTAR TAYİNİ SONUCU (ppm)								
NUMUNE	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
DKWL-12	0,376	8,15	40,59	0,629	3,61	12,72	0,988	0,220
DKWL-12 1/1	0,199	4,14	20,21	0,486	1,80	6,38	0,544	0,122
DKWL-12 1/2	0,126	2,70	13,30	0,221	1,17	4,09	0,364	0,082
DKWL-12 1/3	0,102	2,10	10,27	0,181	0,907	3,18	0,302	0,068
DKWL-12 pH=2	0,341	7,70	37,66	0,551	3,310	11,56	0,837	0,189
DKWL-12 pH=4	0,423	7,60	36,70	0,632	3,205	11,23	0,994	0,221
DKWL-12 pH=5	0,225	6,87	32,74	0,536	2,826	9,96	0,848	0,184
NUMUNE	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DKWL-12	1,60	0,115	0,495	0,096	0,223	0,025	0,141	0,021
DKWL-12 1/1	0,897	0,065	0,282	0,056	0,131	0,015	0,086	0,012
DKWL-12 1/2	0,605	0,043	0,187	0,037	0,085	0,009	0,054	0,008
DKWL-12 1/3	0,500	0,036	0,155	0,031	0,072	0,008	0,044	0,007
DKWL-12 pH=2	1,34	0,095	0,407	0,079	0,183	0,020	0,116	0,017
DKWL-12 pH=4	1,56	0,111	0,479	0,092	0,214	0,024	0,135	0,020
DKWL-12 pH=5	1,34	0,097	0,418	0,080	0,190	0,021	0,117	0,018



Şekil 4.2. Başlangıç Numunesi Elementel Miktar Tayini Sonuçları, ppm

Başlangıç Numuneleri ve Parametre Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin pH'ları Çizelge 4.4'de verilmiştir:

Çizelge 4.4. Başlangıç numunesi pH değerleri

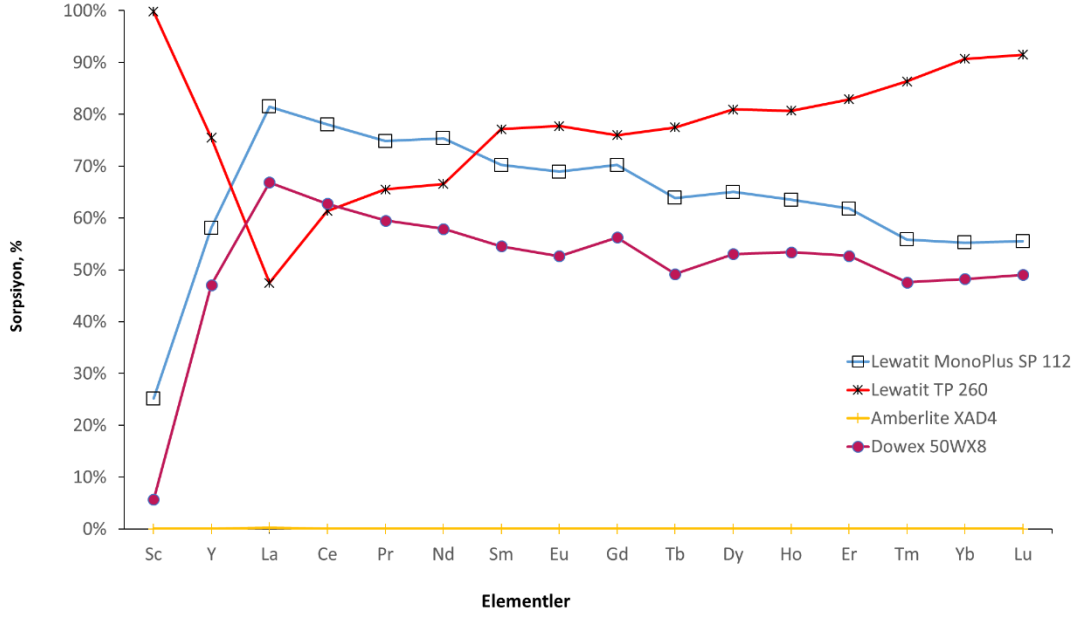
NUMUNE	pH	NUMUNE	pH
RMWL-ST	3,77	DKWL-12	2,60
RMWL-ST 1/1	3,90	DKWL-12 1/1	2,80
RMWL-ST 1/2	3,98	DKWL-12 1/2	2,95
RMWL-ST 1/3	4,03	DKWL-12 1/3	3,08
RMWL-ST 1/1 pH=2 numunesi	2,04	DKWL-12 pH=2 numunesi	2,04
RMWL-ST 1/1 pH=3 numunesi	3,04	DKWL-12 pH=4 numunesi	3,77
RMWL-ST 1/1 pH=5 numunesi	5,11	DKWL-12 pH=5 numunesi	4,18
RMWL-ST 1/1 pH=6 numunesi	5,99		

4.2. NTE Geri Kazanımı için Gerçekleştirilen Ön Deneme Çalışmaları Sonuçları

Ön denemelerde öncelikle Lewatit MonoPlus SP 112, Lewatit TP 260, Amberlite XAD4 ve Dowex 50WX8 reçineleri kullanılarak asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen zenginleştirilmiş numunelerle sabit adsorpsiyon parametreleri için (0,1 gr reçine, 24 saat temas süresi, 150 devir/dk karıştırıcı hızı ve 25 °C sıcaklık) denemeler yapıldı. Bu denemelerin sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerleri sülfasyon-kavurma-su liçi ile elde edilen zenginleştirilmiş numune (RMWL-6) denemeleri sonucunda elde edildi. Bu numune ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3’de verilmiş olup bu sonuçlar ışığında, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Lewatit TP 260 ile çalışılması kararı alındı.

Çizelge 4.5. Ön Deneme Adsorpsiyon Sonuçları (%)

ELEMENT SORPSİYON, %								
REÇİNE	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Lewatit MonoPlus SP 112	25,14%	58,13%	81,49%	78,02%	74,84%	75,39%	70,21%	68,93%
Lewatit TP 260	99,84%	75,47%	47,47%	61,36%	65,50%	66,59%	77,13%	77,76%
Amberlite XAD4	0,00%	0,00%	0,26%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Dowex 50WX8	5,68%	47,07%	66,89%	62,79%	59,52%	57,92%	54,56%	52,66%
REÇİNE	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lewatit MonoPlus SP 112	70,23%	63,88%	65,02%	63,52%	61,82%	55,83%	55,25%	55,48%
Lewatit TP 260	75,99%	77,48%	80,95%	80,71%	82,90%	86,37%	90,71%	91,52%
Amberlite XAD4	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Dowex 50WX8	56,28%	49,17%	53,04%	53,42%	52,70%	47,57%	48,25%	49,06%

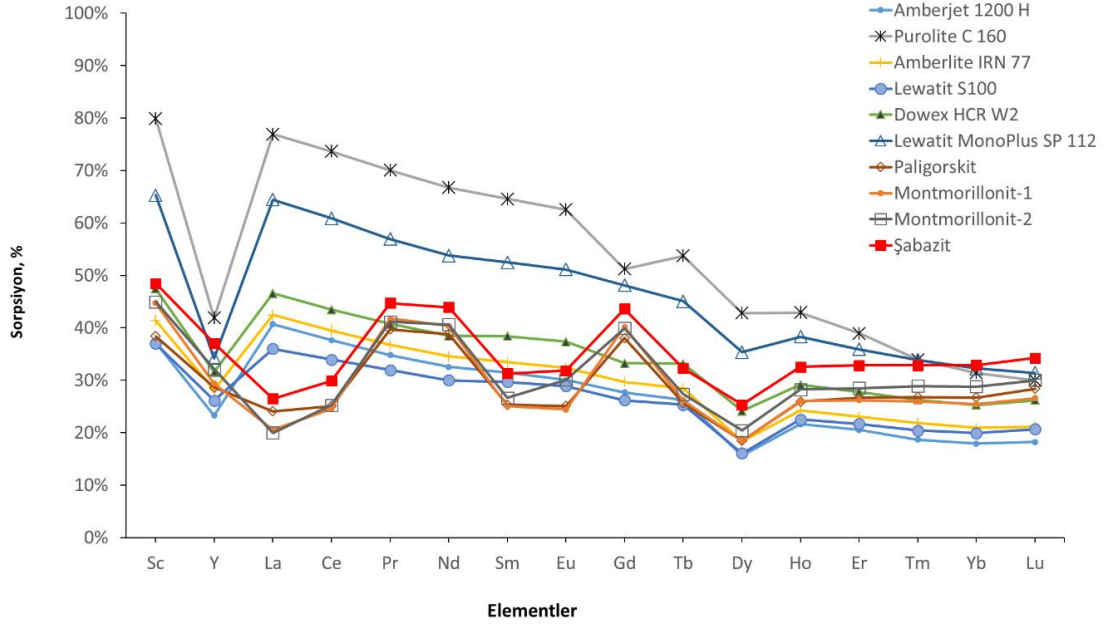


Şekil 4.3. Ön Deneme Adsorpsiyon Sonuçları (%)

Ön denemeleri takiben gerçekleştirilen ileri denemelerde, 5 adet yeni reçineye (Amberjet 1200 H, Purolite C 160, Amberlite IRN 77, Lewatit S100, Dowex HCR W2) ek olarak 4 adet doğal malzeme (Paligorskit, Montmorillonit-1, Montmorillonit-2, Şabazit) ve önceki denemelerde uygun sonuç veren 1 reçine (Lewatit MonoPlus SP 112 / Lewatit TP 260) ile sabit adsorpsiyon parametreleri için (0,1 gr reçine, 24 saat temas süresi, 150 devir/dk karıştırıcı hızı ve 25 °C sıcaklık) denemeler yapıldı. En uygun sonuçların elde edildiği numuneye (RMH-OPT) ait sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4’de verilmiş olup bu sonuçlar ışığında, **Lewatit MonoPlus SP 112, Lewatit TP 260** reçinelerine ek olarak **Purolite C 160** ile çalışılması ve doğal malzemelerin etkinliğinin artırılması amacıyla **mikrokapsül hazırlanması** kararı alındı.

Çizelge 4.6. İleri Deneme Adsorpsiyon Sonuçları (%)

ELEMENT SORPSİYON, %								
REÇİNE / DOĞAL MALZEME	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Amberjet 1200 H	37,14%	23,29%	40,70%	37,66%	34,79%	32,57%	31,45%	30,06%
Purolite C 160	79,91%	41,90%	76,91%	73,67%	70,04%	66,76%	64,59%	62,55%
Amberlite IRN 77	41,41%	28,22%	42,48%	39,53%	36,74%	34,56%	33,47%	32,37%
Lewatit S100	37,03%	26,13%	36,01%	33,95%	31,94%	29,99%	29,69%	28,90%
Dowex HCR W2	47,44%	31,54%	46,59%	43,48%	40,79%	38,44%	38,39%	37,38%
Lewatit MonoPlus SP 112	65,32%	34,23%	64,45%	60,90%	56,96%	53,77%	52,49%	51,12%
Paligorskit	38,41%	28,67%	24,07%	25,11%	39,70%	38,83%	25,34%	25,09%
Montmorillonit-1	44,71%	29,40%	20,55%	24,61%	41,78%	40,38%	25,04%	24,42%
Montmorillonit-2	44,99%	32,14%	19,99%	25,23%	41,19%	40,63%	26,66%	30,12%
Şabazit	48,49%	37,05%	26,50%	29,92%	44,70%	43,90%	31,31%	31,83%
REÇİNE / DOĞAL MALZEME	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Amberjet 1200 H	27,68%	26,22%	15,70%	21,66%	20,54%	18,69%	17,95%	18,22%
Purolite C 160	51,23%	53,76%	42,81%	42,93%	38,97%	33,95%	31,39%	30,02%
Amberlite IRN 77	29,70%	28,48%	18,32%	24,22%	23,09%	21,87%	20,92%	21,21%
Lewatit S100	26,21%	25,35%	16,06%	22,54%	21,68%	20,42%	19,93%	20,68%
Dowex HCR W2	33,28%	33,17%	24,16%	29,16%	27,80%	26,28%	25,31%	26,21%
Lewatit MonoPlus SP 112	48,11%	45,05%	35,35%	38,29%	35,92%	33,92%	32,27%	31,38%
Paligorskit	38,07%	25,65%	18,49%	25,95%	26,64%	26,79%	26,69%	28,39%
Montmorillonit-1	40,15%	26,15%	18,48%	26,03%	26,20%	25,92%	25,45%	26,59%
Montmorillonit-2	39,90%	27,34%	20,43%	28,23%	28,51%	28,88%	28,78%	29,99%
Şabazit	43,61%	32,31%	25,33%	32,53%	32,83%	32,83%	32,88%	34,25%



Şekil 4.4. İleri Deneme Adsorpsiyon Sonuçları (%)

4.3. Karakterizasyon (BET, SEM, FTIR) Çalışmaları Sonuçları

4.3.1. BET karakterizasyon sonuçları

Hazırlanan mikrokapsüllerin yüzey alanları Micromeritics Gemini VII 2390 Surface Area And Porosity Cihazı ile analiz yapılarak ölçüldü ve Şabazit-kitosan mikrokapsülün Langmuir yüzey alanı 0,999 korelasyon sabiti ile $15,61 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{gr}$; Paligorskit-kitosan mikrokapsülün Langmuir yüzey alanı 0,988 korelasyon sabiti ile $0,397 \pm 0,061 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak bulundu. Ayrıca, Şabazit-kitosan mikrokapsülün adsorpsiyon miktarı $3,33 \text{ m}^3/\text{gr}$; Paligorskit-kitosan mikrokapsülün adsorpsiyon miktarı $0,074 \text{ m}^3/\text{gr}$ olarak bulundu.

4.3.2. FTIR karakterizasyon sonuçları

Mikrokapsülleri oluşturan malzemeler ve mikrokapsüllerin Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrumu Şekil 4.5’de verildi.

Kitosan için 3290 ve 3350 cm^{-1} civarındaki pikler -OH gruplarının gerilme titreşimleri ve N-H bağlanmasının gerilme titreşimini; 2860 cm^{-1} C-H bağlarını (CH_2 ve CH_3); 1653 cm^{-1} hala kitosan içinde mevcut olan kitinin asetil grupları nedeniyle C=O titreşimlerini; 1560 ve 1650 cm^{-1} birincil ve ikincil amidler; 1378 cm^{-1} civarı aminler ve 1150 cm^{-1} sakkarit halkasının C-O-C bağını; 1025 ve 1050 cm^{-1} C-O gerilmesini içeren iskelet titreşimleri göstermektedir (Kılıç, 2014; Yasmeen ve diğ., 2016; Frick ve diğ., 2017).

Paligorskit için 3550 cm^{-1} civarındaki titreşimler -OH gruplarının gerilme bölgesi (Al-Mg-OH, Fe-Mg-OH and Fe₂-OH grupları) ve 1650 cm^{-1} ise su-eğilme titreşim bölgesi olarak bilinir ve bu etki absorplanan ve zeolitik suyun eğilme modlarına karşılık gelmektedir. 1190 cm^{-1} piki paligorskitin karakteristik pikidir ve Si-O-Si bağlarını göstermektedir. 980 cm^{-1} ise Si-O bağlarının esneme titreşimidir (Suarez ve Garcia-Romero, 2006).

Şabazit için 3620 ve 3370 cm^{-1} civarındaki titreşimler sırasıyla izole ve H-bağlı -OH gruplarının gerilme bölgesini, 1647 cm^{-1} 'deki pik H_2O eğilme ve T-O gerilmesini ve 1015 cm^{-1} 'deki güçlü pik asimetrik Si-O-Si ve Si-O-Al gerilme titreşimleri ya da şabazitin yapısındaki tetrahedron gerilme titreşimleridir, T-O gerilmesini gösterir. 705 cm^{-1} 'deki ise 4 üyeli halka yapısı, 555 ve 624 cm^{-1} bantları ise 6 üyeli yapısal birimlerin halkalarıdır ve şabazitin karakteristiği olarak gözlenir (Aysan ve diğ., 2016; Song ve diğ., 2021).

Paligorskit-kitosan mikrokapsülde, paligorskitteki ve kitosandaki -OH gruplarının kaybolduğu ve 2400 cm^{-1} civarında CO_2 anti-simetrik gerilme titreşimleri (Schott ve diğ., 2021) olduğu görülmektedir ki bu da bağların değişerek yeni bir yapının oluştuğunu gösterir. Şabazit-kitosan mikrokapsülde ise -OH gruplarının arttığı ve 2350 cm^{-1} civarında CO_2 anti-simetrik gerilme titreşimlerinin (Schott ve diğ., 2021) olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak 1500 cm^{-1} civarında oluşan NH_3^+ grubu kitosan ve şabazit arasındaki etkileşimi gösterir (Kılıç, 2014).

Adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrumu ise Şekil 4.6'da verildi.

Lewatit Monoplus SP112 için 3750 cm^{-1} civarındaki titreşimler -OH gruplarının gerilme bölgesini, 2925 cm^{-1} civarındaki titreşimler reçinenin (çapraz bağlı polistren)

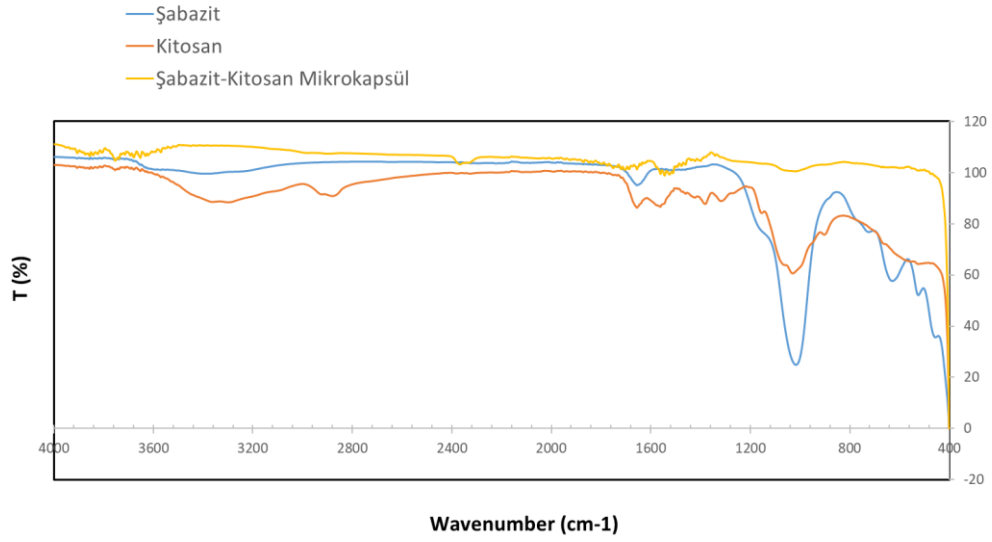
halka C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ve reçinenin matrisinin $-\text{CH}_2$ gruplarını gösterir. 1650 ve 1620 cm^{-1} bölgelerinde $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ varlığı tespit edildi. C-C halkasının gerilmesi ve metilen gruplarının ($-\text{CH}_2$) makaslanması ise 1411 , 1475 ve 1525 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1,4-disubstit benzen halkasının deformasyon titreşimleri de 1012 ve 836 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasındaki spektrumun ham reçineden çok da farklı olmadığı, sadece bazı bölgelerdeki yoğunluğun değiştiği ve NTE adsorpsiyonu gerçekleşen reçinede transmitans piklerinin büyüdüğü görülmektedir, bu da iyon değişimi nedeniyle bazı bantların güçlenmesi ile açıklanabilir. $-\text{SO}_3$ gruplarının simetrik ve asimetrik titreşimlerinin 1037 ve 1127 cm^{-1} 'de büyüdüğü görülmektedir ki bu gözlem de $-\text{SO}_3$ fonksiyonel gruplarının NTE'lerin Lewatit Monoplus SP112'ye bağlanmasında rol oynadığının kanıtıdır (Dizge ve diğ., 2009; Koodynska ve diğ., 2008).

Lewatit TP 260 için 3750 cm^{-1} civarındaki titreşimler $-\text{OH}$ gruplarının gerilme bölgesini, 2925 cm^{-1} civarındaki titreşimler reçinenin (çapraz bağlı polistren) halka C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ve reçinenin matrisinin $-\text{CH}_2$ gruplarını gösterir. 1654 cm^{-1} bölgelerinde $\text{C}=\text{C}$ varlığı tespit edildi. C-C halkasının gerilmesi ve metilen gruplarının ($-\text{CH}_2$) makaslanması ise 1459 , 1509 ve 1523 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1082 cm^{-1} bölgesinde C-OH gerilme titreşimi gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasındaki spektrumun ham reçineden çok da farklı olmadığı, sadece bazı bölgelerdeki yoğunluğun değiştiği ve NTE adsorpsiyonu gerçekleşen reçinede transmitans piklerinin küçülmesi iyon değişimi nedeniyle bazı bantların zayıflaması ile açıklanabilir (Dizge ve diğ., 2009; Koodynska ve diğ., 2008).

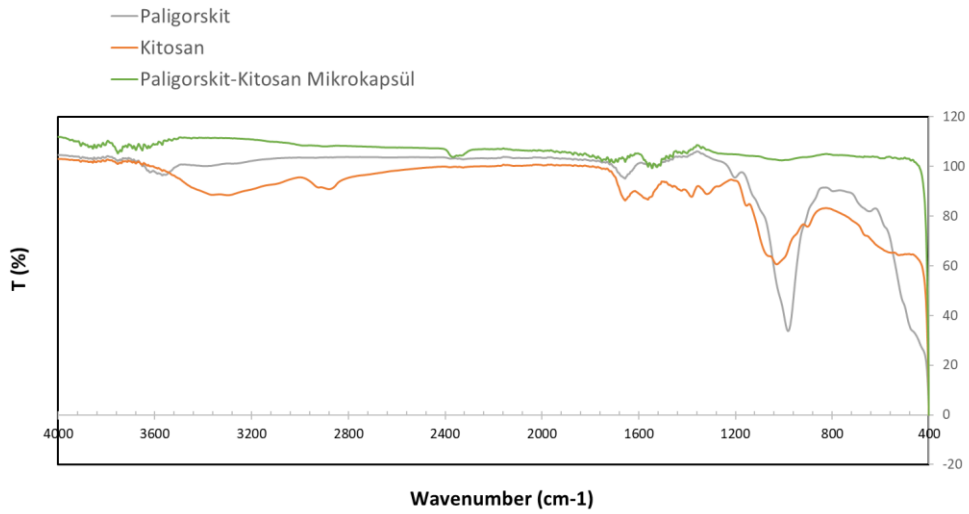
Purolite C160 için 3774 cm^{-1} civarındaki titreşimler $-\text{OH}$ gruplarının gerilme bölgesini, 2910 cm^{-1} civarındaki titreşimler reçinenin (çapraz bağlı polistren) halka C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ve reçinenin matrisinin $-\text{CH}_2$ gruplarını gösterir. 1654 ve 1637 cm^{-1} bölgelerinde $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ varlığı tespit edilmiştir. C-C halkasının gerilmesi ve metilen gruplarının ($-\text{CH}_2$) makaslanması ise 1457 , 1487 ve 1545 cm^{-1} 'de görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasındaki spektrumun ham reçineden çok da farklı olmadığı, sadece bazı bölgelerdeki yoğunluğun değiştiği ve NTE adsorpsiyonu gerçekleşen reçinede transmitans piklerinin büyüdüğü görülmektedir, bu da iyon değişimi nedeniyle bazı bantların güçlenmesi ile açıklanabilir. $-\text{SO}_3$ gruplarının asimetrik titreşimlerinin 1127 cm^{-1} 'de büyüdüğü görülmektedir ki bu gözlem de $-\text{SO}_3$ fonksiyonel

gruplarının NTE'lerin reçineye bağlanmasında rol oynadığının kanıtıdır (Dizge ve diğ., 2009; Koodynska ve diğ., 2008).

Şabazit-kitosan mikrokapsül adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarının neredeyse bire-bir aynı olduğu gözlenmektedir ki bu da NTE'lerin adsorban üzerine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir (Sessarego ve diğ., 2019). Paligorskit-kitosan mikrokapsül için de benzer durum söz konusu olup sadece bazı yeni bantlar oluşmuştur (1011 cm^{-1} 'de C-O gerilmesini içeren iskelet titreşimleri) (Sessarego ve diğ., 2019; Santana ve diğ., 2017).

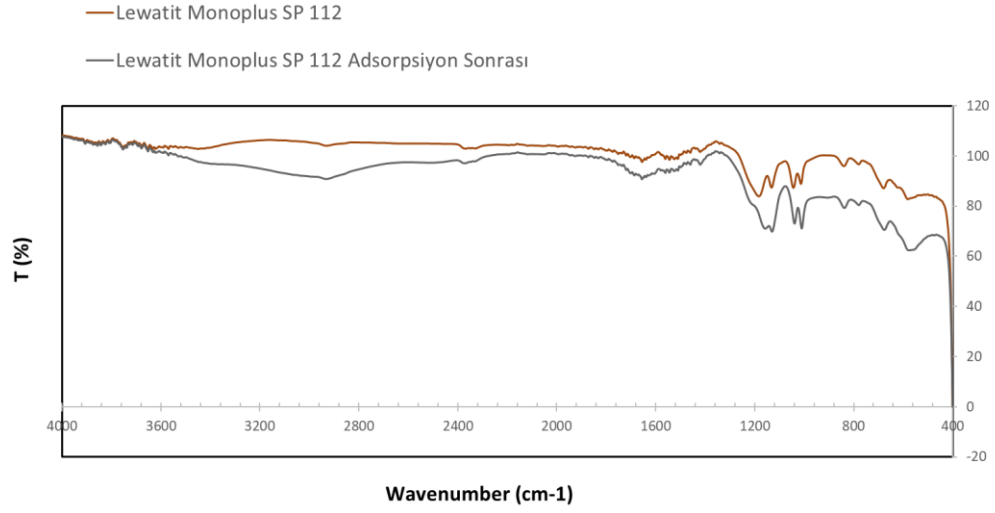


(a)

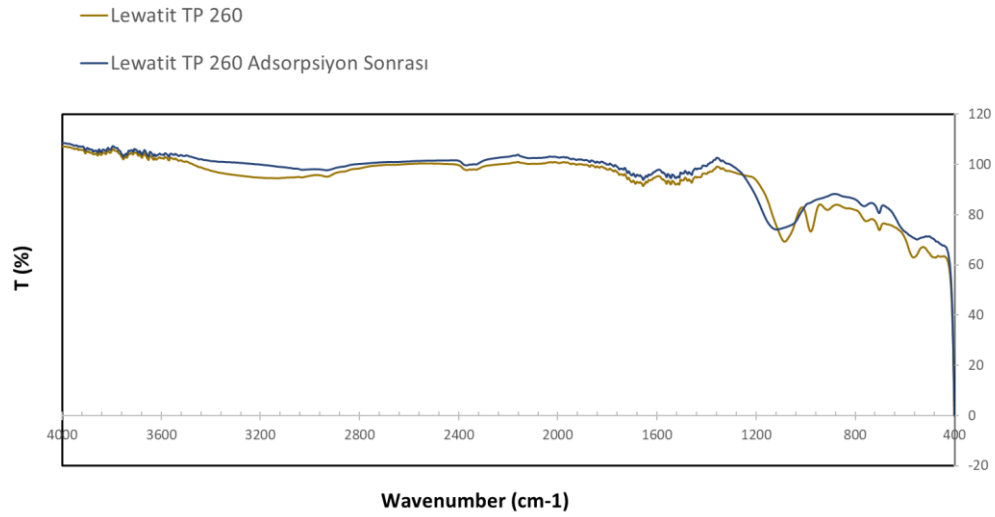


(b)

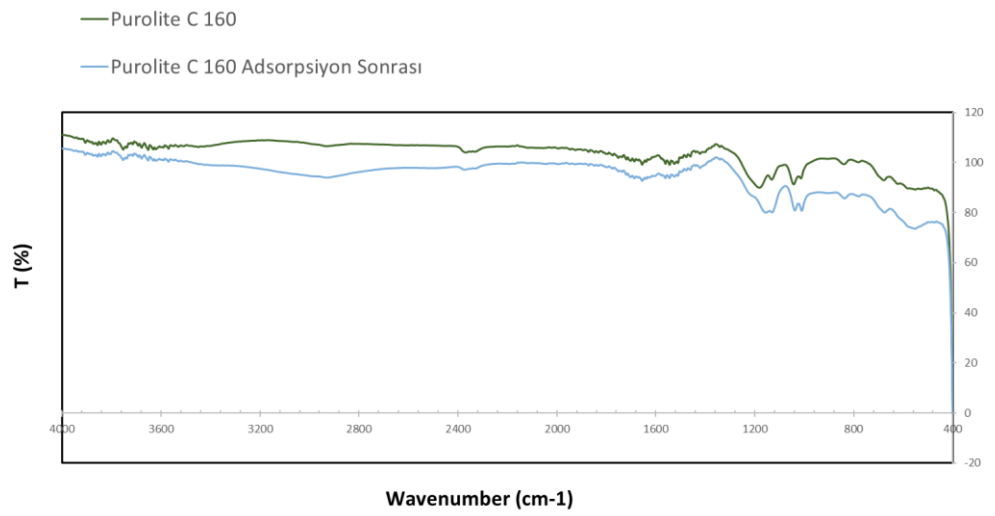
Şekil 4.5. FTIR spektrumu, Şabazit-kitosan mikrokapsül ve bileşenleri (a), Paligorskit-kitosan mikrokapsül ve bileşenleri (b)



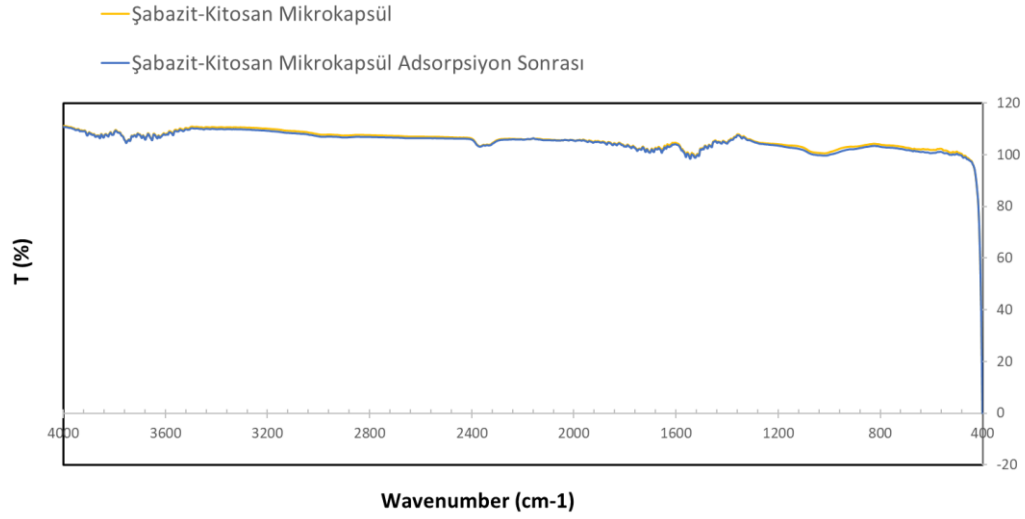
(a)



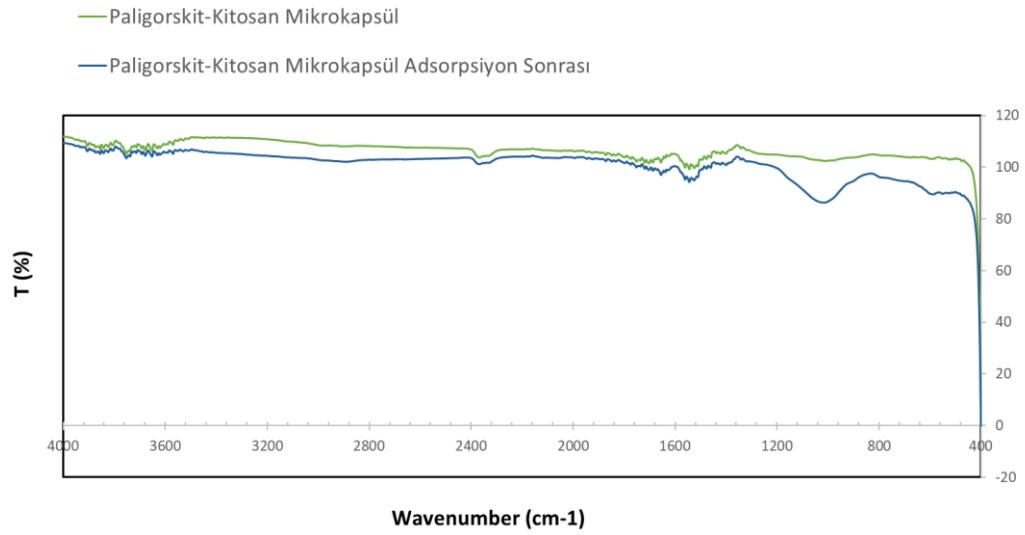
(b)



(c)



(d)



(e)

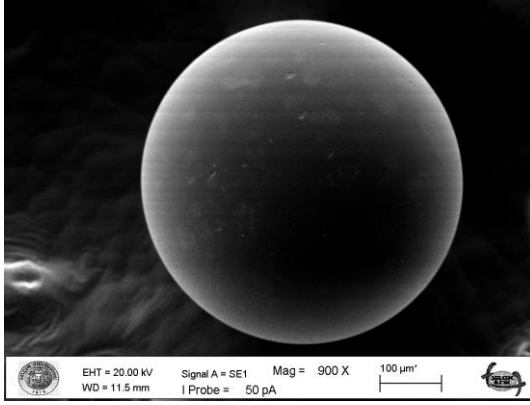
Şekil 4.6. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu, Lewatit Monoplus SP 112(a), Lewatit TP 260(b), Purolite C 160 (c), Şabazit-Kitosan Mikro kapsül (d), Paligorskit-Kitosan Mikro kapsül (e)

4.3.3. SEM karakterizasyon sonuçları

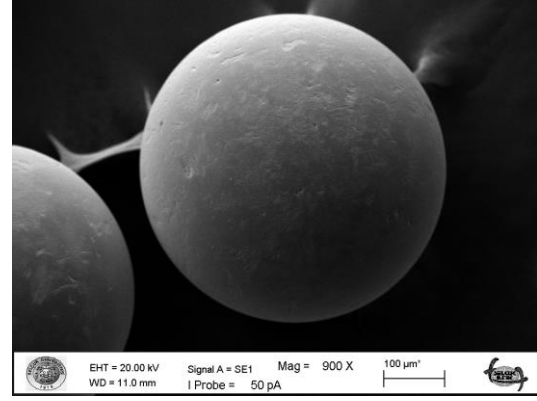
Tüm adsorban tanelerinin yüzey morfolojisi Zeiss marka EVO LS10 model cihaz ile SEM görüntüleri alınarak Şekil 4.7’de verilmiştir. SEM görüntüleri göstermektedir ki reçinelerin yüzeyleri neredeyse pürüzsüz ve homojenken, mikrokapsüller pürüzlü ve heterojen bir yapı göstermektedir.

Ayrıca, tüm adsorbanlara ait yüzey alanı yapılarının adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri alınarak (reçineler için 30 K.X, doğal malzemeler ise 20 K.X büyütme ile) Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu görüntüler, adsorpsiyon prosesi sonrasında doğal malzemelerde yüzey üzerinde tutunmaların olduğunu gösterirken; iyon değiştirici reçinelerde yüzeyde tutunma gözlenmemekte, reçinelerin fonksiyonel grupları üzerine iyon değişimi gerçekleşmektedir.

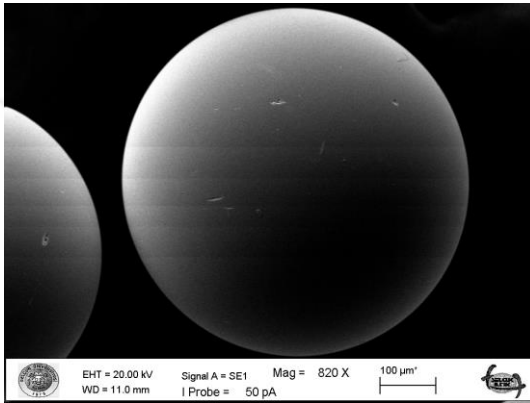
Buna ek olarak, adsorbanların (adsorpsiyon öncesi ve sonrası) EDX analizi yapılarak elementel haritalama yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası element sayısı artışı hem EDX sonuçlarında hem de haritalamada gözlenmiştir ki bu da elementlerin adsorbana tutunduğunu göstermektedir. Bu sonuç; ICP MS analizleri ile tespit edilen deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerdeki NTE miktar tayini sonuçlarının adsorpsiyon sonrası azalması ve adsorbanlar tarafından tutulması sonucunu desteklemektedir. Ayrıca, elementel haritalama görüntülerinde özellikle reçinelerde elementlerin yüzeydeki dağılımlarının homojen olduğu görülebilmektedir, ki bu da homojen yapıya sahip reçinelerde, Langmuir izoterm modeliyle de doğrulanan homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon prosesini doğrular niteliktedir. Doğal malzemelerde aynı homojen görüntülerin bu kadar net gözlenememesi ise yüzeydeki heterojen yapı nedeniyle beklenen bir sonuçtur.



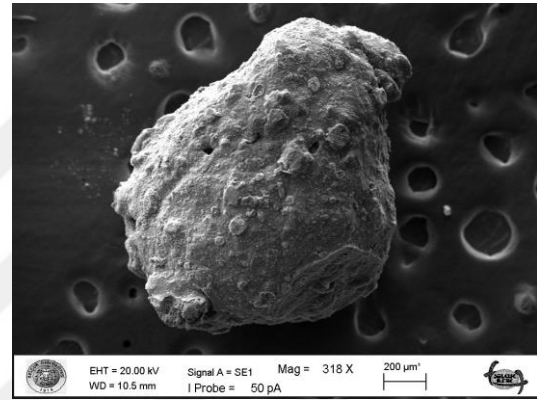
(a)



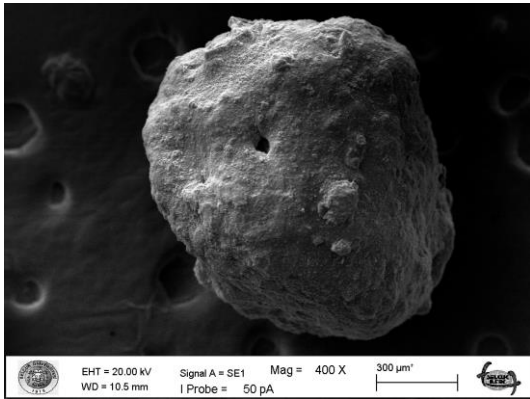
(b)



(c)

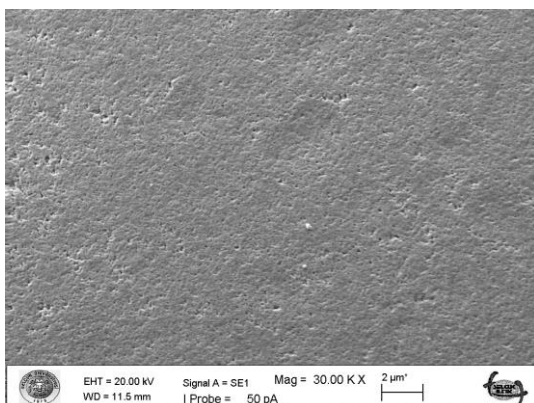


(d)

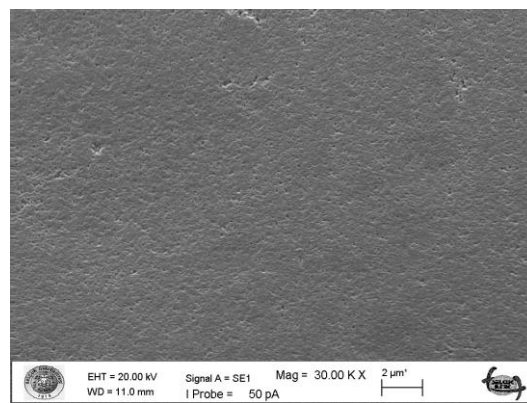


(e)

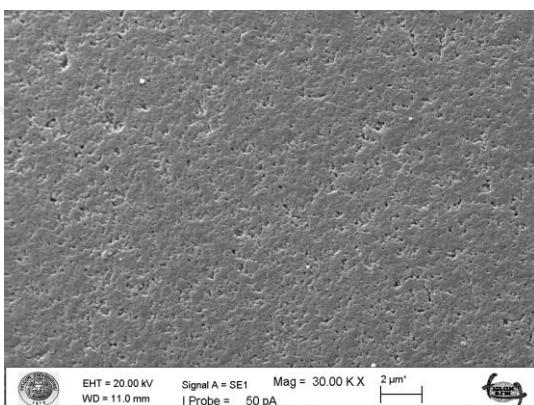
Şekil 4.7. Adsorban tanelerinin SEM görüntüleri, 318-900X büyütme, Lewatit Monoplus SP 112 (a), Lewatit TP 260 (b), Purolite C 160 (c), Şabazit-Kitosan Mikrokapsül (d), Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül (e)



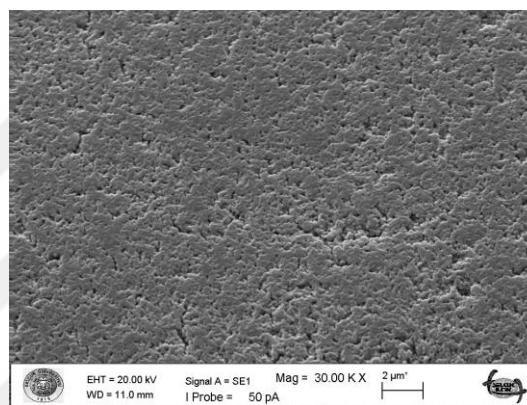
(a1)



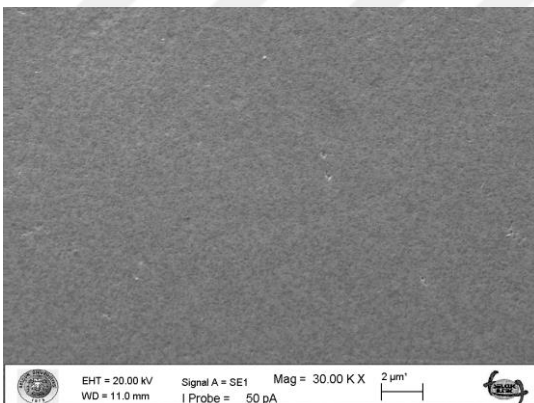
(a2)



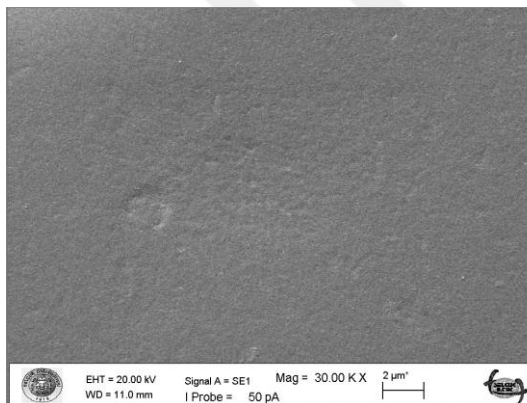
(b1)



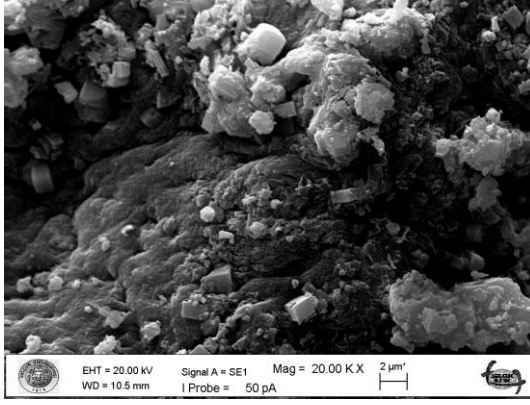
(b2)



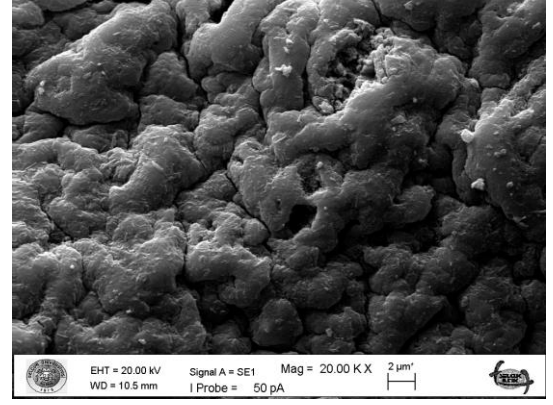
(c1)



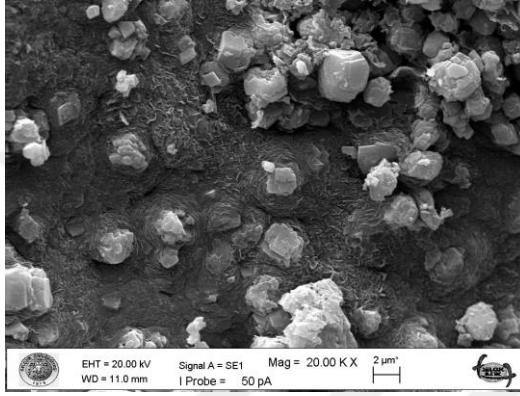
(c2)



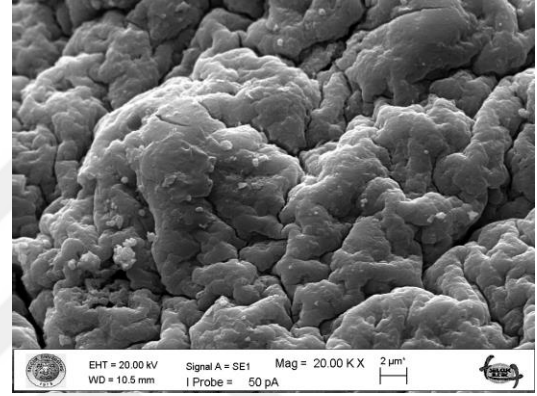
(d1)



(d2)

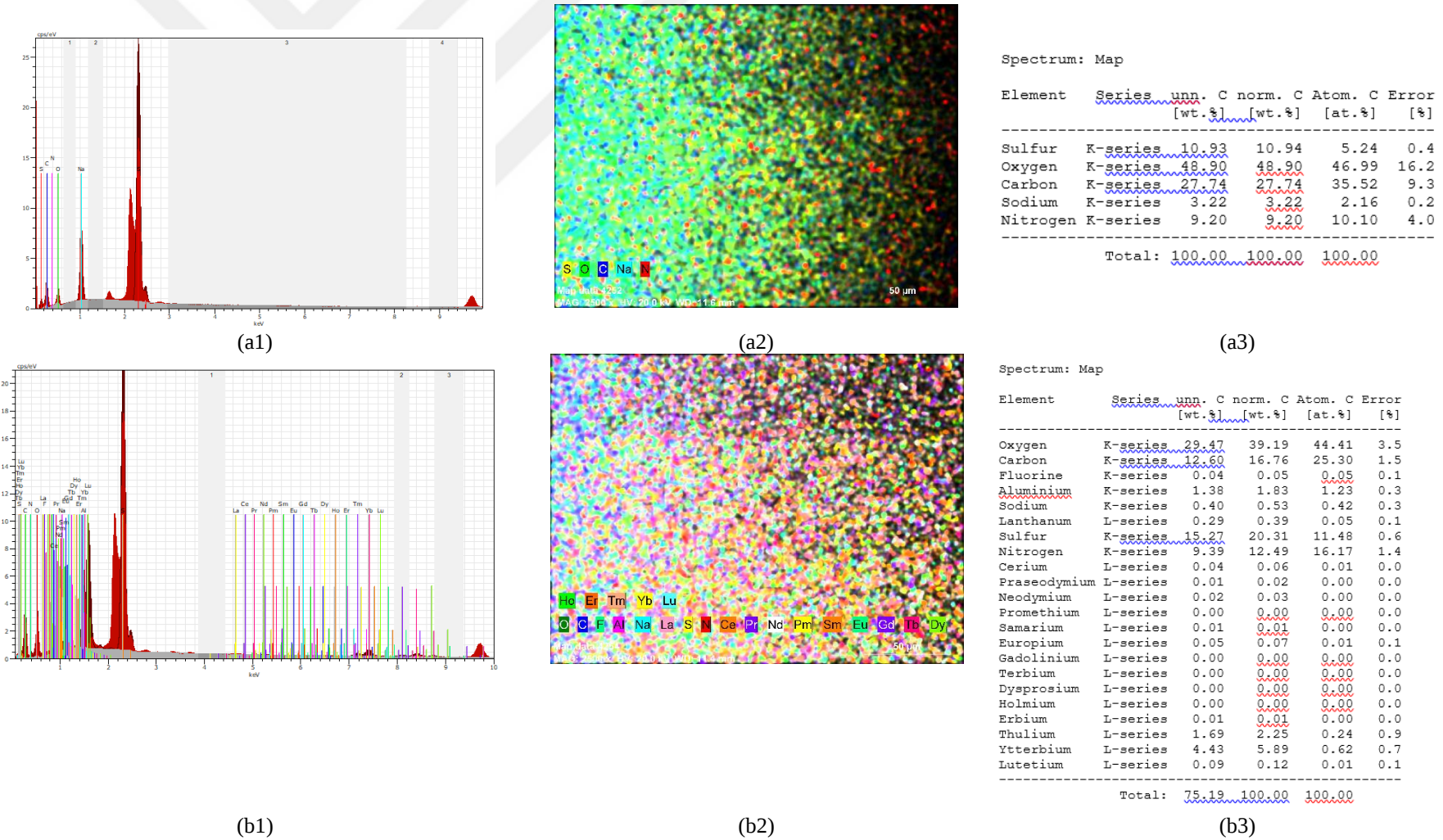


(e1)

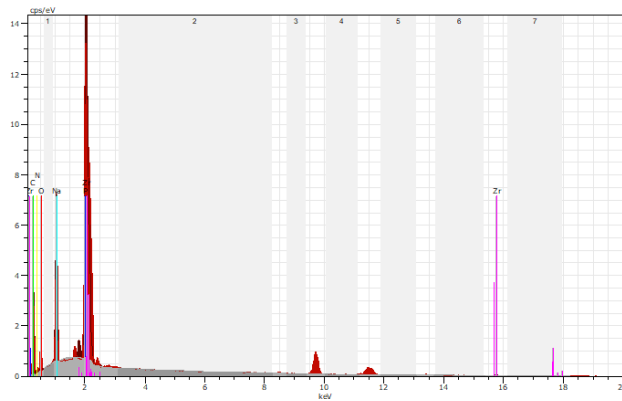


(e2)

Şekil 4.8. Adsorban yüzey SEM görüntüleri (a, b, c 30 K.X büyütme; d, e 20 K.X büyütme),
 Lewatit Monoplus SP 112 adsorpsiyon öncesi (a1), adsorpsiyon sonrası (a2),
 Lewatit TP 260, adsorpsiyon öncesi (b1), adsorpsiyon sonrası (b2),
 Purolite C 160 adsorpsiyon öncesi (c1), adsorpsiyon sonrası (c2),
 Şabazit-kitosan mikrokapsül adsorpsiyon öncesi (d1), adsorpsiyon sonrası (d2),
 Paligorskit-kitosan mikrokapsül adsorpsiyon öncesi (e1), adsorpsiyon sonrası (e2)



Şekil 4.9. Lewatit Monoplus SP 112 adsorpsiyon öncesi EDX analizi (a1), Elementel haritalama (a2), Haritalama spektrumu (a3) adsorpsiyon sonrası EDX analizi (b1), Elementel haritalama (b2), Haritalama spektrumu (b3)



(a1)

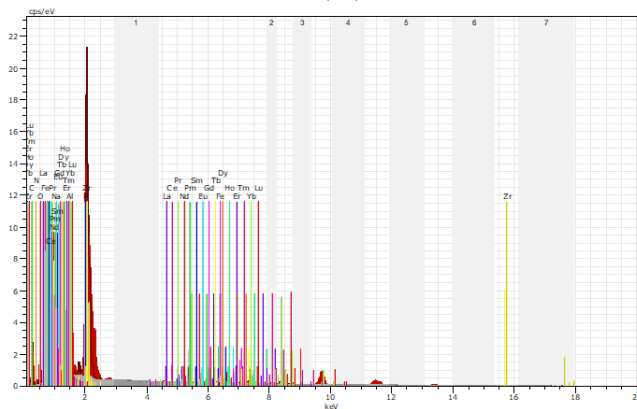


(a2)

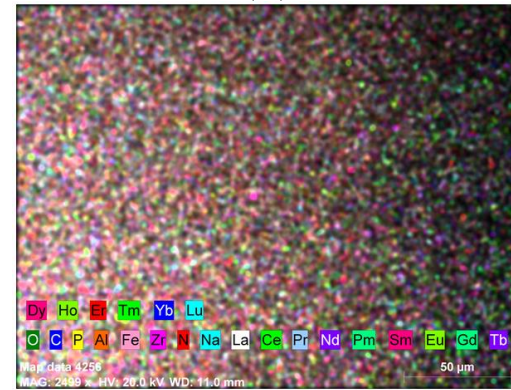
Spectrum: Map

Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	15.40	22.00	32.59	2.0
Carbon	K-series	8.86	12.66	24.98	1.1
Phosphorus	K-series	3.72	5.31	4.07	0.2
Sodium	K-series	7.03	10.04	10.35	0.5
Zirconium	L-series	27.65	39.50	10.26	1.1
Nitrogen	K-series	7.34	10.49	17.75	1.2
Total:		69.99	100.00	100.00	

(a3)



(b1)



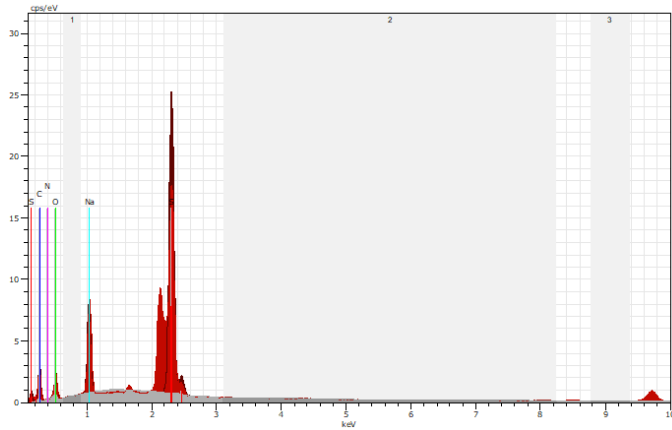
(b2)

Spectrum: Map

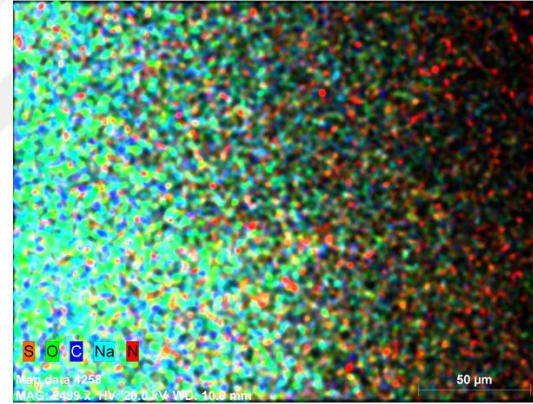
Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	11.74	11.61	28.58	1.4
Carbon	K-series	4.64	4.59	15.04	0.6
Phosphorus	K-series	4.32	4.27	5.43	0.3
Aluminium	K-series	4.66	4.61	6.73	0.5
Iron	K-series	2.81	2.78	1.96	0.2
Zirconium	L-series	54.34	53.74	23.21	2.1
Nitrogen	K-series	5.75	5.69	16.00	0.8
Sodium	K-series	0.06	0.06	0.10	0.1
Lanthanum	L-series	0.48	0.48	0.14	0.1
Cerium	L-series	0.10	0.10	0.03	0.0
Praseodymium	L-series	0.12	0.12	0.03	0.1
Neodymium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Promethium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Samarium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Europium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Gadolinium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Terbium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Dysprosium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Holmium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Erbium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Thulium	L-series	3.55	3.52	0.82	2.0
Ytterbium	L-series	8.39	8.29	1.89	1.3
Lutetium	L-series	0.15	0.15	0.03	0.1
Total:		101.10	100.00	100.00	

(b3)

Şekil 4.10. Lewatit TP 260 adsorpsiyon öncesi EDX analizi (a1), Elementel haritalama (a2), Haritalama spektrumu (a3) adsorpsiyon sonrası EDX analizi (b1), Elementel haritalama (b2), Haritalama spektrumu (b3)



(a1)

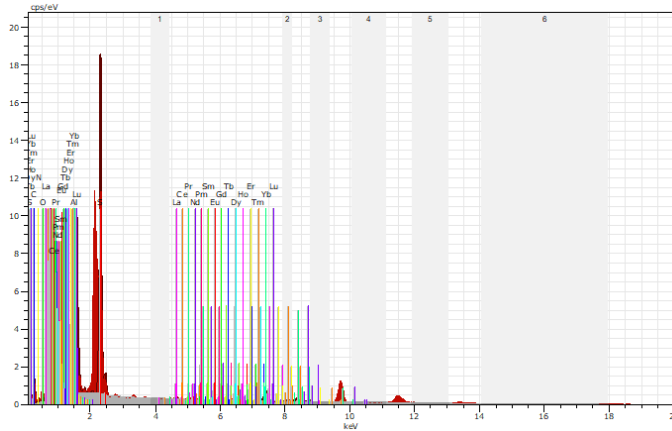


(a2)

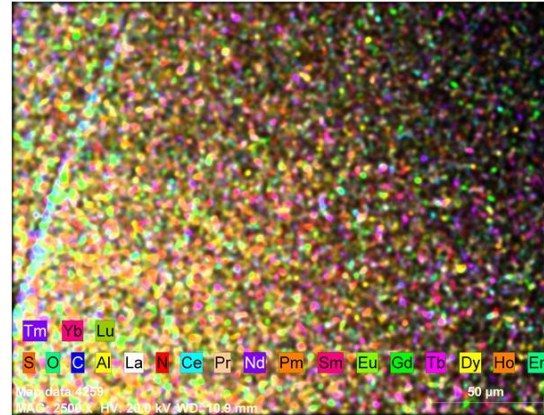
Spectrum: Map

Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Sulfur	K-series	9.47	9.47	4.55	0.4
Oxygen	K-series	54.84	54.84	52.79	17.8
Carbon	K-series	26.98	26.98	34.59	9.0
Sodium	K-series	3.49	3.49	2.34	0.3
Nitrogen	K-series	5.21	5.21	5.73	2.6
Total:		100.00	100.00	100.00	

(a3)



(b1)



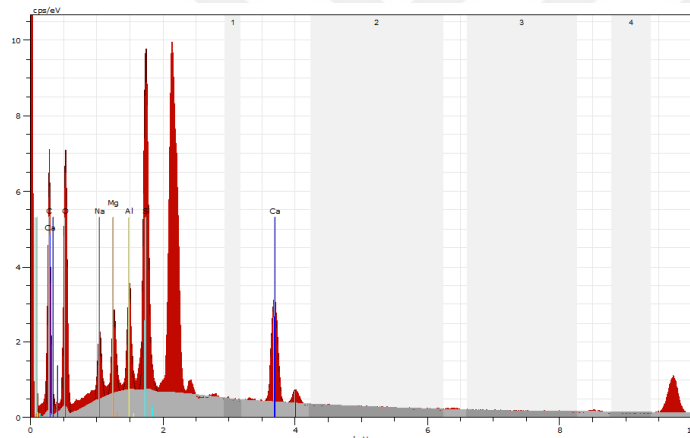
(b2)

Spectrum: Map

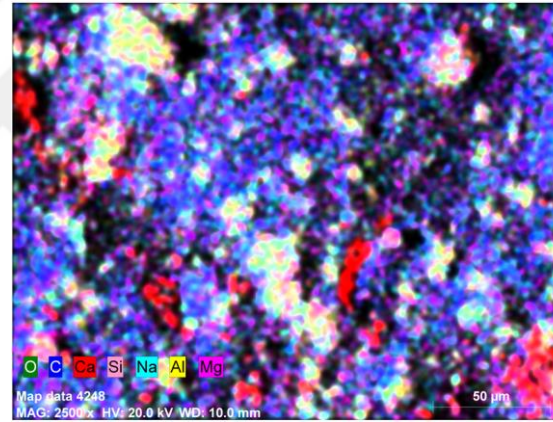
Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Sulfur	K-series	15.54	25.56	16.26	0.6
Oxygen	K-series	17.80	29.26	37.31	2.3
Carbon	K-series	6.88	11.31	19.21	0.9
Aluminium	K-series	0.56	0.92	0.70	0.2
Lanthanum	L-series	0.62	1.02	0.15	0.1
Nitrogen	K-series	10.26	16.87	24.58	1.6
Cerium	L-series	0.05	0.09	0.01	0.0
Praseodymium	L-series	0.05	0.07	0.01	0.0
Neodymium	L-series	0.07	0.12	0.02	0.0
Promethium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Samarium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Europium	L-series	0.16	0.27	0.04	0.1
Gadolinium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Terbium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Dysprosium	L-series	0.01	0.01	0.00	0.0
Holmium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Erbium	L-series	0.01	0.01	0.00	0.0
Thulium	L-series	2.42	3.98	0.48	1.3
Ytterbium	L-series	6.31	10.37	1.22	1.0
Lutetium	L-series	0.08	0.13	0.01	0.1
Total:		60.83	100.00	100.00	

(b3)

Şekil 4.11. Purolite C 160 adsorpsiyon öncesi EDX analizi (a1), Elementel haritalama (a2), Haritalama spektrumu (a3) adsorpsiyon sonrası EDX analizi (b1), Elementel haritalama (b2), Haritalama spektrumu (b3)



(a1)

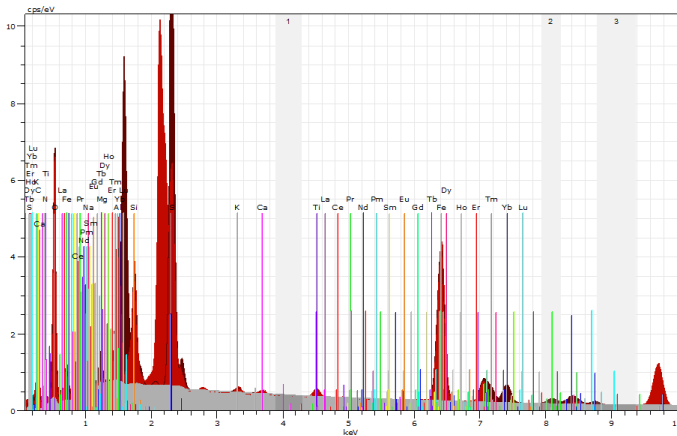


(a2)

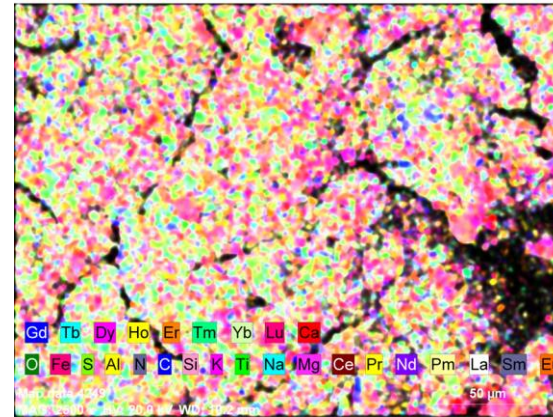
Spectrum: Map

Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	64.47	64.47	61.61	20.3
Carbon	K-series	26.26	26.26	33.43	8.6
Calcium	K-series	2.29	2.29	0.87	0.1
Silicon	K-series	3.26	3.26	1.78	0.2
Sodium	K-series	1.34	1.34	0.89	0.1
Aluminium	K-series	1.24	1.24	0.70	0.1
Magnesium	K-series	1.15	1.15	0.72	0.1
Total:		100.00	100.00	100.00	

(a3)



(b1)



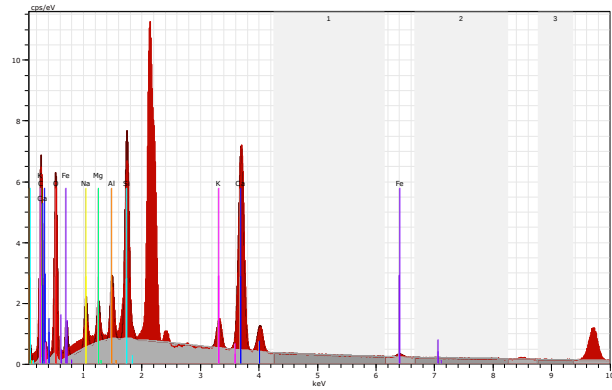
(b2)

Spectrum: Map

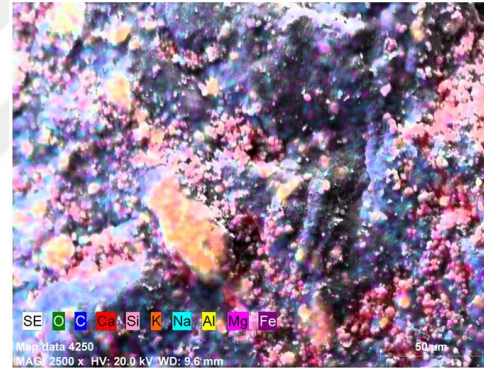
Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	27.17	42.27	64.27	6.8
Iron	K-series	11.44	17.79	7.75	0.4
Sulfur	K-series	9.94	15.47	11.73	0.4
Aluminium	K-series	1.95	3.04	2.74	0.2
Nitrogen	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Carbon	K-series	2.63	4.10	8.30	0.4
Silicon	K-series	2.05	3.20	2.77	0.1
Potassium	K-series	0.13	0.20	0.13	0.0
Titanium	K-series	0.39	0.60	0.31	0.0
Sodium	K-series	0.01	0.02	0.02	0.0
Magnesium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Cerium	L-series	0.03	0.04	0.01	0.0
Praseodymium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Neodymium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Promethium	L-series	0.05	0.09	0.01	0.1
Lanthanum	L-series	0.05	0.08	0.01	0.0
Samarium	L-series	0.01	0.02	0.00	0.0
Europium	L-series	0.02	0.03	0.00	0.0
Gadolinium	L-series	0.04	0.06	0.01	0.0
Terbium	L-series	0.01	0.02	0.00	0.0
Dysprosium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Holmium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Erbium	L-series	0.03	0.05	0.01	0.0
Thulium	L-series	3.30	5.13	0.74	1.8
Ytterbium	L-series	4.84	7.52	1.06	0.7
Lutetium	L-series	0.05	0.08	0.01	0.1
Calcium	K-series	0.12	0.18	0.11	0.0
Total:		64.28	100.00	100.00	

(b3)

Şekil 4.12. Şabazit-kitosan mikrokapsül adsorpsiyon öncesi EDX analizi (a1), Elementel haritalama (a2), Haritalama spektrumu (a3) adsorpsiyon sonrası EDX analizi (b1), Elementel haritalama (b2), Haritalama spektrumu (b3)



(a1)

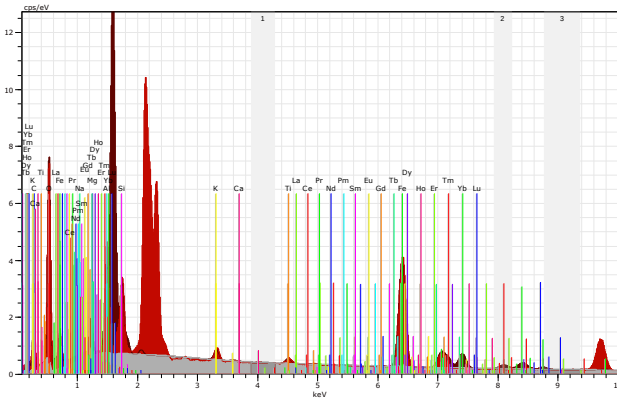


(a2)

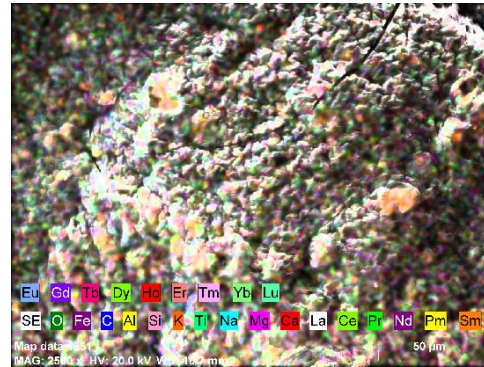
Spectrum: Map

Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	67.24	67.24	65.91	21.1
Carbon	K-series	22.16	22.16	28.93	7.7
Calcium	K-series	5.04	5.04	1.97	0.2
Silicon	K-series	2.20	2.20	1.23	0.1
Potassium	K-series	0.53	0.53	0.21	0.0
Sodium	K-series	1.15	1.15	0.79	0.1
Aluminium	K-series	0.83	0.83	0.48	0.1
Magnesium	K-series	0.65	0.65	0.42	0.1
Iron	K-series	0.19	0.19	0.05	0.0
Total:		100.00	100.00	100.00	

(a3)



(b1)



(b2)

Spectrum: Map

Element	Series	un. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	76.34	76.35	83.86	39.3
Iron	K-series	7.22	7.22	2.27	0.3
Carbon	K-series	7.95	7.95	11.63	5.1
Aluminium	K-series	1.12	1.12	0.73	0.2
Silicon	K-series	1.14	1.14	0.71	0.1
Potassium	K-series	0.27	0.27	0.12	0.0
Titanium	K-series	0.24	0.24	0.09	0.0
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Magnesium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Calcium	K-series	0.02	0.02	0.01	0.0
Lanthanum	L-series	0.04	0.04	0.01	0.0
Cerium	L-series	0.02	0.02	0.00	0.0
Praseodymium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Neodymium	L-series	0.01	0.01	0.00	0.0
Promethium	L-series	0.04	0.04	0.01	0.0
Samarium	L-series	0.01	0.01	0.00	0.0
Europium	L-series	0.02	0.02	0.00	0.0
Gadolinium	L-series	0.03	0.03	0.00	0.0
Terbium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Dysprosium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Holmium	L-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Erbium	L-series	0.03	0.03	0.00	0.0
Thulium	L-series	2.07	2.07	0.22	1.1
Ytterbium	L-series	3.38	3.38	0.34	0.5
Lutetium	L-series	0.05	0.05	0.00	0.0
Total:		100.00	100.00	100.00	

(b3)

Şekil 4.13. Paligorskit-kitosan mikrokapsül adsorpsiyon öncesi EDX analizi (a1), Elementel haritalama (a2), Haritalama spektrumu (a3) adsorpsiyon sonrası EDX analizi (b1), Elementel haritalama (b2), Haritalama spektrumu (b3)

4.4. NTE Geri Kazanımı için Adsorpsiyon Çalışmaları Sonuçları

4.4.1. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinden 10'ar mL alınarak 0,10; 0,20; 0,50 ve 1,00 gram tartılan reçineler ve mikrokapsüller üzerine ayrı ayrı ilave edilerek adsorban miktarının etkisi incelendi.

Artan adsorban miktarı değerlerine karşılık elde edilen La, Ce ve Nd adsorpsiyon verimlerine ilişkin deneysel sonuçlar sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları, artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon verimlerinin artarak belli bir değerde plato değerine ulaşarak sonrasında sabit kaldığını göstermektedir. Adsorban miktarı artırılması ile geri kazanım verimi artırılabilen ancak adsorpsiyon yoğunluğu azalabilmektedir. Bu durum, adsorpsiyon sırasında adsorban miktarının artırılmasıyla mevcut adsorpsiyon merkezleri sayısının artarken bazı adsorpsiyon merkezlerinin doymamış olarak kalması ve sonuçta adsorpsiyon veriminin artması gerçeğiyle ilgilidir (Attallah ve diğ., 2019; Kabay ve diğ., 1998).

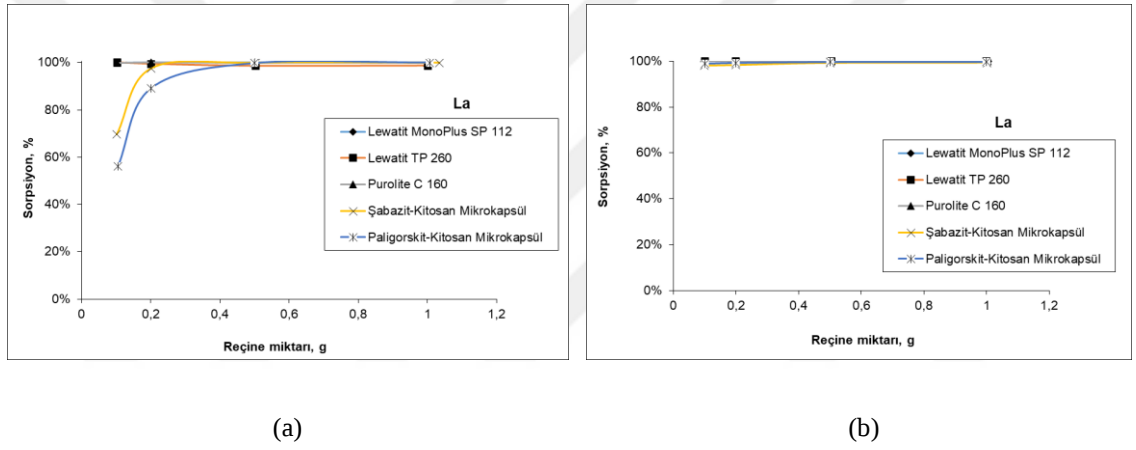
Çalışmamızda tespit edilmiştir ki bu plato değeri tüm numunelerde, ticari reçineler için daha düşük adsorban miktarında elde edilirken, benzer adsorpsiyon verimleri daha fazla doğal malzeme kullanarak elde edilebilmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, La elementi geri kazanımında reçinelerde kırmızı çamur ve boksit için 0,1 gr adsorban miktarında; doğal malzemelerde kırmızı çamur ve boksit için 0,5 gr adsorban miktarında optimum değere ulaşılmaktadır ve plato değerlerine ulaşıldığında %99,7'den büyük adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Ce elementi geri kazanımında reçinelerde kırmızı çamur ve boksit için 0,1 gr adsorban miktarında; doğal malzemelerde ise kırmızı çamur ve boksit için 0,5 gr adsorban miktarında optimum değere ulaşılmaktadır ve plato değerlerine ulaşıldığında reçineler için %99,7'den, doğal malzemeler için %98,8'den büyük adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Nd elementi geri kazanımında ise reçinelerde kırmızı çamur ve boksit için 0,1 gr adsorban miktarında; doğal malzemelerde kırmızı çamur için 0,5 gr boksit için ise 0,2 gr adsorban miktarında optimum değere ulaşılmaktadır ve plato değerlerine ulaşıldığında reçineler için %99,7'den, doğal malzemeler için ise kırmızı çamur

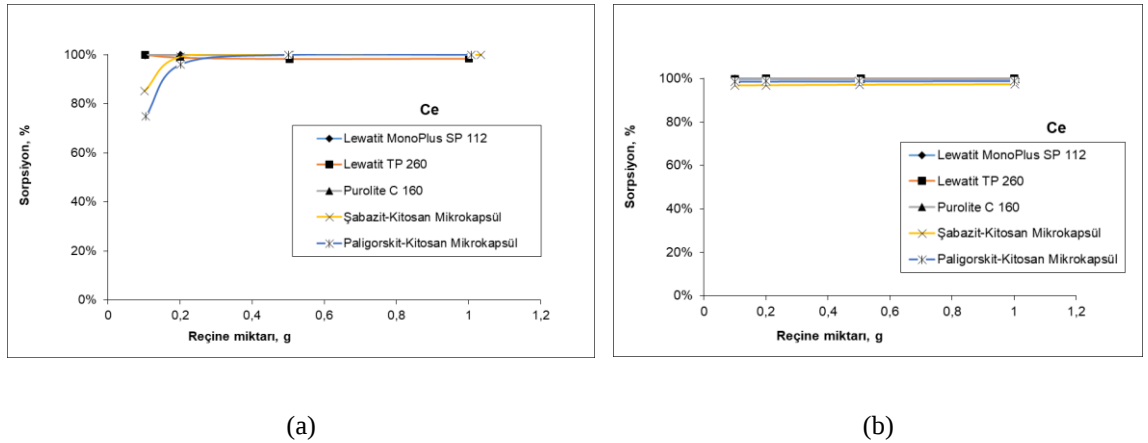
numunesinde %99,9'dan, boksit numunesinde %98,6'dan büyük adsorpsiyon verimine ulaşmıştır.

Junior ve arkadaşları (2022), reçine ile La ve Ce adsorpsiyonu üzerine olan çalışmalarında bizim çalışmamıza benzer şekilde reçine dozunu artırdıkça adsorpsiyon oranının arttığını bulmuşlardır. Ayrıca en iyi reçine miktarları M4195 ve TP207 için 1 gr, XUS43605 için 2 gr olarak tespit edilmiştir.

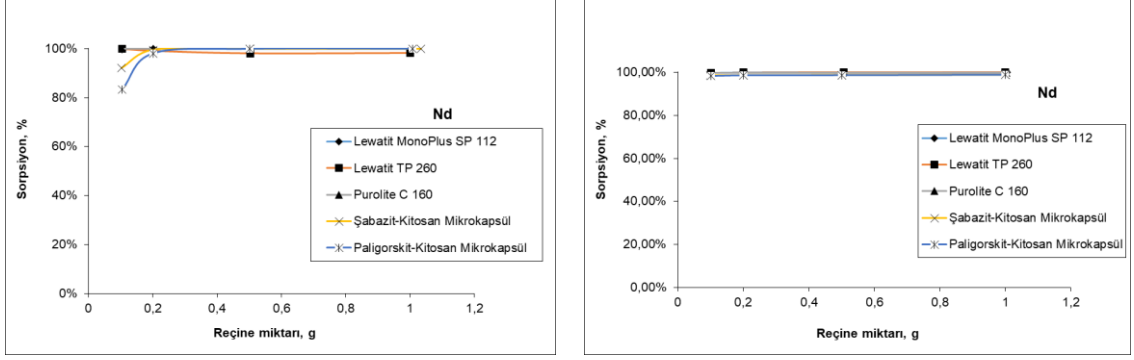
Fatah ve Elashry (2022) Cyanex 921 iyon değiştirici ile emprenye edilmiş Amberlite XAD-4 adsorbanı kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 100 mg'lık bir dozla lantan iyonlarının yaklaşık %95'inin giderilebildiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.14. La Elementi Adsorban Miktarı Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%) Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)



Şekil 4.15. Ce Elementi Adsorban Miktarı Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%) Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)



(a)

(b)

Şekil 4.16. Nd Elementi Adsorban Miktarı Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%)
Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)

4.4.2. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisinin incelenmesi

0,1 gram tartılan reçine ve mikrokapsüllerin üzerine 10,0 mL, 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltileri ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (kırmızı çamur için 30, 60, 90, 120, 180 dakika, 6 ve 24 saat; boksit için ise reçinelerde 30, 60, 90, 120, 180 dakika, 6 ve 24 saat, mikrokapsüllerde 1, 3, 6, 12, 18, 24 ve 30 saat) 150 devir/dk karıştırıldı ve NTE içerikleri ICP MS ile ölçüldü.

Sorpsiyon prosesi zamana karşı gelişen bir proses olup zamanla adsorpsiyon veriminin artması ve belli bir zamanda bir plato değerine ulaşması beklenir. Temas süresine karşılık elde edilen La, Ce ve Nd adsorpsiyon verimlerine ilişkin deneysel sonuçlar sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.

Çalışma sonuçları adsorpsiyon verimlerinin beklendiği üzere artarak belli bir değerde plato değerine ulaşarak sonrasında sabit kaldığını göstermektedir. Deneysel çalışmalar reçinelerin optimum değerlere doğal malzemelere göre daha kısa sürede ulaştıklarını göstermektedir. La elementi geri kazanımında kırmızı çamur numunesinde reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 1 saat içinde plato değerine ulaşırken, Lewatit TP 290 6 saat, Purolite C160 ise 2 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,6’dan büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir; doğal malzemelerde ise 24 saate kadar adsorpsiyon verimi sürekli artmış ve şabazit-kitosan mikrokapsülde %69,8, paligoskit-kitosan mikrokapsülde ise %56 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Aynı elementin boksit numunelerinde ise reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 ve Purolite

C160 6 saat, Lewatit TP 260 ise 24 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,7'den büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir, doğal malzemelerde ise 30. saatte plato değerine ulaşılmış olup %99'un üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Ce elementi geri kazanımında kımızı çamur numunesinde reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 1 saat içinde plato değerine ulaşırken, Lewatit TP 290 6 saat, Purolite C160 ise 2 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,6'dan büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir; doğal malzemelerde ise 24 saate kadar adsorpsiyon verimi sürekli artmış ve şabazit-kitosan mikrokapsülde %85,3, paligoskit-kitosan mikrokapsülde ise %74,9 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Ce elementi boksit numunesinde; reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 ve Purolite C160 24 saat, Lewatit TP 260 ise 6 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,5'den büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir; doğal malzemelerde ise plato değerine ulaşmak 30 saat sürmüş ve %98,8'in üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Nd elementi geri kazanımında kımızı çamur numunesinde reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 1 saat içinde plato değerine ulaşırken, Lewatit TP 290 6 saat, Purolite C160 ise 2 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,6'dan büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir; doğal malzemelerde ise 24 saate kadar adsorpsiyon verimi sürekli artmış ve şabazit-kitosan mikrokapsülde %92,2, paligoskit-kitosan mikrokapsülde ise %83,3 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Aynı elementin boksit numunesinde; reçinelerde Lewatit MonoPlus SP112 ve Lewatit TP 260 24 saat, Purolite C160 ise 6 saat içinde plato değerine ulaşabilmiş ve plato değerlerinde %99,7'den büyük adsorpsiyon verimi elde edilmiştir; doğal malzemelerde ise plato değerine ulaşmak 30 saat sürmüş ve %99,1'in üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

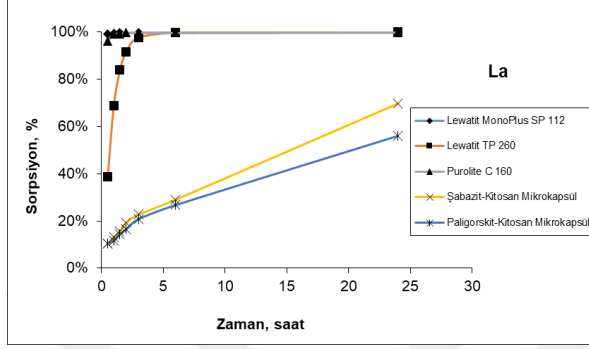
Duman (2023) çalışmasında La elementi için 120 dakikada plato değerine ulaşıldığını tespit etmişlerdir.

Khawassek ve arkadaşları (2019) ise Dowex 50X8 reçinesi ile yaptıkları çalışmalarda reaksiyonun 75. dakikada maksimum değere ulaştığını tespit etmişlerdir.

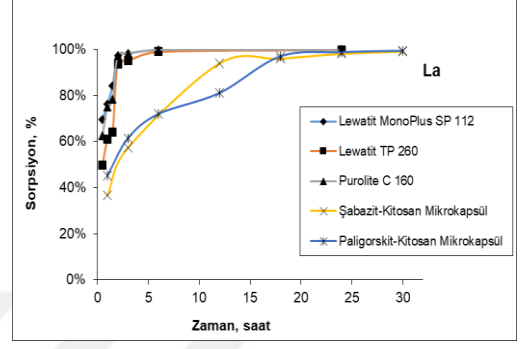
Aysan ve arkadaşları (2016) şabazit ile gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarında 0-3 saat arasında zamanın etkilerini inceledikleri denemeleri yaparak reaksiyonun ilk 15 dakikada hızlı olduğu ve 60 dakikada plato değerine ulaştığını

gözlemlemiştir. Reaksiyonun hızlı başlangıcı tek katmanlı adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

Esmâ ve diğ. (2014) La adsorpsiyonu çalışmalarında Lewatit TP 207 ve Lewatit TP260 reçineleri ile 30 dakikada plato değerine ulaşmışlardır.

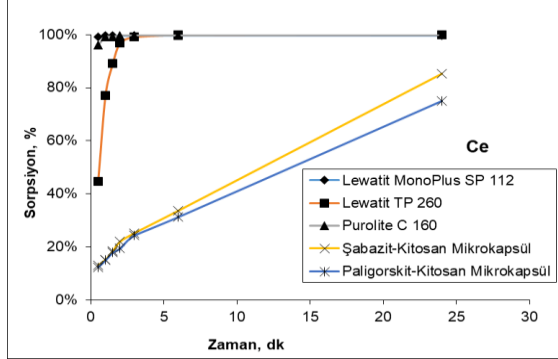


(a)

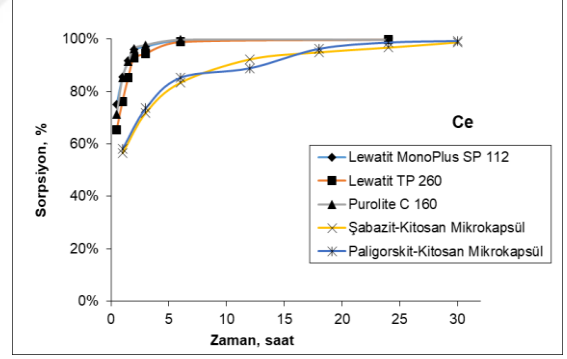


(b)

Şekil 4.17. La Elementi Temas Süresi Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%) Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)

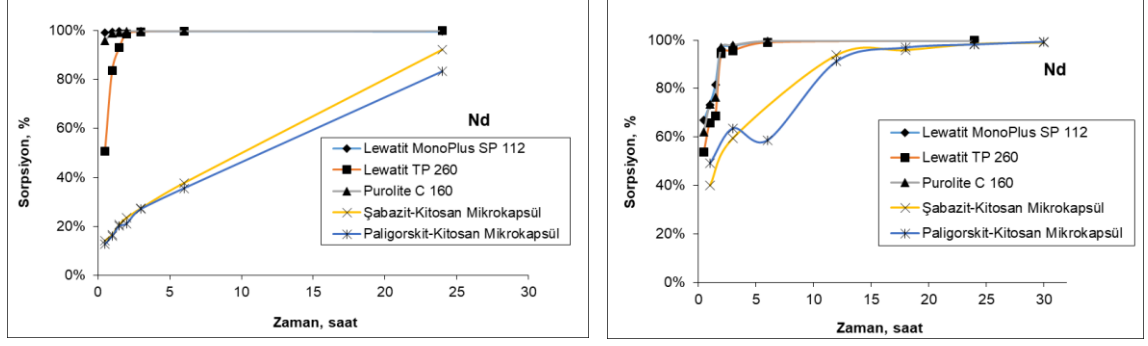


(a)



(b)

Şekil 4.18. Ce Elementi Temas Süresi Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%) Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)



(a)

(b)

Şekil 4.19. Nd Elementi Temas Süresi Değişkeni ile Adsorpsiyon Kazanımları (%)
Kırmızı Çamur (a), Boksit (b)

4.4.3. Adsorpsiyon prosesinde kinetik çalışma

Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon prosesinin dizaynında önemli bir veri olarak kullanılabilen adsorpsiyon hızının tahmininde ve denge anında adsorplanan madde miktarının belirlenmesi için çok önemlidir. Bu amaçla, adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını incelemek amacıyla pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Lagergren denklemi olarak da bilinen pseudo-birinci derece denklem, reaksiyonları tanımlamada kullanılırken, pseudo-ikinci derece denklem katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesini hesaplamada kullanılır. Pseudo-birinci derece model yalnızca başlangıç aşamasındaki adsorpsiyon prosesi için geçerli olup çözünen maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunu açıklar. Pseudo-birinci derece denklem kullanılarak sadece k_{ad} hesaplanabildiğinden q_e hesabı için pseudo-ikinci derece denklem kullanılmaktadır. Bu model, çözünen maddenin adsorpsiyon hızının adsorban üzerindeki mevcut aktif alanlarla orantılı olduğunu varsayar (Alaqrbeh, 2021; Edebali, 2010; Ganesan ve Halliah, 2019).

La elementi için kinetik modelleme grafikleri Şekil 4.20 ve 4.21’de, Ce için Şekil 4.22 ve 4.23’de, Nd için ise Şekil 4.24 ve 4.25’de gösterilmektedir.

Her iki kinetik model için Bölüm 1.5’de verilen 1.9-1.13 nolu formüllerle hesaplanan parametreler ise La, Ce ve Nd için sırasıyla Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da verilmiştir.

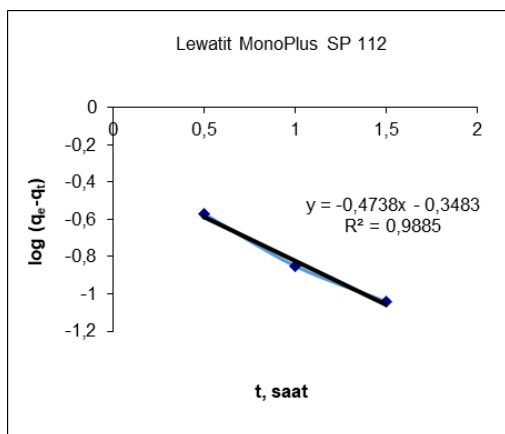
La, Ce ve Nd elementleri için yapılan hesaplamalar sonucunda; kırmızı çamur numunesinde Purolite C160 reçinesi ile yapılan çalışmalar dışında tüm deneysel çalışmalarda her iki model için de 0,9'dan büyük R^2 değerleri elde edilerek bu modellerin çıktısı olan denge anında adsorplanan madde miktarı (q_e) ve hız sabitleri (k_{ad} ve k_2) verileri elde edildi. Kırmızı çamur numunesinde, 3 elementin kinetik çalışmalarına bakıldığında, Ce elementi için Lewatit TP260 Pseudo-birinci derece kinetik modele, diğer tüm deneysel çalışmalar ise Pseudo-ikinci derece kinetik modele yüksek oranda uyum sağlarken, doğal malzemelerle gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunda Pseudo-birinci derece kinetik modele uyum sağlanmaktadır. Boksit numunesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise; her 3 element için hem reçineler hem de doğal malzemelerle Pseudo-ikinci derece kinetik modele uyum sağlanmaktadır. Çalışmaların çoğunun yüksek oranda uyumlu olduğu Pseudo-ikinci derece kinetik model sayesinde hem denge anındaki adsorplanan madde miktarı hem de reaksiyon hız sabiti hesaplanabilmiştir.

Duman (2023) çalışmasında reaksiyon kinetiğinin pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu saptamıştır.

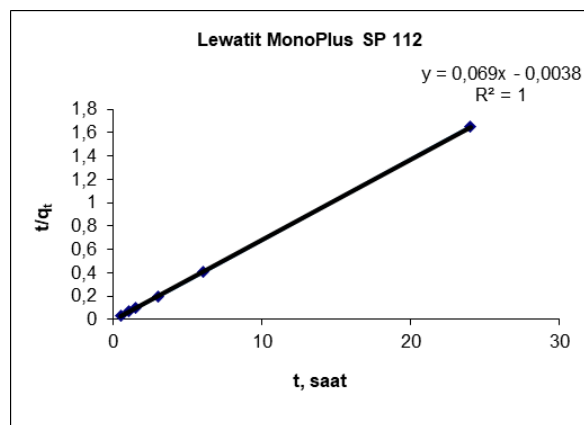
Khawassek ve arkadaşlarının (2019) Dowex 50X8 reçinesi ile yaptıkları çalışmaların sonucunda reaksiyon kinetiğinin pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu saptamışlardır.

Lee ve arkadaşlarının (2015) Ce ve Nd elementleri ile gerçekleştirdikleri deneysel çalışmalarında pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu saptanmıştır.

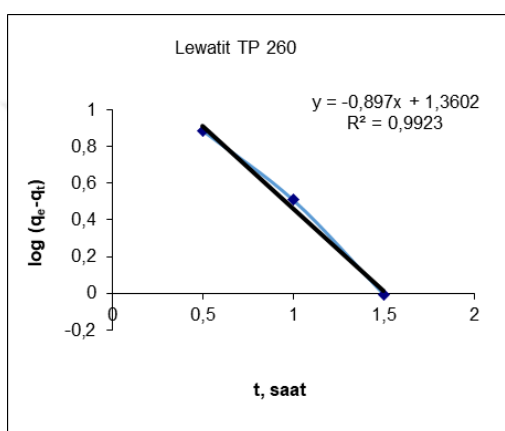
Aysan ve arkadaşları (2016) şabazit ile gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarında reaksiyon kinetik çalışmalarının pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.



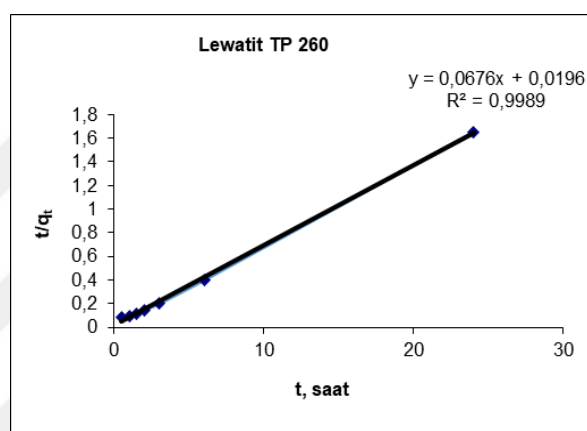
(a)



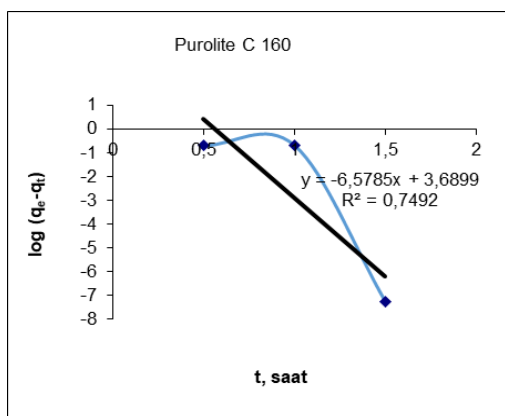
(b)



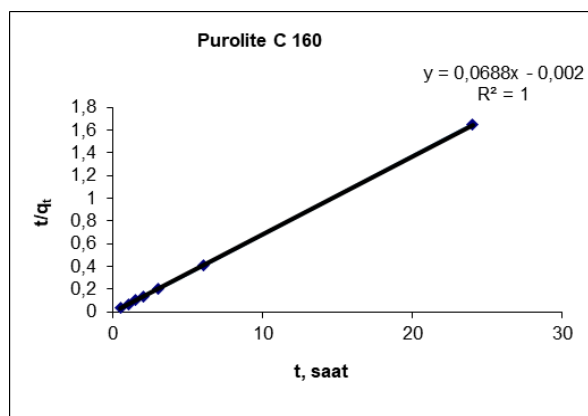
(a)



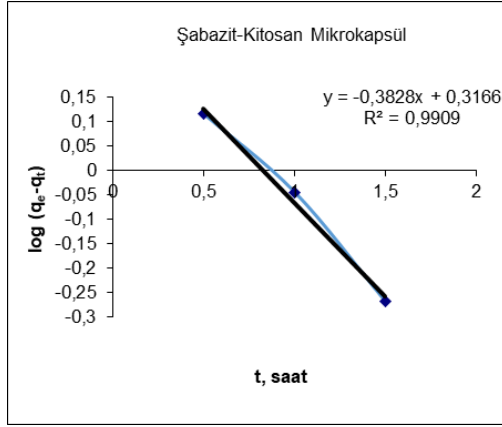
(b)



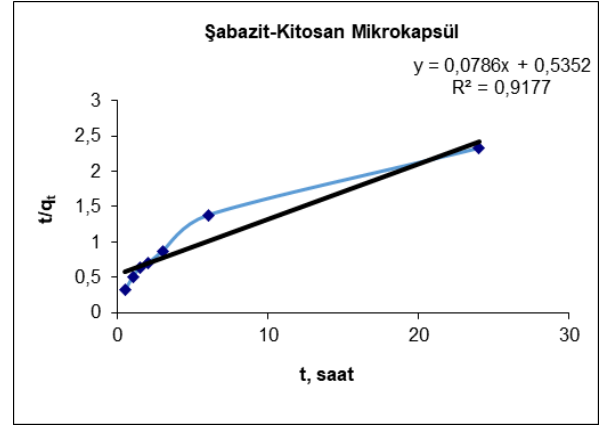
(a)



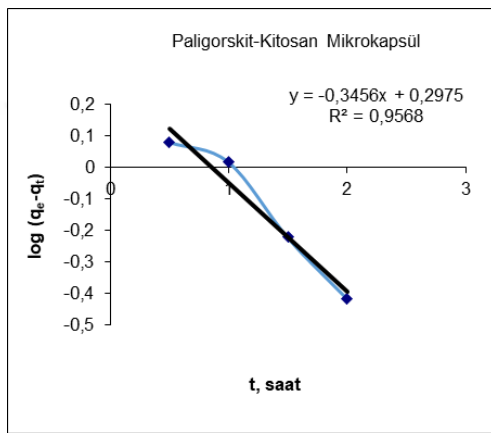
(b)



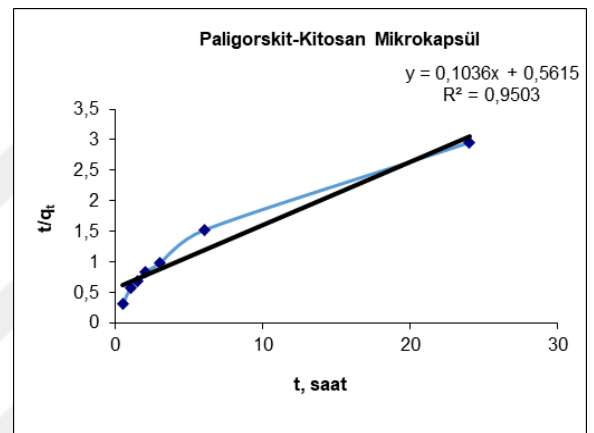
(a)



(b)

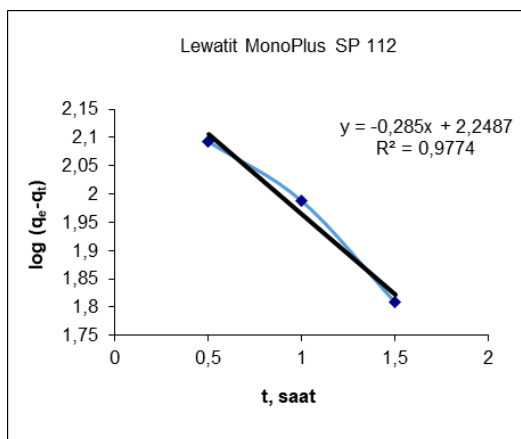


(a)

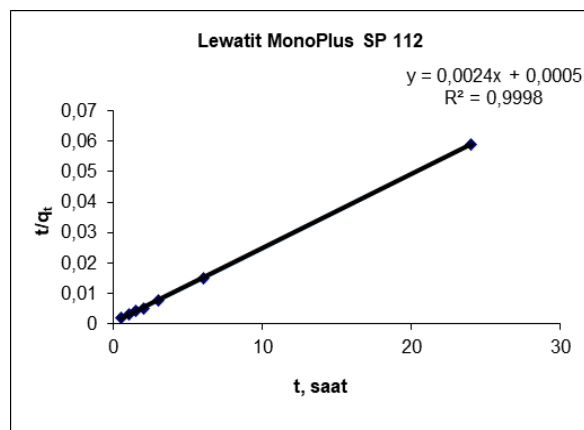


(b)

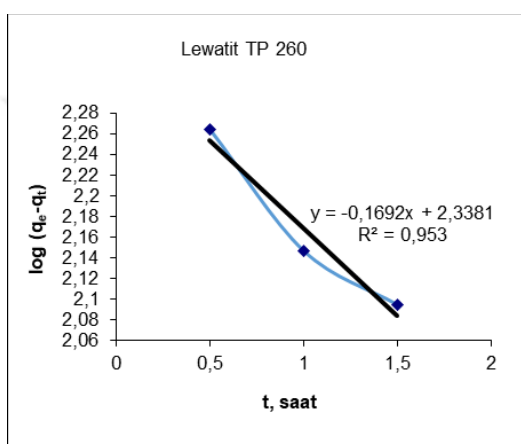
Şekil 4.20. La Elementi Kırmızı Çamur Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)



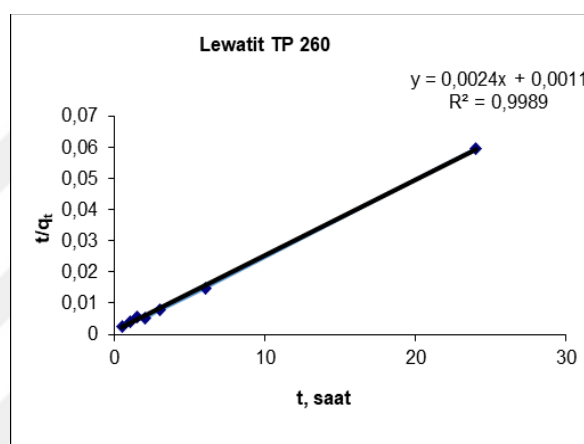
(a)



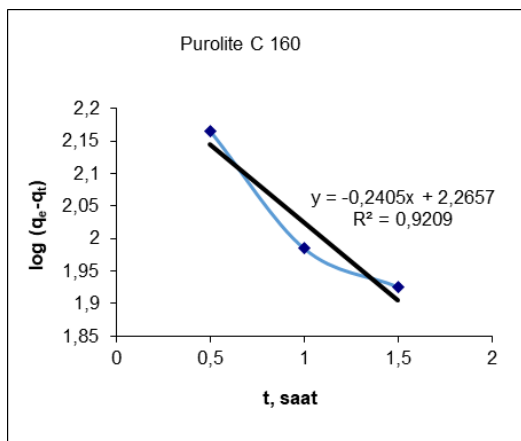
(b)



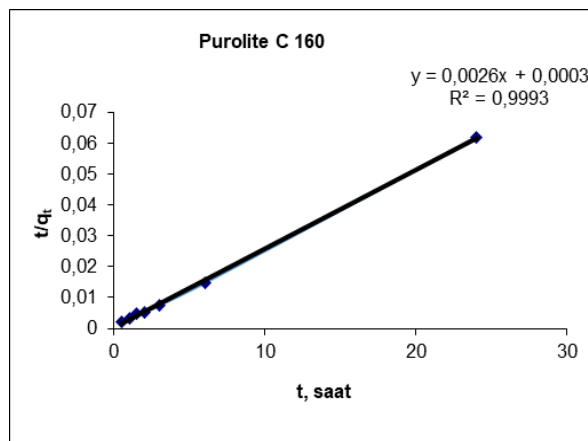
(a)



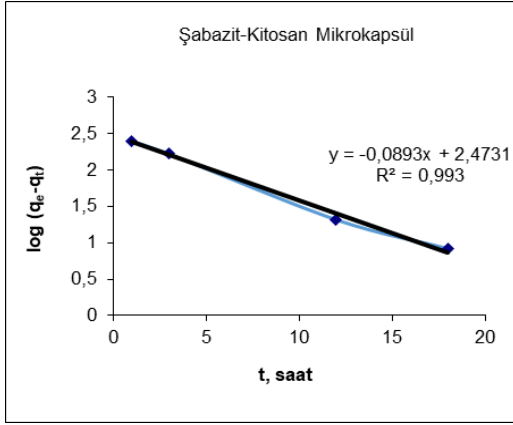
(b)



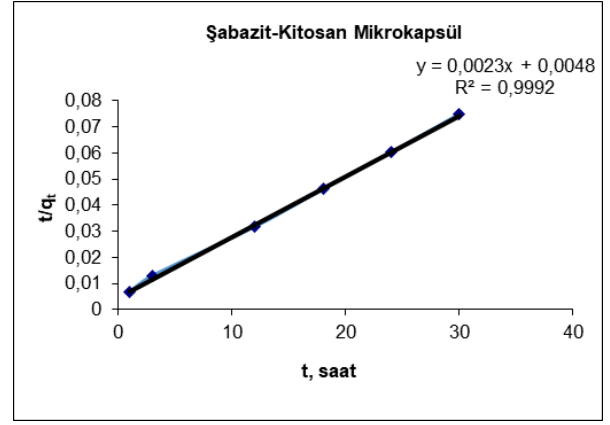
(a)



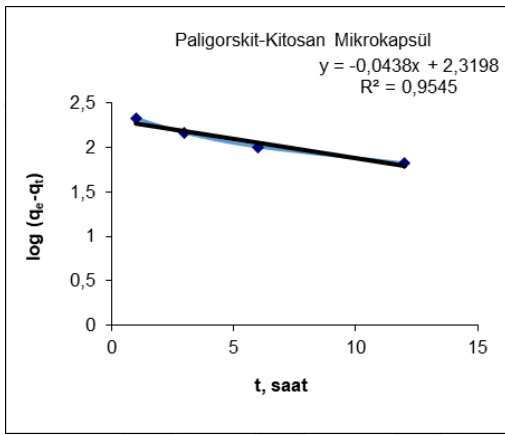
(b)



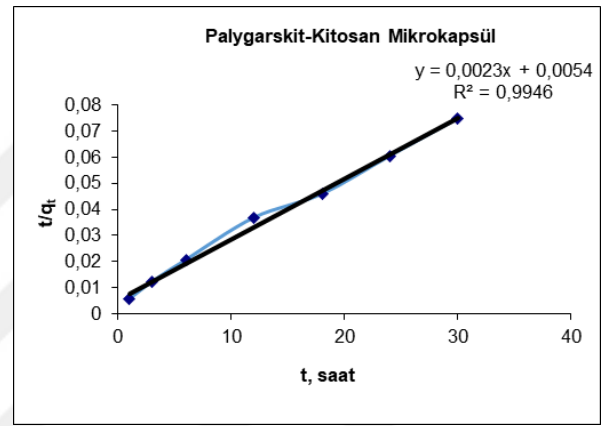
(a)



(b)



(a)

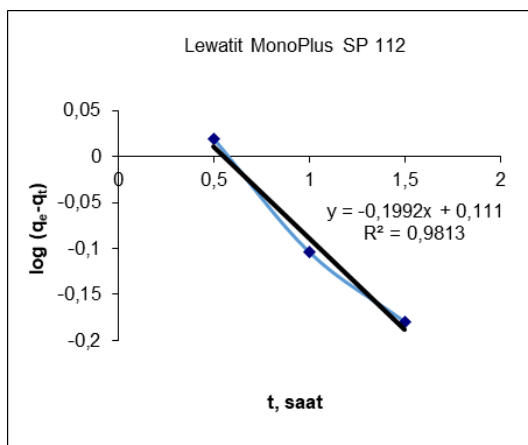


(b)

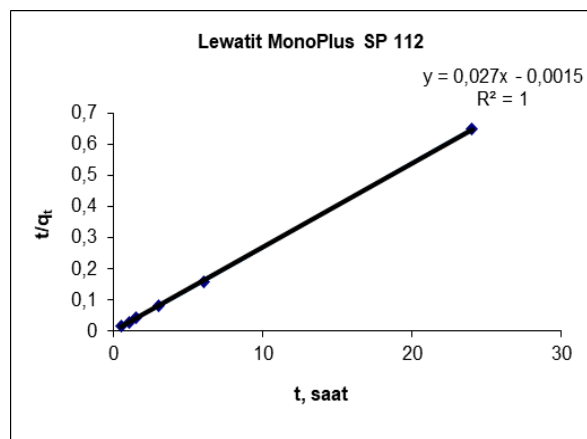
Şekil 4.21. La Elementi Boksit Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)

Çizelge 4.7. La Elementinin Adsorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo – Birinci Derece ve Pseudo – İkinci Derece Kinetik Modeline ait Parametreler

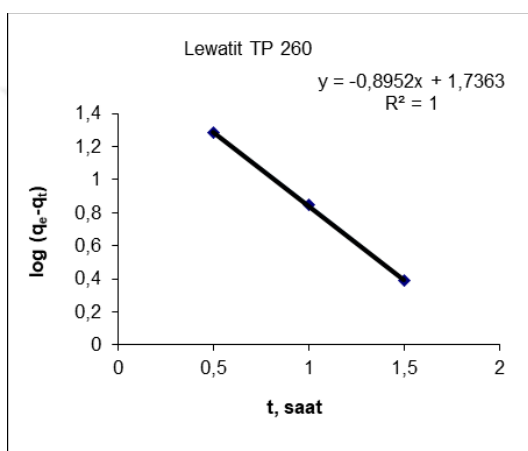
NUMUNE	ADSORBAN	Birinci-derece kinetik model		İkinci-derece kinetik model		
		$k_{ad} \times 10^2$	R^2	$k_2 \times 10^2$	R^2	q_e
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	109,12	0,989	-125,29	1,00	14,49
	Lewatit TP260	206,58	0,992	23,32	0,999	14,79
	Purolite C 160	1515,03	0,749	-236,67	1,000	14,53
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	88,16	0,991	1,15	0,918	12,72
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	79,59	0,957	1,19	0,950	9,65
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	65,64	0,977	1,15	1,00	416,67
	Lewatit TP260	38,97	0,953	0,52	0,999	416,67
	Purolite C 160	55,39	0,921	2,25	0,999	384,62
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	20,57	0,993	0,11	0,999	434,78
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	10,09	0,955	0,10	0,995	434,78



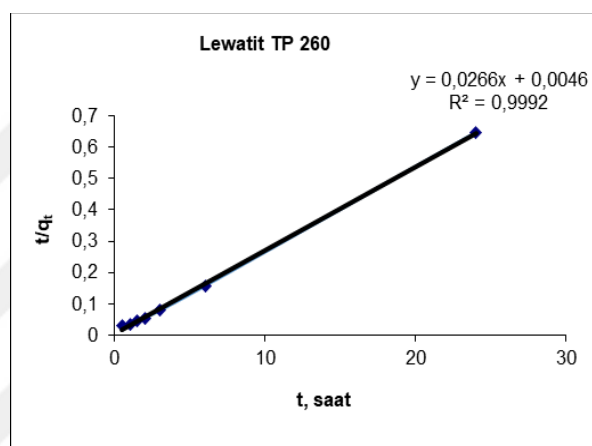
(a)



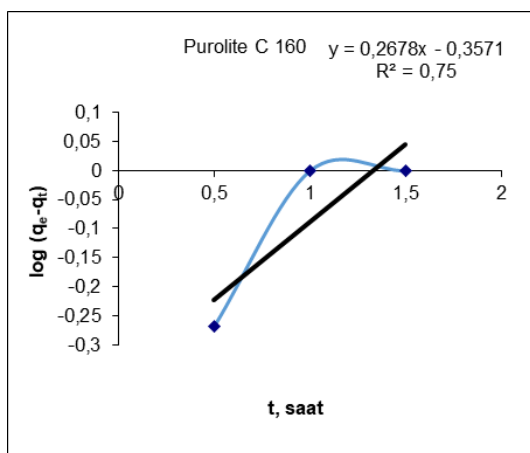
(b)



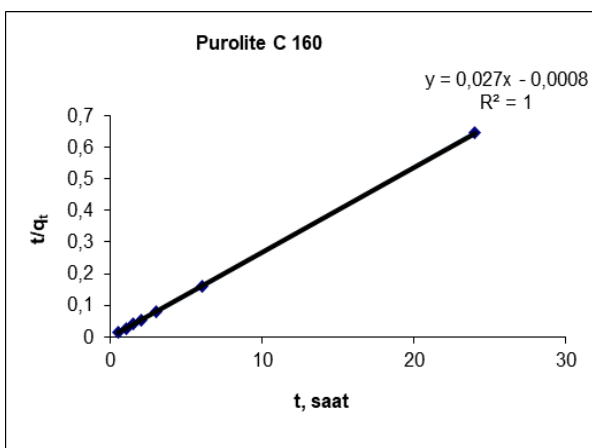
(a)



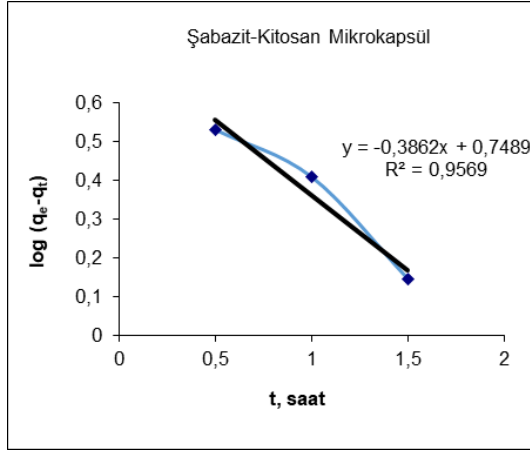
(b)



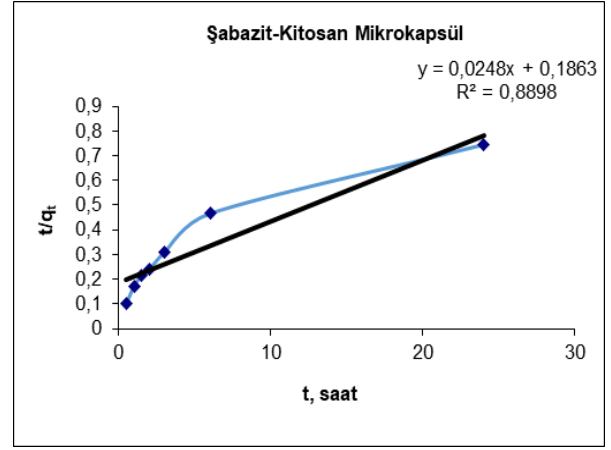
(a)



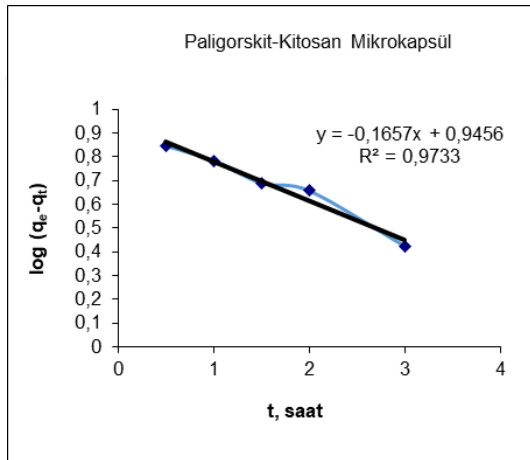
(b)



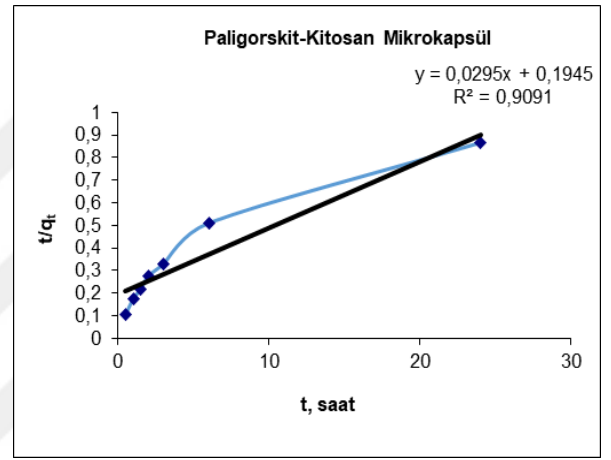
(a)



(b)

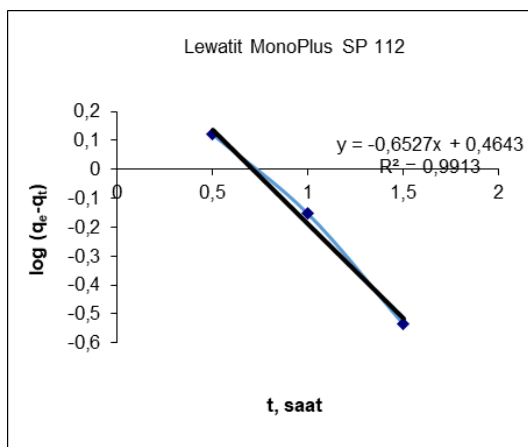


(a)

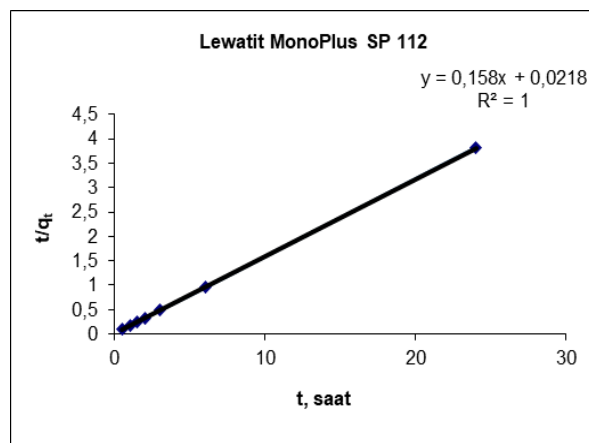


(b)

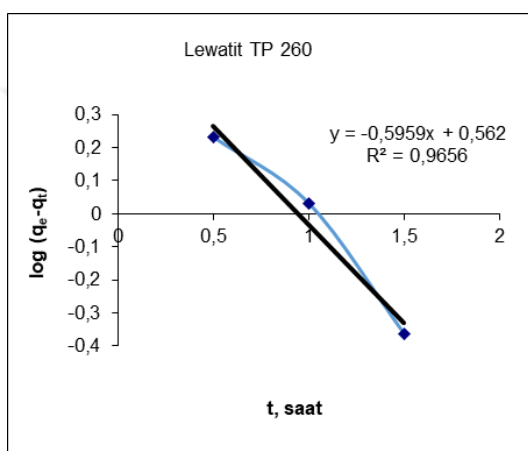
Şekil 4.22. Ce Elementi Kırmızı Çamur Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)



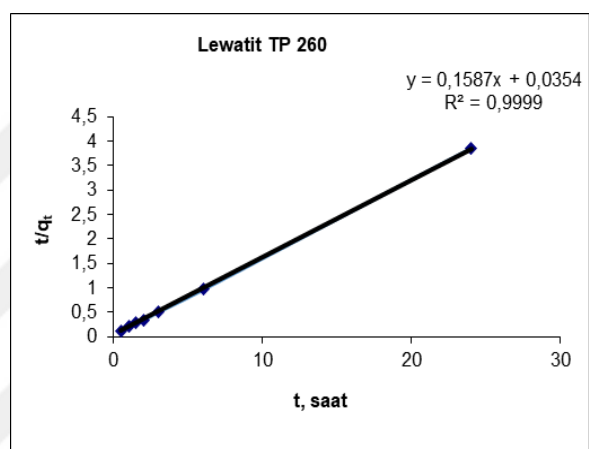
(a)



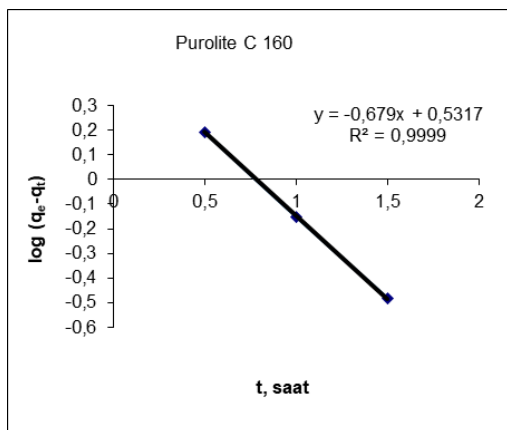
(b)



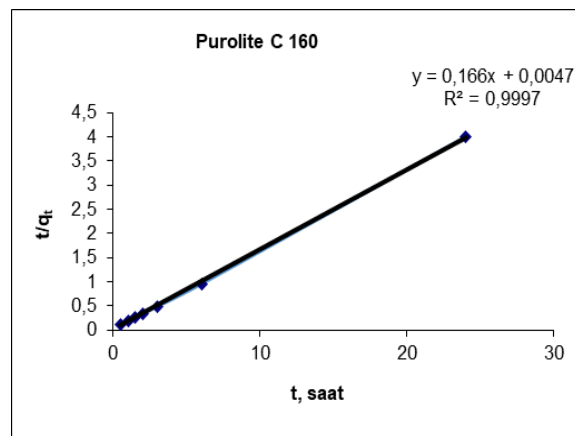
(a)



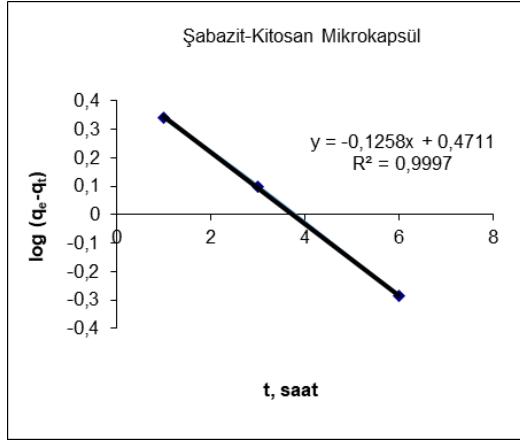
(b)



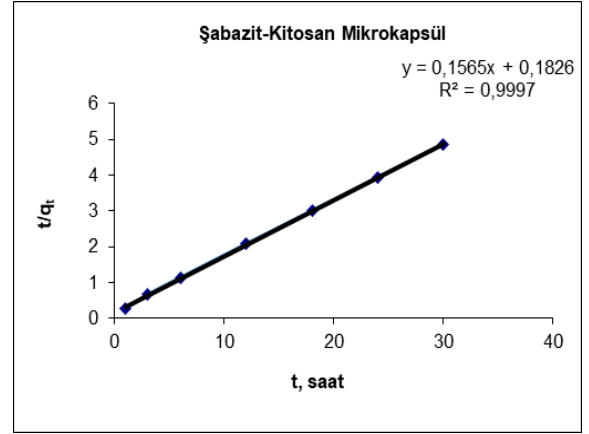
(a)



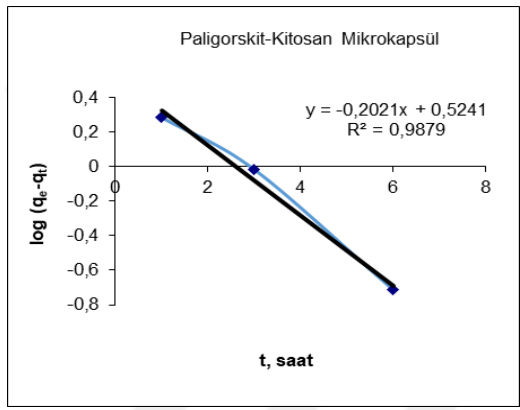
(b)



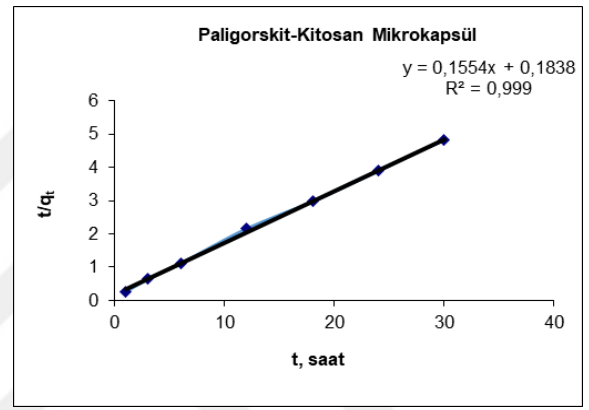
(a)



(b)



(a)

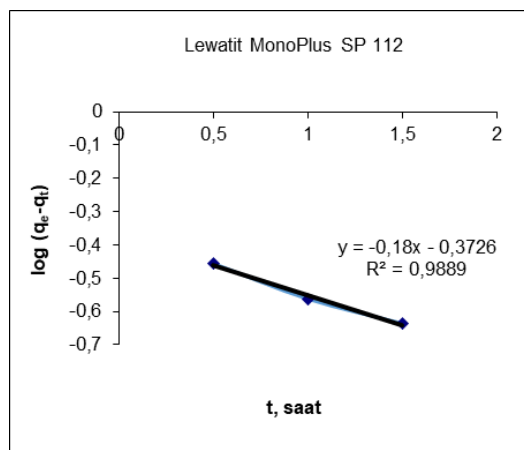


(b)

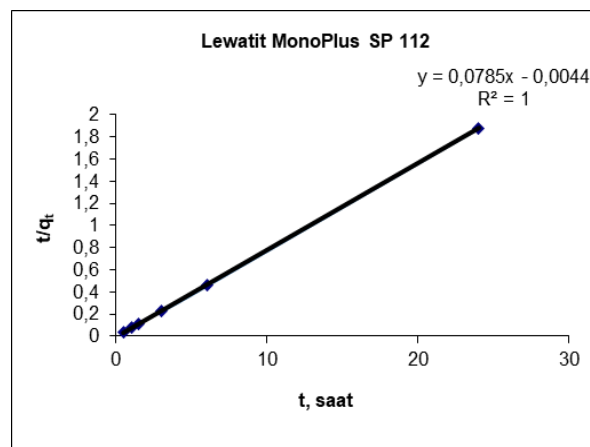
Şekil 4.23. Ce Elementi Boksit Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)

Çizelge 4.8. Ce Elementinin Adsorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo – Birinci Derece ve Pseudo – İkinci Derece Kinetik Modeline ait Parametreler

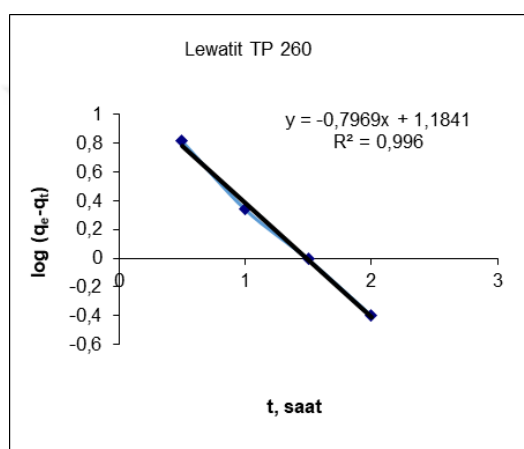
NUMUNE	ADSORBAN	Birinci-derece kinetik model		İkinci-derece kinetik model		
		$k_{ad} \times 10^2$	R^2	$k_2 \times 10^2$	R^2	q_e
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	45,88	0,981	-48,6	1,00	37,04
	Lewatit TP260	206,17	1,00	15,38	0,999	37,59
	Purolite C 160	-61,67	0,750	-91,13	1,00	37,04
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	88,94	0,957	0,33	0,890	40,32
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	38,16	0,973	0,45	0,909	33,90
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	150,32	0,991	114,51	1,00	6,33
	Lewatit TP260	137,24	0,966	71,15	1,00	6,30
	Purolite C 160	156,37	1,00	586,30	1,00	6,02
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	28,97	1,00	13,41	1,00	6,39
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	46,54	0,988	13,14	0,999	6,44



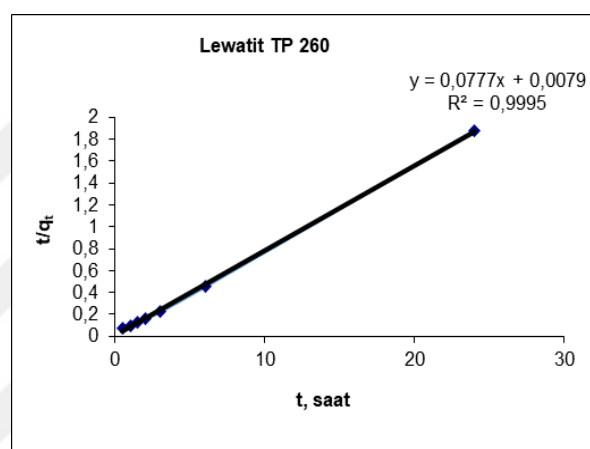
(a)



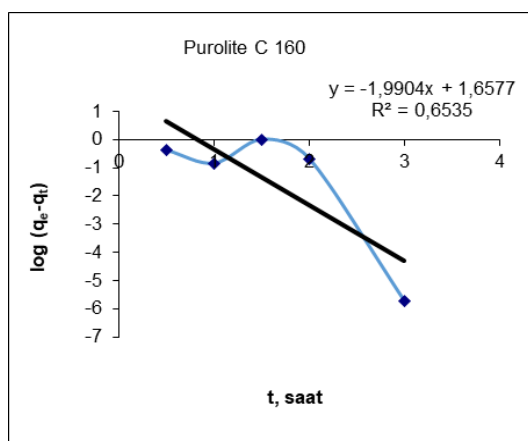
(b)



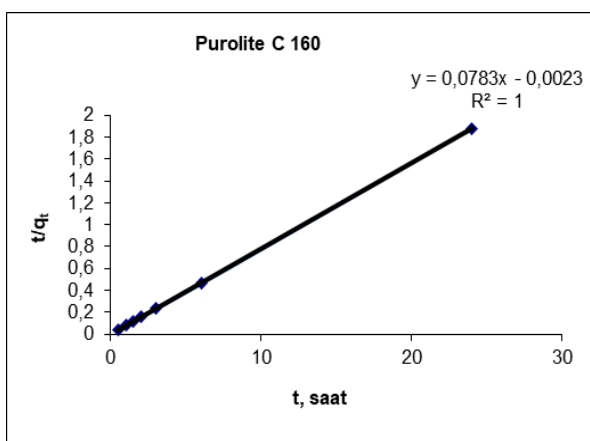
(a)



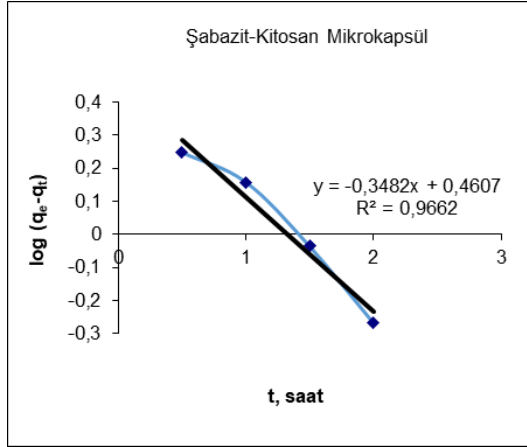
(b)



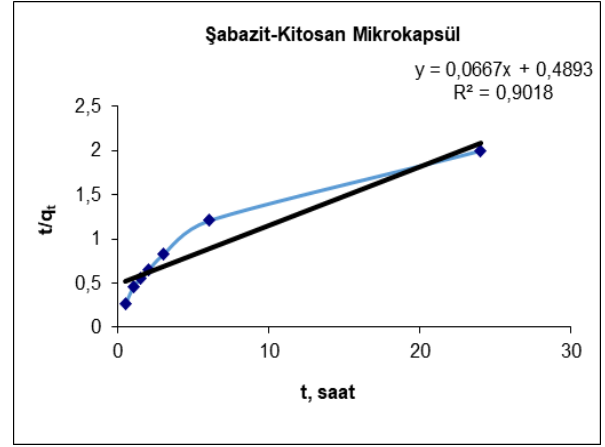
(a)



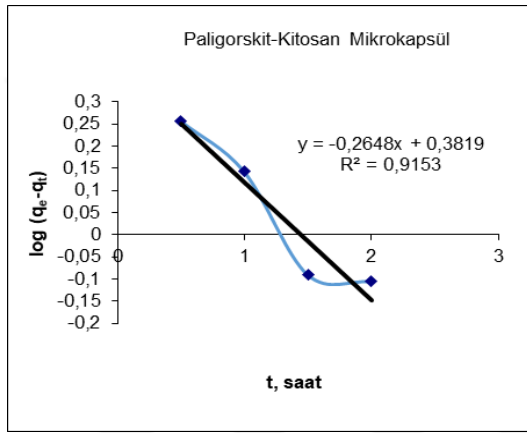
(b)



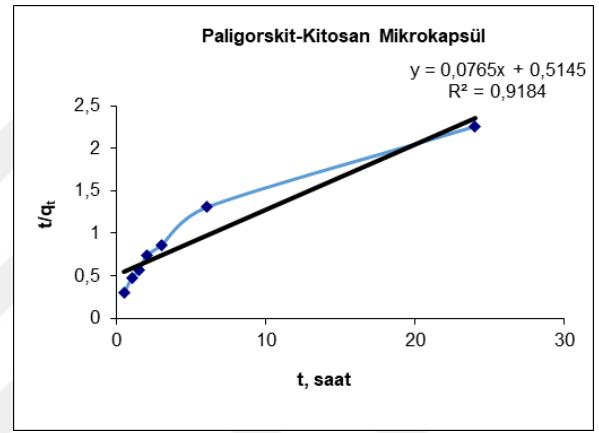
(a)



(b)

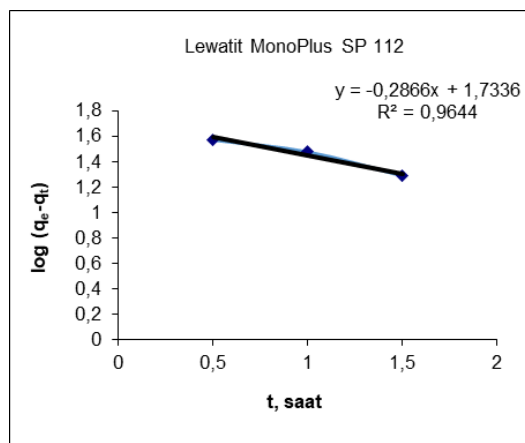


(a)

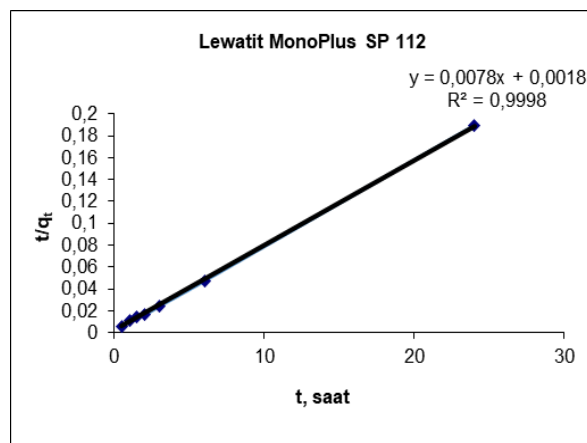


(b)

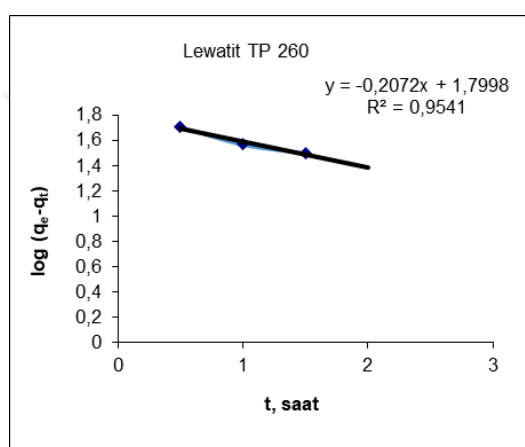
Şekil 4.24. Nd Elementi Kırmızı Çamur Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)



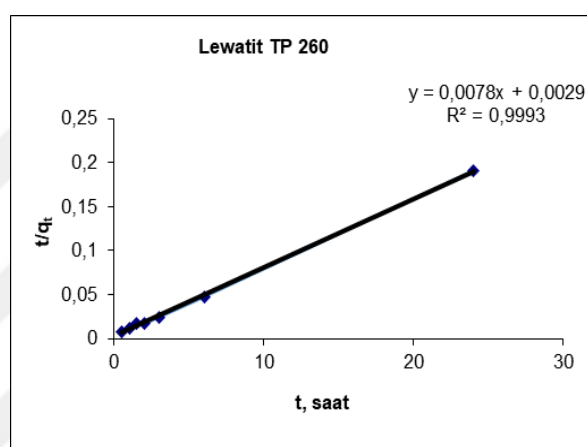
(a)



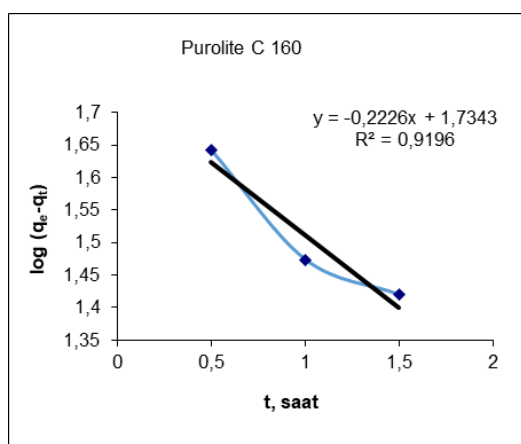
(b)



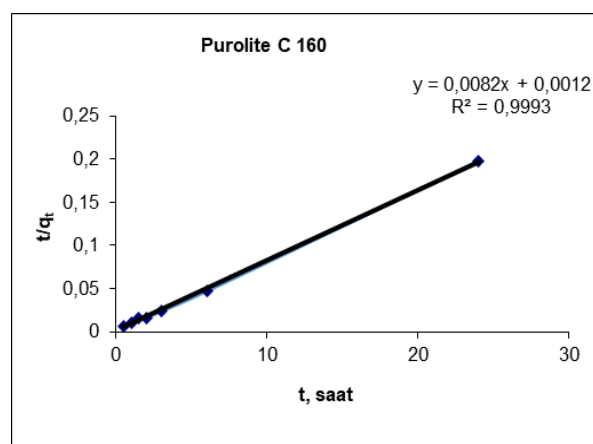
(a)



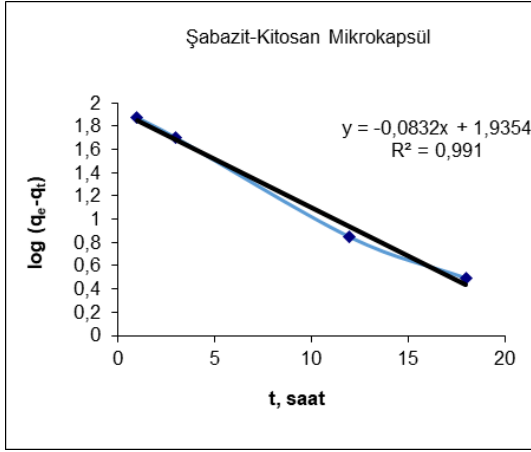
(b)



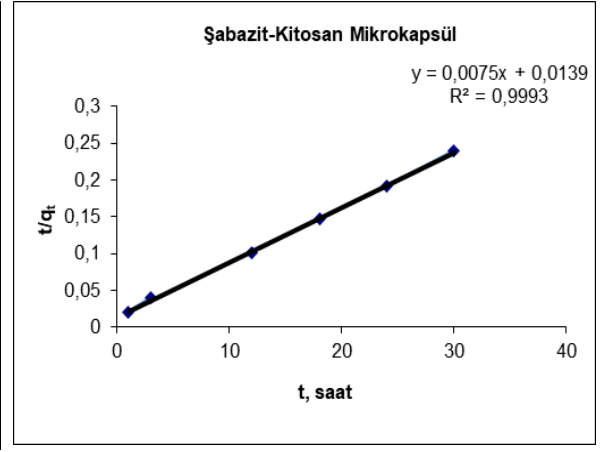
(a)



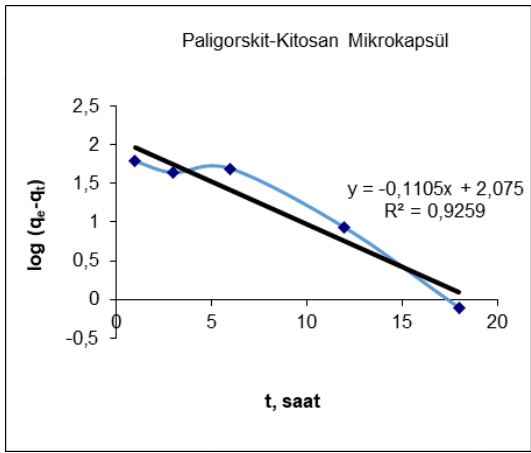
(b)



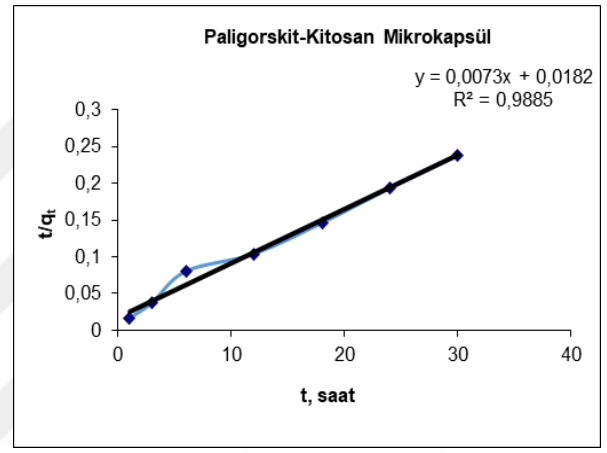
(a)



(b)



(a)



(b)

Şekil 4.25. Nd Elementi Boksit Numunesi Adsorpsiyon Kinetiği Pseudo – Birinci Derece (a), Pseudo – İkinci Derece (b)

Çizelge 4.9. Nd Elementinin Reçine ve Doğal Malzemelerle Adsorpsiyonu için Hesaplanan Pseudo – Birinci Derece ve Pseudo – İkinci Derece Kinetik Modeline ait Parametreler

NUMUNE	ADSORBAN	Birinci-derece kinetik model		İkinci-derece kinetik model		
		$k_{ad} \times 10^2$	R^2	$k_2 \times 10^2$	R^2	q_e
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	41,45	0,989	-140,05	1,00	46,73
	Lewatit TP260	183,35	0,996	76,42	1,00	32,26
	Purolite C 160	458,39	0,654	-266,56	1,00	26,46
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	80,19	0,966	0,91	0,902	29,76
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	60,98	0,915	1,14	0,918	32,36
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	66,02	0,964	3,38	1,00	26,32
	Lewatit TP260	47,72	0,954	2,1	0,999	46,73
	Purolite C 160	51,27	0,920	5,6	0,999	32,26
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	19,16	0,991	0,41	0,999	26,46
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	25,45	0,926	0,29	0,989	29,76

4.4.4. Adsorpsiyon üzerine pH etkisinin incelenmesi

0,1 gram tartılan reçinelere ve mikrokapsüllere ilave edilecek 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinin pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 civarında ayarlandı ve bu numunelerden 10,0 mL konuldu ve ısıtıcılı çalkalayıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı ve ICP MS ile analizler gerçekleştirildi.

Değişik pH değerlerinde hazırlanan numunelerde gerçekleştirilen La, Ce ve Nd adsorpsiyon verimleri sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

La, Ce ve Nd elementleri için grafikler incelendiğinde, kırmızı çamur numunelerinde reçineler için pH ile adsorpsiyon verimi çok fazla değişmezken, mikrokapsüller için pH değerleri nötre yaklaştıkça adsorpsiyon verimi artmıştır, tüm adsorbanlar için maksimum adsorpsiyon pH 5,11 ortamında gerçekleşmiştir ve pH 6'da adsorpsiyon verimi sabit kalmıştır. Benzer şekilde, Duman (2023) çalışmasında La için optimum pH değerini 6,21 olarak bulmuştur. Aynı çalışmada Ce için optimum pH 5,46, Nd için pH 6,01 olarak belirlenmiştir (Duman, 2023).

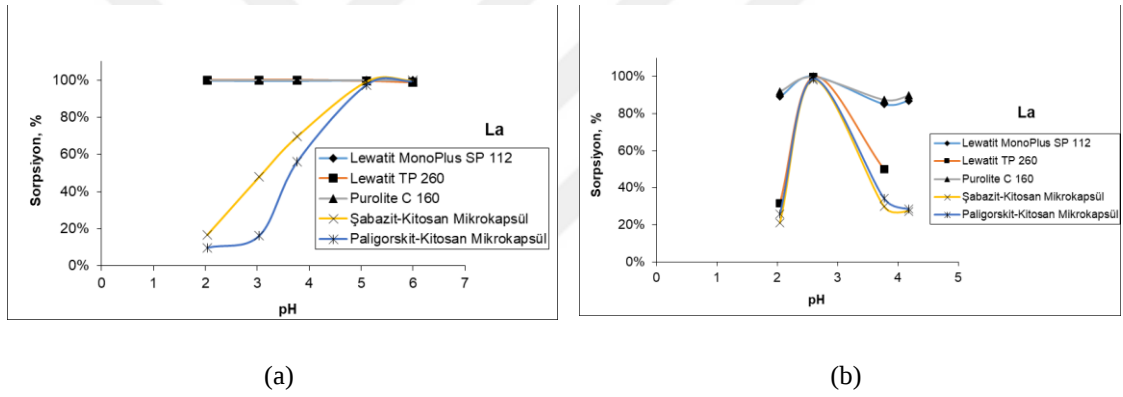
Boksit numunelerinde ise hem reçineler hem mikrokapsüller için orijinal numune pH'ında (pH=2,66) La, Ce ve Nd elementlerinin maksimum adsorpsiyon verimleri gerçekleşmiştir.

Başlangıç çözeltilerinin asitliğindeki artışla birlikte dinamik değişim kapasitesindeki azalma, H^+ iyonlarının rekabetçi adsorpsiyonunun yanı sıra reçinenin fonksiyonel gruplarının ayrışmasının bastırılmasından kaynaklanmaktadır (Heres ve diğ., 2018; Miller ve diğ., 2018). Düşük pH değerlerinde, fazla miktarda hidrojen iyonu bağlanma bölgeleri için element ile etkili bir şekilde rekabet edebilir, bu da daha düşük düzeyde element adsorpsiyonu ile sonuçlanır. Yüksek pH'da element daha kararlı hidroksit komplekslerine yol açar. Bu sonuç element adsorpsiyonunun, element ile yüzey fonksiyonel grupları ile kompleksleşmesi sonucu olduğunu göstermektedir. Literatüre göre iminodiasetik asit pKa değeri 2, fosfonik asitin ise 2 ve 5'tir. Bu nedenle pH artışı ile daha çok negatif bölge adsorpsiyon için kullanışlı hale gelmekte ve daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon artmaktadır (Esmâ ve diğ., 2014).

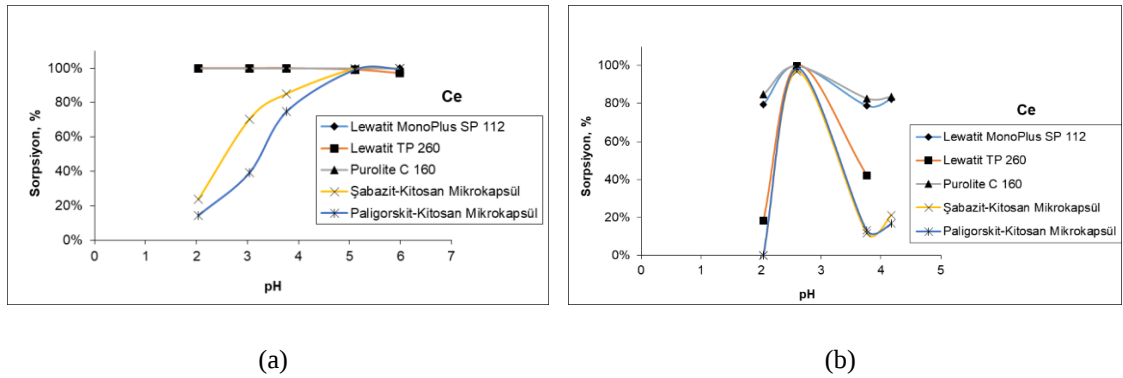
Lee ve arkadaşlarının (2015) Ce ve Nd elementlerinin Lewatit VP OC 1026 ile adsorpsiyonu üzerine olan çalışmasında Cd ve Ne elementleri için pH 1, 2, 3 ve 4 ortamlarında deneysel çalışmalar yapılmış ve bizim çalışmamıza benzer olarak pH'ın artışıyla adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Esmâ ve arkadaşlarının (2014) La adsorpsiyonu çalışmalarında Lewatit TP 207 için pH 1,5 - 4,6 aralığında yüksek adsorpsiyon verimi gözlerlerken, Lewatit TP 260 ile yaptıkları çalışmalarda pH 5,2 ortamında maksimum adsorpsiyon verimine ulaşmışlardır.

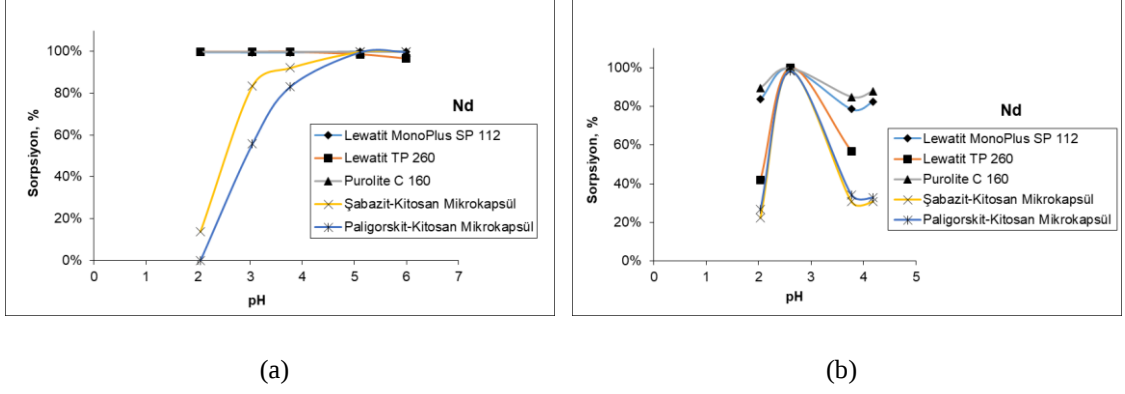
Khawassek ve ark (2019) çalışmalarında pH'ın 0,25'den 1,25'e artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin %4,3'ten %91,4'e artırdığını bularak ortam pH'ının reçine ile nadir toprak elementleri arasında etkileşime etkisi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.26. La Elementi pH'nın Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)



Şekil 4.27. Ce Elementi pH'nın Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)



Şekil 4.28. Nd Elementi pH'nın Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

4.4.5. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon prosesinde izoterm çalışmaları

Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, stok çözeltisinden seyreltme yapmadan ve seyreltme yaparak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,1 gram reçine ve mikrokapsül üzerine 10,0 mL ilave edildi. Çalkalayıcı ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinin konsantrasyonları orijinal çözelti, 1:1, 1:2 ve 1:3 olacak şekilde seyreltilerek hazırlandı. Dengeye gelen element-adsorban karışımı süzülerek reçine/mikrokapsül çözeltiden ayrıldı. Çözelti fazında dengedeki element konsantrasyonlarını belirlemek için ICP-MS ile ölçümü yapıldı.

Çözelti konsantrasyonları deneysel çalışmaları sonuçları kullanılarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Scatchard İzoterm Modellerine uygunlukları değerlendirildi.

La, Ce ve Nd elementleri için kırmızı çamur ve boksit numunelerinden reçine ve mikrokapsül ile adsorpsiyon deneysel çalışmaları Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de; çalışmalar sonucu hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 4.10, Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Ölçüm sonuçlarına göre La, Ce ve Nd elementleri için kırmızı çamur numunelerinde reçineler için 1:1 seyreltilmiş çözelti sonuçlarında maksimum

adsorpsiyon verimi yakalanmış ve Lewatit MonoPlus SP112 ve Purolite C160 reçineleri için seyreltme oranı arttıkça verim sabit kalırken, Lewatit TP 260 için hafif azalma gözlenmiştir ve %99,7'nin üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Kırmızı çamur numunelerinde doğal malzemelerde ise en yüksek adsorpsiyon verimi 1:3 seyreltilmiş numunelerde görülmüş, şabazit-kitosan mikrokapsül için La, Ce ve Nd elementlerinde sırasıyla %93,3, %96,8, %94,6; paligorskit-kitosan mikrokapsül için La, Ce ve Nd elementlerinde sırasıyla %78,7, %88,3 ve %94,6 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Boksit numunelerinde ise her 3 element için de tüm adsorbanlar için seyreltilmemiş numune sonuçlarında maksimum adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır (reçineler için %99,8 ve üzeri; doğal malzemeler için ise La, Ce ve Nd için sırasıyla %98,2, %96,2, %98,3 ve üzeri).

Langmuir izoterminde A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b ise adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermindeki X_m adsorpsiyon kapasitesini ve K adsorpsiyon enerji sabitini, E ise adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini göstermektedir. Scatchard izotermindeki Q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve K_s ise bağlanma sabitini göstermektedir. Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder. Freundlich ve D-R izotermi ise partikül yüzeyinin heterojen olduğu varsayımına dayanır. Scatchard modeli ise Langmuir ve Freundlich modellerine göre adsorpsiyon mekanizması hakkında daha güvenilir bilgiler verir. Langmuir ve Scatchard grafiklerinin doğrusal olması tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasına işaret eder (Altun, 2009).

İzoterm modelleme çalışmaları sonuçları (Çizelge 4.10, Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12) göstermektedir ki, La ve Nd elementlerinin adsorpsiyonunda kırmızı çamur numunesinde hem reçineler ve hem mikrokapsüller paligorskit-kitosan mikrokapsül için 0,84'den büyük diğer tüm adsorbanlar için 0,99'dan büyük korelasyon faktörü ile Langmuir izoterm modeline uyum göstermektedir. Boksit numunesinde ise La için reçineler 0,96'dan büyük korelasyon faktörü ile Langmuir izotermine uyarken, mikrokapsüller ise 0,99'dan büyük korelasyon faktörü ile Scatchard izoterm modeline uymaktadır; Nd elementinde ise tüm adsorbanlar (şabazit-kitosan mikrokapsül için 0,96'dan büyük, diğer tüm adsorbanlar için 0,99'dan büyük korelasyon faktörü ile)

Langmuir izotermine uyum göstermektedir. Ce elementi için kırmızı çamur numunesinde tüm adsorbanlar 0,99'dan büyük korelasyon faktörü ile Langmuir izoterm modeline uyum göstermektedir. Boksit numunesinde ise Lewatit MonoPlus SP 112 ve Purolite C160 0,90'dan büyük korelasyon faktörü ile Langmuir izoterm modeli ile uyumlu iken Lewatit TP260 ve mikrokapsüller ise 0,82'den büyük korelasyon faktörü ile Scatchard izoterm modeline uymaktadır.

Langmuir izoterm modeline uyum gösteren proseslerin tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyon prosesi gösterdiği bilinmektedir. Buna ek olarak bu numunelerde bu teoriyi destekleyen Scatchard modeline de uyumun olduğu görülmektedir. Scatchard modeli bağlanma bölgeleri ile adsorbatlar arasındaki afiniteyi analiz etmek için kullanılan bağımsız bölge odaklı bir modeldir ve bağlanma bölgelerinin doğasını, yani bunların homojen mi yoksa heterojen mi olduğunu belirler (Ganesan ve Halliah, 2019). Scatchard modelinin grafiğindeki doğrusallıktan sapmalar (korelasyon faktörünün 1'den uzaklaşması) ise adsorbanın yüzeyinde heterojen bağlanma bölgelerinin varlığını gösterir. Bizim çalışmamızda da homojen adsorpsiyon prosesini gösteren Langmuir izotermiyle yüksek oranda uyan numunelerle birlikte Scatchard modeline belli oranlarda uyan numuneler de bulunmaktadır ve bu çalışmalarda doğrusallıktan uzaklaşan sonuçlarda heterojen prosesin bulunduğu söylenebilir. Bununla birlikte; D-R izotermine uyum gösteren çalışmalar da gözlenmiş olup bu izoterm Langmuir izotermine benzemekle birlikte homojen yüzeyi veya sabit adsorpsiyon potansiyelini reddeder, dolayısıyla D-R izotermiyle uyumlu olan çalışmalarda heterojen proses ve değişken adsorpsiyon potansiyeli olduğu çıkarımı yapılabilir ki bu da Scatchard izoterminden sapmalarla elde edilen sonuçlarla uyumludur. Ayrıca, Langmuir izoterminden A_s adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.10, Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak izoterm çalışmalarında, Langmuir modeliyle elde edilen K_b denge sabiti (L/mg) ve C_0 başlangıç konsantrasyonu (mg/L) verileri kullanılarak Formül 1.3 ile birimsiz R_L Denge Parametresi hesaplanarak Çizelge 4.13'de verilmiştir. $0 < R_L < 1$ adsorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir ve sonuçlar değerlendirildiğinde tüm çalışmalarda adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu gözlenmektedir.

D-R izotermi adsorpsiyonun mekanizması ile ilgili bilgi verir. Bu amaçla E, adsorpsiyon serbest enerjileri (kJ/mol) hesaplanarak Çizelge 4.10, Çizelge 4.11 ve

Çizelge 4.12’de verilmiştir. E değerinin 1-16 arası olduğu durumlar fiziksel adsorpsiyon, 16 dan büyük olduğu durumlar ise kimyasal adsorpsiyon prosesi olduğunu göstermektedir. 8-16 arası E değeri adsorpsiyon türünün iyon değişimi olduğunu gösterirken, 8’den küçük E değeri ise zayıf van der Waals kuvveti kaynaklı fiziksel adsorpsiyonu gösterir (Edebali, 2010; Singh ve Pant, 2004). Sonuçlara göre; La elementinde kırmızı çamur numunesi ve Lewatit TP260 reçinesi ile gerçekleştirilen çalışma, Ce elementinde kırmızı çamur numunesi ve Lewatit TP260 reçinesi ve şabazit-kitosan mikrokapsül ile gerçekleştirilen çalışmalar, Nd elementinde ise kırmızı çamur numunesinde Lewatit TP260 dışındaki tüm adsorbanlarla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kimyasal adsorpsiyon prosesini, diğer tüm çalışmalar ise fiziksel adsorpsiyon prosesini göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon olarak tespit edilen proseslerin çoğu ise iyon değişimi prosesini göstermektedir.

Bizim çalışmamıza benzer olarak Lee ve arkadaşlarının (2015) Ce ve Nd elementlerinin Lewatit VP OC 1026 ile adsorpsiyonu üzerine olan çalışmasında Langmuir izotermi monolayer prosesi tanımlamak için uygun bulunmuştur.

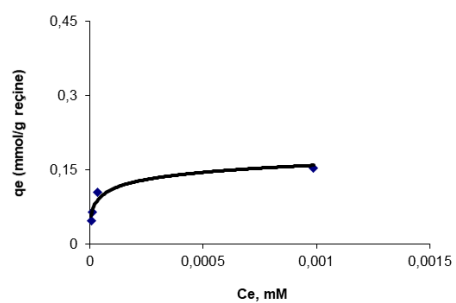
Esmâ ve arkadaşları (2014), La adsorpsiyonu çalışmalarında Lewatit TP 207 için Langmuir modelinin, Lewatit TP 260 için ise Freundlich modelinin uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir ki bu da çok tabakalı ve heterojen prosese işaret etmektedir.

Duman (2023) çalışmasında La elementi adsorpsiyon prosesinin hem Langmuir hem Freundlich izotermi ile uyumunu bulmuştur.

Khawassek ve arkadaşlarının (2019) Dowex 50X8 reçinesi ile nadir toprak elementi adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir izoterminin Freundlich izotermine göre daha uyumlu olduğunu ve bunun sonucunda da çalışılan reçinenin sulu çözeltide homojen olduğu ve adsorpsiyon dengesinin tanımlanmasına uygun olduğu belirtilmiştir.

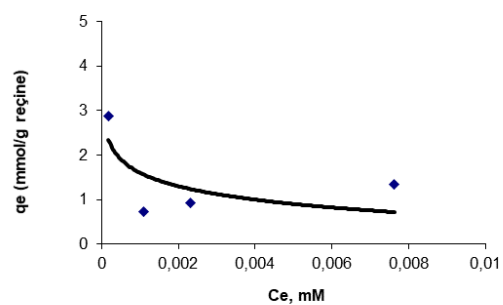
Aysan ve arkadaşlarının (2016) şabazit ile gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir izoterm modeline uyduğunu bulmuşlardır.

Lewatit MonoPlus SP 112



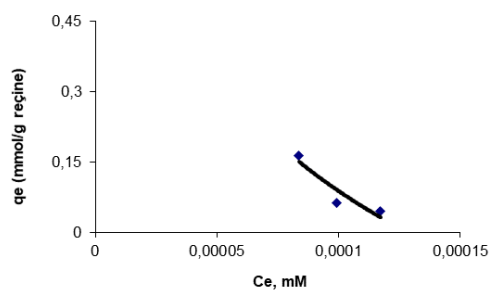
(a)

Lewatit MonoPlus SP 112



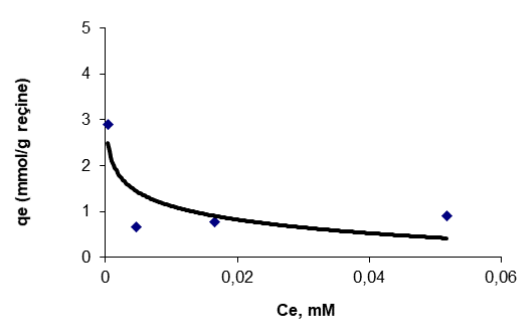
(b)

Lewatit TP 260



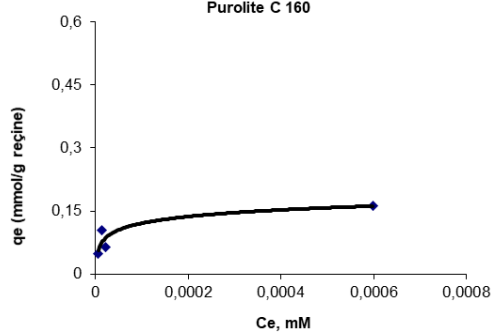
(a)

Lewatit TP 260



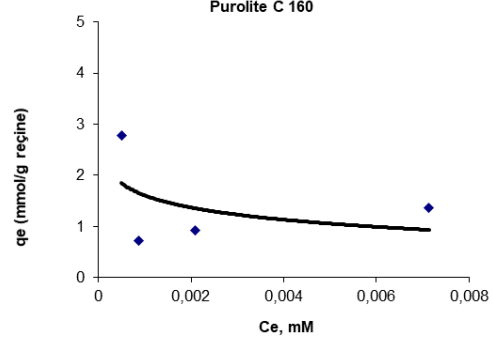
(b)

Purolite C 160

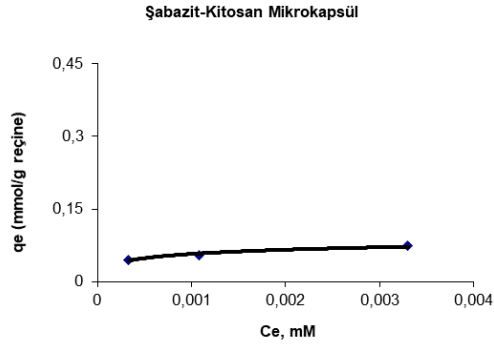


(a)

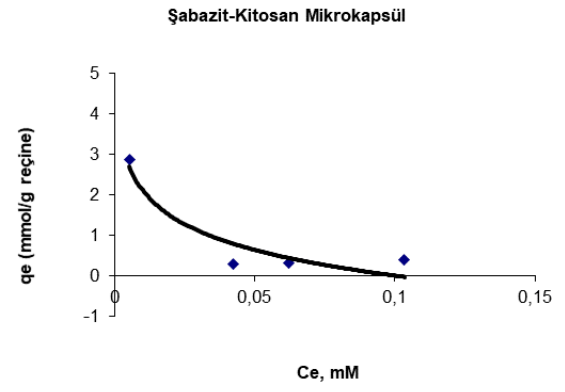
Purolite C 160



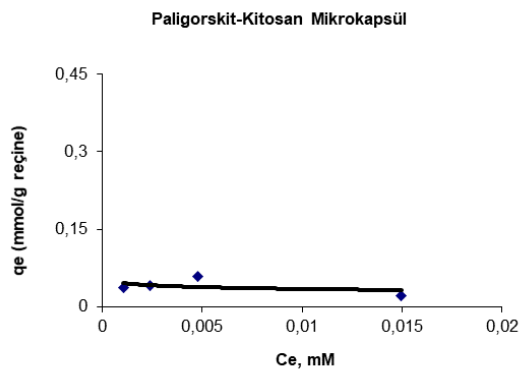
(b)



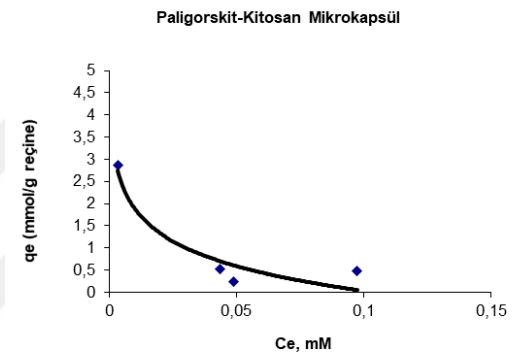
(a)



(b)



(a)



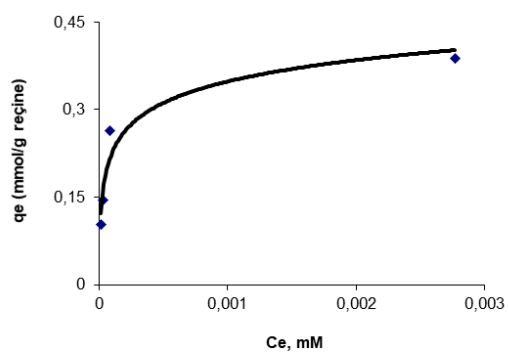
(b)

Şekil 4.29. La Elementi Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

Çizelge 4.10. La Elementinin Adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard izoterm parametreleri

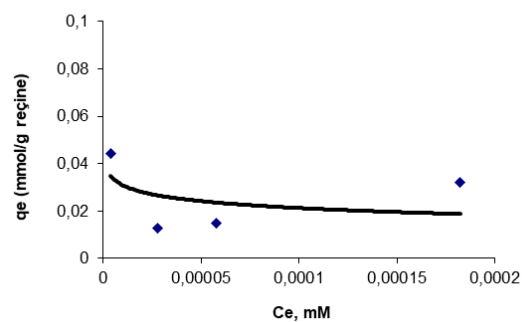
NUMUNE	ADSORBAN	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scathard İzotermi			
		K _b	A _s	R ²	k	n	R ²	X _m	K	E	R ²	K _s	Q _s	R ²
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	63615	0,157	1,00	0,75	4,61	0,859	0,30	0,002	16,22	0,897	59704	0,157	0,996
	Lewatit TP260	13416	0,017	0,999	8,6E-17	-0,268	0,926	0,30	0,001	21,32	1,00	-13239	0,016	0,999
	Purolite C 160	59865	0,167	0,999	0,89	4041	0,738	0,32	0,002	16,22	0,750	54345	0,161	0,729
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	2481	0,082	0,990	0,02	-7,35	0,225	0,12	0,003	14,14	0,944	3444,6	0,078	0,747
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	127,65	0,270	0,840	0,01	-4,99	0,267	0,11	0,004	11,32	0,849	838,8	0,071	0,613
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	1405	1,42	0,967	3,34	-4,58	0,321	2,58	0,005	10,54	0,998	-7639,1	0,901	0,917
	Lewatit TP260	724,2	0,92	0,996	0,30	-3,98	0,608	1,02	0,003	14,14	0,975	-3283,1	0,757	0,989
	Purolite C 160	1734,5	1,44	0,960	0,52	-7,34	0,071	2,55	0,004	10,91	0,995	-2552	-0,757	0,854
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	248,8	0,40	0,949	0,05	-1,34	0,848	0,58	0,0103	6,97	0,943	-212,1	0,328	0,998
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	130,9	0,46	0,742	0,07	-1,56	0,801	0,60	0,0108	6,81	0,076	330,2	0,386	0,992

Lewatit MonoPlus SP 112



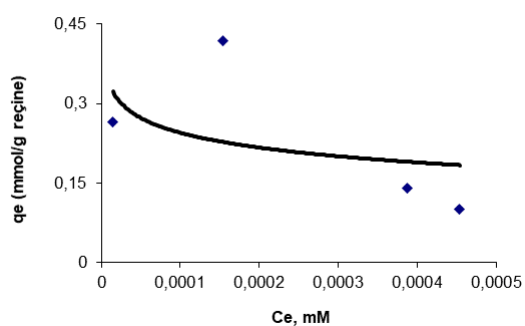
(a)

Lewatit MonoPlus SP 112



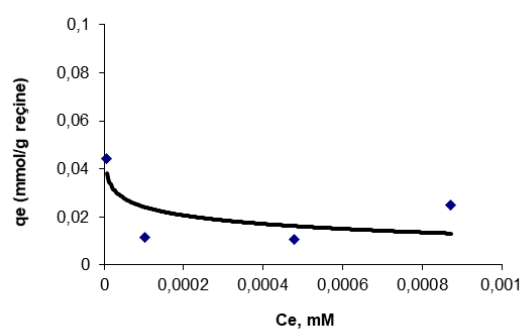
(b)

Lewatit TP 260



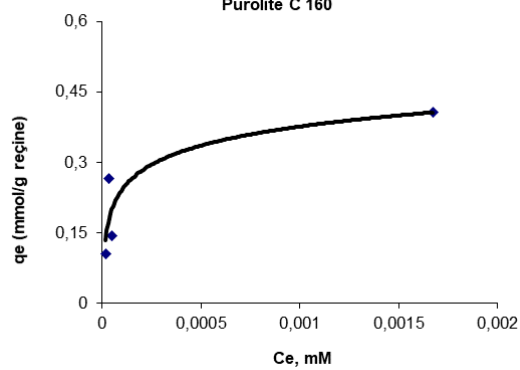
(a)

Lewatit TP 260



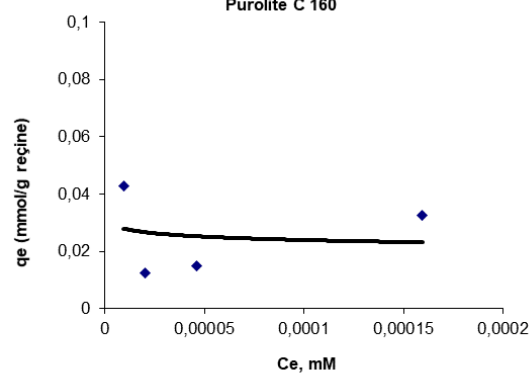
(b)

Purolite C 160

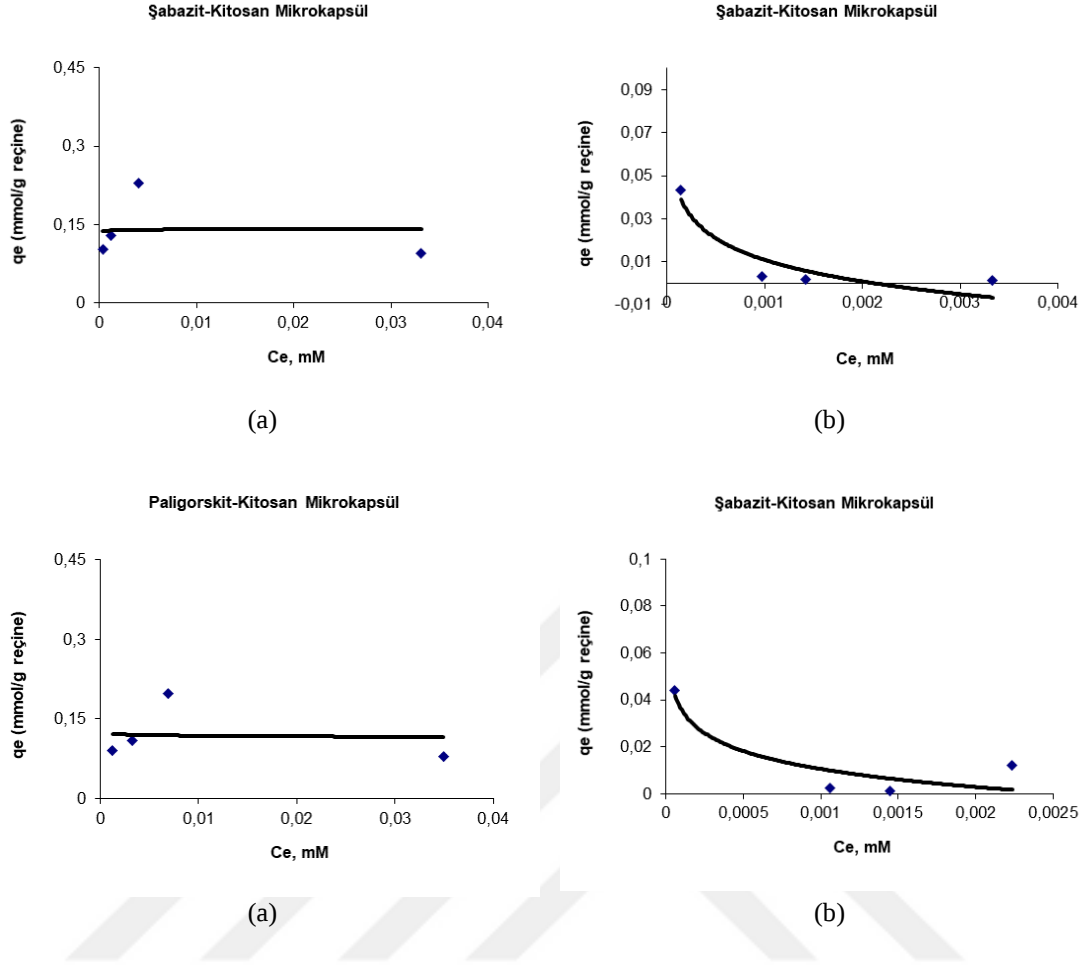


(a)

Purolite C 160



(b)

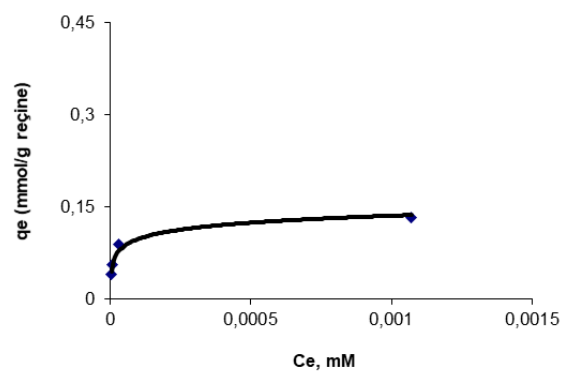


Şekil 4.30. Ce Elementi Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

Çizelge 4.11. Ce Elementinin Adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard izoterm parametreleri

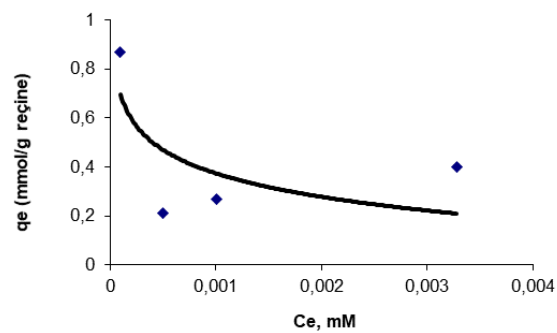
NUMUNE	ADSORBAN	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scathard İzotermi			
		K _b	A _s	R ²	k	n	R ²	X _m	K	E	R ²	K _s	Q _s	R ²
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	25414	0,393	1,000	1,69	4,31	0,848	0,71	0,0023	14,74	0,896	23850	0,393	0,972
	Lewatit TP260	45785	0,109	0,934	0,03	-4,35	0,328	0,88	0,0016	17,68	1	-17425	-0,077	0,083
	Purolite C 160	23764	0,421	0,998	1,94	4,15	0,674	0,74	0,0023	14,74	0,684	13407	0,561	0,261
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	1147,2	0,094	0,995	0,13	-312,5	0,0002	0,14	0,0003	40,83	0,009	613,1	0,329	0,089
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	0,98	0,076	0,983	0,09	-28,82	0,014	0,45	0,0061	9,05	0,587	24,98	1,487	0,002
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	9681,4	0,049	0,9043	0,0063	-8,02	0,112	0,22	0,0043	10,78	0,938	-300410	0,016	0,652
	Lewatit TP260	7004,7	0,023	0,667	0,0037	-5,44	0,355	0,04	0,0027	13,60	0,407	-197752	0,014	0,823
	Purolite C 160	3053,5	0,047	0,927	0,0197	-72,46	0,001	0,20	0,004	11,18	0,941	-106661	0,012	0,549
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	3053,5	0,001	0,980	0,000001	-0,85	0,947	0,005	0,003	12,91	0,214	-7294	0,002	0,999
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	4375,7	0,003	0,862	0,00004	-1,46	0,500	0,13	0,0298	4,10	0,597	-17964	0,005	0,942

Lewatit MonoPlus SP 112



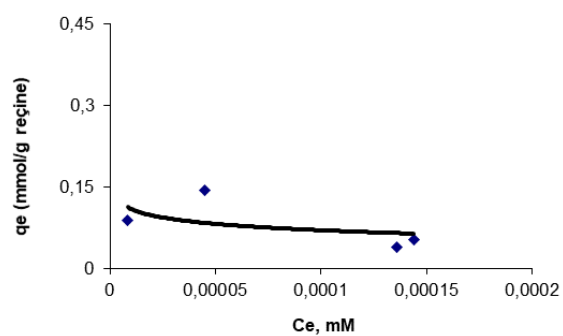
(a)

Lewatit MonoPlus SP 112



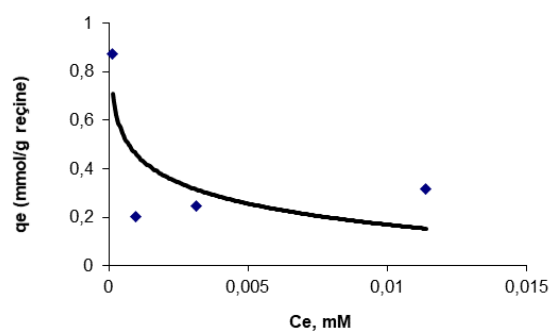
(b)

Lewatit TP 260



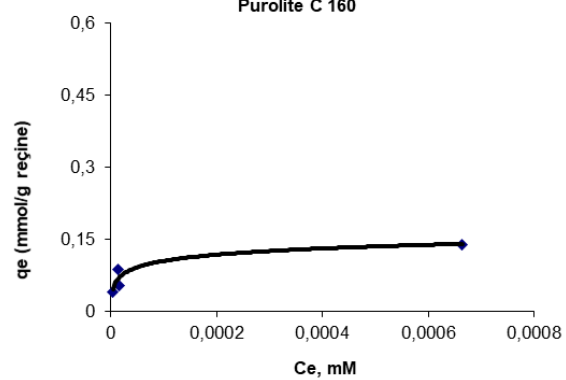
(a)

Lewatit TP 260



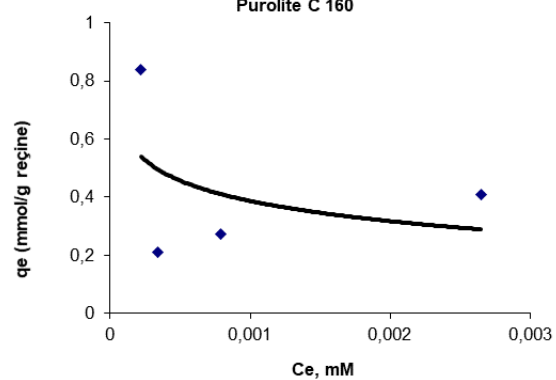
(b)

Purolite C 160

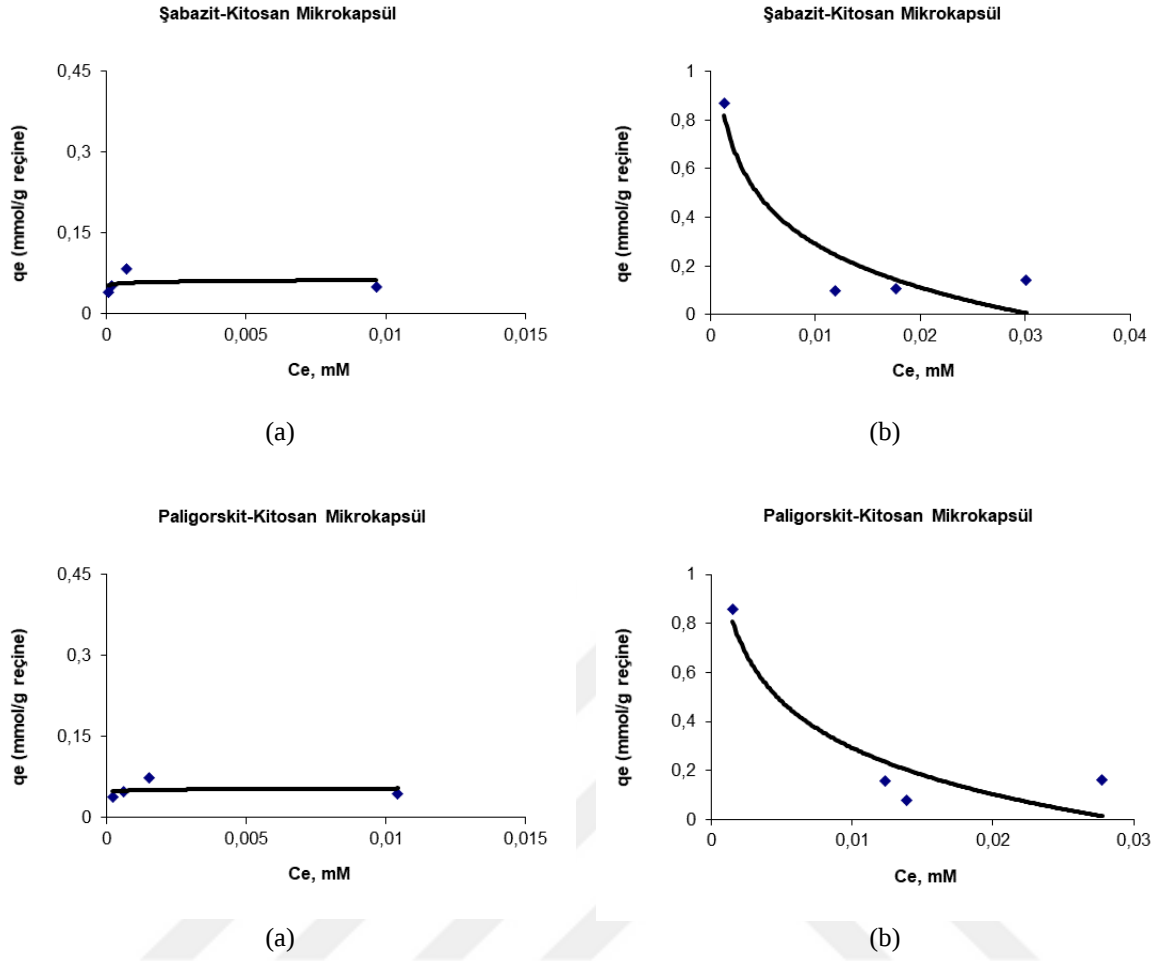


(a)

Purolite C 160



(b)



Şekil 4.31. Nd Elementi Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi
Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

Çizelge 4.12. Nd Elementinin Adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard izoterm parametreleri

NUMUNE	ADSORBAN	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scathard İzotermi			
		K _b	A _s	R ²	k	n	R ²	X _m	K	E	R ²	K _s	Q _s	R ²
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	8242,6	0,135	1,00	0,568	5,00	0,910	0,237	0,002	17,15	0,947	104011	0,127	0,916
	Lewatit TP260	118130	0,169	1,00	0,006	-3,97	0,357	0,557	0,002	15,08	1,00	-227227	0,044	0,925
	Purolite C 160	69748	0,143	1,00	0,713	4,61	0,796	0,267	0,002	16,67	0,814	99966	0,147	0,972
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	247025	0,051	1,00	0,074	24,57	0,088	0,069	0,001	28,87	0,151	47636	0,055	0,744
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	165,8	0,773	0,866	0,061	30,77	0,035	0,058	0,001	28,87	0,071	2978	0,086	0,760
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	1385	0,481	0,996	0,069	-4,36	0,302	0,894	0,004	11,18	0,998	-14102	0,262	0,918
	Lewatit TP260	2193	0,326	0,992	0,078	-4,39	0,44	0,429	0,003	13,87	0,983	-10144	0,241	0,970
	Purolite C 160	1854	0,490	0,994	0,075	-8,1	0,05	0,923	0,004	11,47	0,993	-5613,5	0,214	0,846
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	78,7	0,197	0,956	0,008	-1,48	0,834	0,244	0,008	8,11	0,92	-880,2	0,108	0,997
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	1229	0,157	0,998	0,08	-1,44	0,755	0,287	0,008	8,01	0,168	-766,5	0,121	0,990

Çizelge 4.13. R_L, Denge Parametresi Sonuçları (minimum ve maksimum konsantrasyon değerleri)

NUMUNE	ADSORBAN	La	Ce	Nd
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	0,000007-0,000023	0,000007-0,000026	0,000056-0,000199
	Lewatit TP260	0,000031-0,000109	0,000004-0,000014	0,000004-0,000014
	Purolite C 160	0,000007-0,000024	0,000007-0,000028	0,000007-0,000023
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	0,000170-0,000587	0,000144-0,000577	0,000002-0,000007
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	0,00329-0,0113	0,000281-0,00113	0,00279-0,00980
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	0,000018-0,000069	0,000164-0,000569	0,000057-0,000227
	Lewatit TP260	0,000034-0,000198	0,000227-0,000787	0,000036-0,000144
	Purolite C 160	0,000014-0,000056	0,000120-0,000415	0,000042-0,000170
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	0,000099-0,000391	0,000520-0,00180	0,000998-0,00398
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	0,000188-0,000743	0,000363-0,00126	0,000064-0,000256

4.4.6. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması

Sıcaklık deneyleri için 0,10 gram reçine/mikrokapsüle 10,0 mL, 1:1 seyreltilmiş RMWL-ST ve DKWL-12 çözeltilerinden ilave edildi. 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 150 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırıldı. Reçine/mikrokapsül-çözelti karışımları süzülerek ayrıldı ve element miktarları ICP-MS ile tespit edildi. La, Ce ve Nd elementlerinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34’de verilmiştir.

Bu deneylerde, reçineler ve mikrokapsüllerle NTE’lerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, sırasıyla dört ve üç farklı sıcaklık tespit edilerek incelenmiştir. Bu elementlerin adsorpsiyonunda sıcaklığın önemi büyüktür. Kırmızı çamur numunelerinde sıcaklığın artmasıyla reçinelere tutunma miktarlarında bazı reçineler için çok az artış, bazılarında ise çok az da olsa azalma gözlenmiştir. Boksit numunelerinde ise bazı elementler için sıcaklıkla değişim gözlenmezken diğer elementler için 25 °C’deki çalışmalarda maksimum adsorpsiyon verimliliği gözlenmiştir.

Bu azalmanın nedeni, NTE adsorpsiyonunda denge sabitleri sıcaklıkla azalırken, reaksiyon ürünleri de yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlar. Bu sistemlerde sıcaklığın artmasıyla denge sabitleri azalır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla yüzey ve metal arasındaki elektrostatik itme artarak, tutunmanın daha zor olmasına neden olur (Cheremisina ve diğ., 2015; Lee ve diğ., 2019).

Sıcaklık deneyleri sonucunda elde edilen veriler termodinamik hesaplamalarda kullanılarak, denge sabiti (K_d) değerlerinin logaritmaları alınarak $1/T$ ’ye karşı grafiği çizilmiş ve ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri ve her bir sıcaklıkta ΔG° (Gibbs Serbest Enerji) değerleri hesaplanarak La, Ce ve Nd elementleri için sırasıyla Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Sıcaklık çalışmaları sonucunda, ΔH° ’nin pozitif değerleri, adsorpsiyon prosesinin endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik doğada gerçekleştiğini belirtirken; ΔH° değerinin 40 kJ/mol’den yüksek olması adsorpsiyon prosesinin kimyasal nitelikte olduğunu gösterir. ΔS° ’nin pozitif değerleri ise katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını belirtirken, negatif değerler ise adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini göstermektedir. ΔS° ’ın pozitif değeri aynı zamanda adsorpsiyon sırasında katı-çözelti

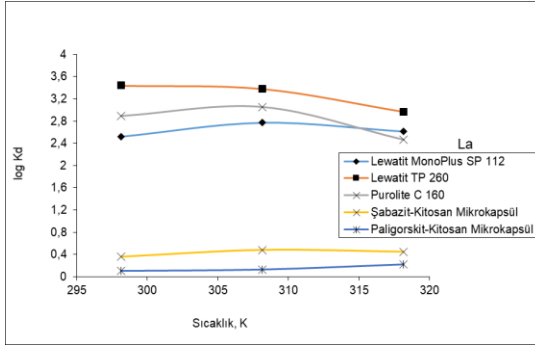
arayüzü arasındaki fiziki adsorpsiyonu ve artan rastgeleliği de gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir (Edebali, 2010; Ganesan ve Halliah, 2019). ΔG° değerlerinin sıcaklık arttıkça daha da azalması ise yüksek sıcaklıkta adsorpsiyonun daha uygun olduğunu göstermektedir (Duman, 2023).

Bu çalışmada da Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi La, Ce ve Nd elementleri için kırmızı çamur numunesinde, Lewatit Monoplus SP112 ve paligorskit-kitosan mikrokapsül için entalpi ve entropi değişimini pozitif sonuçları reaksiyonun endotermik olduğunu ve düzensizliğin arttığını, Lewatit TP260, Purolite C160 ve şabazit-kitosan mikrokapsül için ise entalpi ve entropi değişiminin negatif sonuçları reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini gösterir; boksit numunesinde ise Ce elementi için Lewatit Monoplus SP112 entalpi değişiminin pozitif olması hariç tüm adsorbanlar için entalpi ve entropi değişimlerinin negatif sonuçları reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorban maddenin iyonlara olan eğilimini gösterir. Ayrıca her iki numunede de tüm adsorbanlar için Gibbs serbest enerjisi negatif olarak hesaplanmıştır ki bu da istemli prosesi göstermektedir. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyon prosesinin termodinamik olarak uygun ve kendiliğinden geliştiğini gösterir. Buna ek olarak sıcaklık artışıyla birlikte Gibbs serbest enerjisinin arttığı gözlenmiştir ki bu da reaksiyonun düşük sıcaklıktaki uygunluğunu gösterir ki bu durum deneysel çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon verimlerinin en düşük sıcaklık olan 25 °C’deki çalışmalarda elde edilmesi sonucu ile uyumludur.

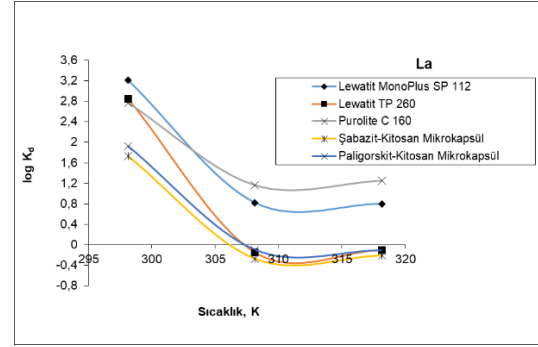
Duman (2023) çalışmasında Lantan için ΔH° ’ın pozitif olması nedeni ile adsorpsiyonun endotermik yapıda olduğunu, ΔS° ’ın pozitif olmasından dolayı proses süresince düzensizliğin arttığını ve $\Delta G^\circ < 0$ olması nedeni ile de La adsorpsiyonunun istemli olarak kendiliğinden oluştuğu sonucunu bulmuştur.

Esmâ ve arkadaşlarının (2014) La adsorpsiyonu çalışmalarında Lewatit TP 207 ve Lewatit TP260 için bizim çalışmamızdaki bazı deneysel çalışmalara benzer şekilde pozitif ΔH° ve pozitif ΔS° değerler elde etmişlerdir.

Kılıç (2014) kitosan/zeolit kompoziti ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirmiş ve deneysel çalışmalar sonucunda bizim çalışmamıza benzer şekilde en iyi sonuçları düşük sıcaklıklarda elde ederek reaksiyonun ekzotermik olduğunu tespit etmiştir.

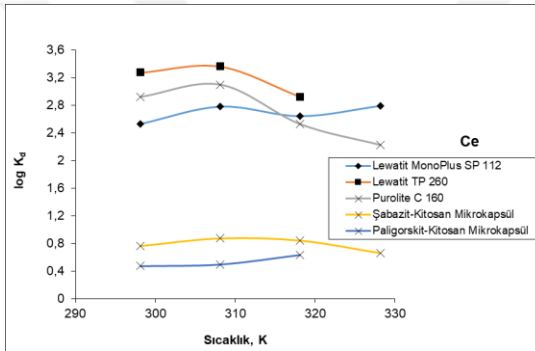


(a)

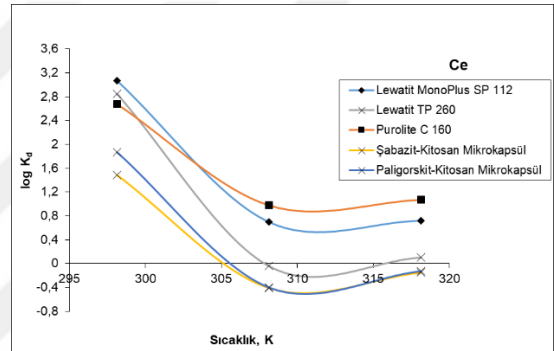


(b)

Şekil 4.32. La elementi adsorpsiyonunda sıcaklığa karşı denge sabitinin değişimi Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

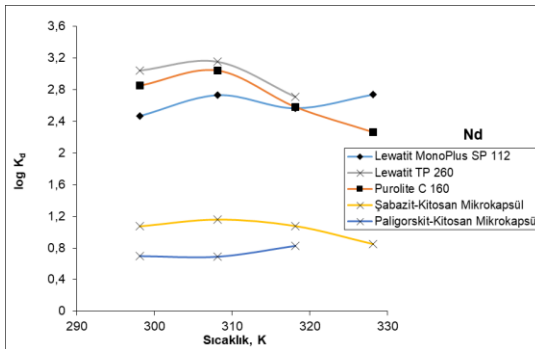


(a)

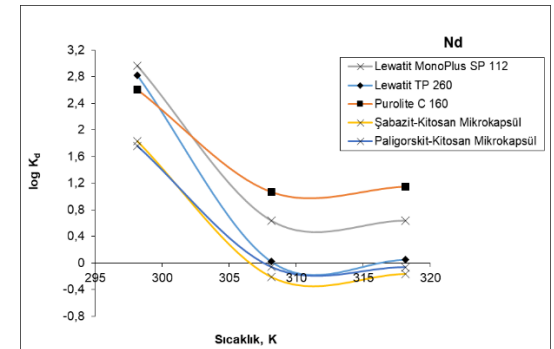


(b)

Şekil 4.33. Ce elementi adsorpsiyonunda sıcaklığa karşı denge sabitinin değişimi Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)



(a)



(b)

Şekil 4.34. Nd elementi adsorpsiyonunda sıcaklığa karşı denge sabitinin değişimi Kırmızı Çamur Numunesi (a), Boksit Numunesi (b)

Çizelge 4.14. La Elementinin Reçine ve Doğal Malzemelerle Adsorpsiyonu için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

NUMUNE	ADSORBAN	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
				T = 298.15K	T = 308.15K	T = 318.15K	T = 328.15K
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	7225,9	73,9	-14809,7	-15548,8	-16287,9	-17026,9
	Lewatit TP260	-42300	-74,9	-19980,7	-19232,1	-18483,5	-17734,9
	Purolite C 160	-52156	-116,2	-17499,6	-16337,3	-15174,9	-14012,5
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-4980,8	-8,4	-2475,7	-2391,7	-2307,7	-2223,6
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	10981,4	38,6	-531,4	-917,5	-1303,6	-1689,8
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	-221278	-687,7	-16225,7	-9347,7	-2470,2	
	Lewatit TP260	-271041	-869,6	-13559,5	-4923,5	3712,5	
	Purolite C 160	-139413	-419,7	-14294,9	-10098,4	-5901,9	
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-177710	-569,1	-8043,7	-2353,1	3337,5	
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	-186181	-593,7	-9173,1	-3236,2	2700,7	

Çizelge 4.15. Ce Elementinin Reçine ve Doğal Malzemelerle Adsorpsiyonu için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

NUMUNE	ADSORBAN	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
				T = 298.15K	T = 308.15K	T = 318.15K	T = 328.15K
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	12230,7	90,6	-14767,2	-15672,7	-16578,3	-17483,8
	Lewatit TP260	-31207,6	-40,3	-19202,1	-18799,4	-18396,8	-17994,1
	Purolite C 160	-49097,6	-105,4	-17687,8	-16634,3	-15580,9	-14527,4
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-6217,01	-4,9	-4765,8	-4717,1	-4668,4	-4619,8
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	14717,0	58,1	-2596,7	-3177,4	-3758,1	-4338,8
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	214975,7	-669,5	414574	421268,5	427963,1	
	Lewatit TP260	-251721	-798,9	-13535,5	-5546,7	2442,1	
	Purolite C 160	-147410	-448,5	-13682	-9196,7	-4711,5	
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-150523	-482,9	-6536,4	-1707,	3122,3	
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	-183730	-588	-8417,7	-2537,7	3342,3	

Çizelge 4.16. Nd Elementinin Reçine ve Doğal Malzemelerle Adsorpsiyonu için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

NUMUNE	ADSORBAN	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
				T = 298.15K	T = 308.15K	T = 318.15K	T = 328.15K
Kırmızı Çamur	Lewatit MonoPlus SP 112	12399,2	89,9	-14414,9	-15314,2	-16213,6	-17112,9
	Lewatit TP260	-29794,4	-39,9	-17889,5	-17490,2	-17090,9	-16691,6
	Purolite C 160	-40936,7	-79,5	-17240,4	-16445,6	-15650,8	-14856
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-13560,1	-23,5	-6570	-6335,6	-6101,1	-5866,7
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	11882,7	52,7	-3839,3	-4366,6	-4893,9	-5421,3
Boksit	Lewatit MonoPlus SP 112	-213367	-665,9	-14830,9	-8171,9	-1513	
	Lewatit TP260	-254114	-806,8	-13565,5	-5497,4	2570,6	
	Purolite C 160	-133665	-403,4	-13405	-9371,5	-5337,9	
	Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	-182493	-583,4	-8568,0	-2734,5	3098,9	
	Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	-167343	-533,0	-8427,0	-3097,0	2233,1	

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Kırmızı çamur ve boksitten asit liçi ve sülfasyon-kavurma-su liçi prosesleri ile zenginleştirilen sulu çözeltilerinden, nadir toprak elementi geri kazanımı için pek çok açıdan avantajlı bir yöntem olan adsorpsiyon prosesi ile kesikli deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda adsorban olarak reçineler ve -sorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla kitosan ile mikrokapsül haline getirilen- doğal malzemeler kullanılmıştır. Başlangıç numunesindeki miktarları, kritiklik dereceleri ve kullanım alanları değerlendirildiğinde; La, Ce ve Nd elementleri ile çalışılmaya karar verilerek bu elementlerin geri kazanımı için yürütülen deneysel çalışmalara adsorban miktarı, pH, sıcaklık, temas süresi ve konsantrasyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de sunulmuştur. Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerle modelleme çalışmaları yapılarak kinetik modelleme, izoterm çalışmaları ve termodinamik hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Sonuçlar şu şekildedir:

1. Sorpsiyon üzerine adsorban miktarı etkisinin değerlendirildiği çalışmaların sonucunda, La ve Ce elementleri geri kazanımında reçinelerde kırmızı çamur ve boksit için 0,1 gr adsorban miktarında; doğal malzemelerde ise kırmızı çamur ve boksit için 0,5 gr adsorban miktarında; Nd elementi geri kazanımında ise reçinelerde diğer elementlerde olduğu gibi kırmızı çamur ve boksit için 0,1 gr adsorban miktarında; doğal malzemelerde kırmızı çamur için 0,5 gr boksit için ise 0,2 gr adsorban miktarında optimum değere ulaşmaktadır. Optimum değerlere ulaşıldığında La elementinde tüm adsorbanlarda %99,7’den; Ce elementinde reçineler için %99,7’den, doğal malzemeler için %98,8’den; Nd elementinde ise reçineler için %99,7’den, doğal malzemeler için ise %98,6’dan büyük adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Çizelge 5.1. Reçineler ve doğal malzemeler ile kırmızı çamur ve boksit numuneleri için La, Ce ve Nd adsorpsiyonunda elde edilen optimum proses parametreleri

Adsorban	PARAMETRELER	Kırmızı Çamur Numunesi			Boksit Numunesi		
		La	Ce	Nd	La	Ce	Nd
Lewatit MonoPlus SP 112	Adsorban Miktarı, mg	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Konsantrasyon, ppm	1,52	3,87	1,33	40,59	0,629	12,72
	pH	5,11	5,11	5,11	2,66	2,66	2,66
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25	25	25
	Temas Süresi, saat	1	1	1	6	6	24
	Maksimum Adsorpsiyon Verimi, %	99,89	99,93	99,94	99,94	99,91	99,89
	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	0,157	0,393	0,135	1,42	0,049	0,481
Lewatit TP260	Adsorban Miktarı, mg	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Konsantrasyon, ppm	1,52	3,87	1,33	40,59	0,629	12,72
	pH	3,04	3,77	3,77	2,66	2,66	2,66
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25	25	25
	Temas Süresi, saat	6	6	6	24	24	24
	Maksimum Adsorpsiyon Verimi, %	99,96	99,95	99,91	99,86	99,86	99,85
	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	0,017	0,109	0,169	0,92	0,023	0,326
Purolite C 160	Adsorban Miktarı, mg	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Konsantrasyon, ppm	1,52	3,87	1,33	40,59	0,629	12,72
	pH	5,11	5,99	5,11	2,66	2,66	2,66
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25	25	25
	Temas Süresi, saat	2	2	2	6	6	6
	Maksimum Adsorpsiyon Verimi, %	99,94	99,98	99,96	99,83	99,79	99,75
	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	0,167	0,421	0,143	1,44	0,047	0,490
Şabazit-Kitosan Mikrokapsül	Adsorban Miktarı, mg	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
	Konsantrasyon, ppm	0,687	1,51	0,610	40,59	0,629	12,72
	pH	5,99	5,11	5,11	2,66	2,66	2,66
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25	25	25
	Temas Süresi, saat	24	24	24	30	30	30
	Maksimum Adsorpsiyon Verimi, %	99,89	99,82	99,96	99,16	97,25	98,65
	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	0,082	0,094	0,051	0,40	0,001	0,197
Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül	Adsorban Miktarı, mg	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
	Konsantrasyon, ppm	0,687	1,51	0,610	40,59	0,629	12,72
	pH	5,99	5,11	5,11	2,66	2,66	2,66
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25	25	25
	Temas Süresi, saat	24	24	24	30	30	30
	Maksimum Adsorpsiyon Verimi, %	99,72	99,25	99,93	99,56	98,87	98,66
	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	0,270	0,076	0,773	0,46	0,003	0,157

2. Sorpsiyon üzerine temas süresinin etkisinin incelendiği çalışmalar göstermektedir ki; La, Ce, Nd elementleri için kırmızı çamur numunelerinde %99,6 ve üzeri adsorpsiyon verimi elde edebilmek için Lewatit MonoPlus SP112 1 saat, Lewatit TP 260 6 saat, Purolite C160 ise 2 saat temas süresine ihtiyaç duymaktadır. Doğal malzemelerde ise adsorpsiyon verimi 24 saate kadar artmış ve adsorpsiyon verimleri %56 - %92 arasında değişmekle birlikte en yüksek adsorpsiyon verimi (%92) Nd elementinde ve şabazit-kitosan mikrokapsülü ile elde edilmiştir. Boksit numunelerinde ise her 3 element için, reçineler 6 saat ve 24 saat içinde plato değerine ulaşmış ve %99,5'in üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Doğal malzemelerde ise plato değerine ulaşmak 30 saat sürmüş ve %98,8 ve üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.
3. pH'ın La, Ce ve Nd elementleri adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar sonucunda, kırmızı çamur numunelerinde reçineler için pH ile adsorpsiyon verimi çok fazla değişmezken, mikrokapsüller için pH değerleri nötre yaklaştıkça adsorpsiyon verimi artmıştır, tüm adsorbanlar için maksimum adsorpsiyon pH 5,11 ortamında gerçekleşmiştir. Boksit numunelerinde ise hem reçineler hem mikrokapsüller için orijinal numune pH'ında (pH 2,66) La, Ce ve Nd elementlerinin maksimum adsorpsiyon verimleri gerçekleşmiştir.
4. Sıcaklığın La, Ce ve Nd elementleri adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği, kırmızı çamur numunesinde 25, 35, 45 ve 55 °C ve boksit numunesinde 25, 35, ve 45 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, tüm reçineler ve tüm numuneler için 25 °C reaksiyonun maksimum verimi verdiği sıcaklık olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen termodinamik çalışmalarda sıcaklık artışıyla birlikte Gibbs serbest enerjisinin artması da reaksiyonun düşük sıcaklıktaki uygunluğunu desteklemektedir.
5. Sorpsiyon üzerine konsantrasyon etkisinin incelendiği çalışmalarda tüm elementler için kırmızı çamur numunelerinde reçineler için 1:1 seyreltilmiş çözelti sonuçlarında maksimum adsorpsiyon verimi yakalanmış ve %99,7'nin üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Doğal malzemelerde ise en yüksek adsorpsiyon verimi 1:3 seyreltilmiş numunelerde görülmüş, şabazit-kitosan mikrokapsül için %93,3 ve üzeri, paligorskit-kitosan mikrokapsül için ise %78,7

ve üzeri adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Boksit numunelerinde ise her 3 element için de tüm adsorbanlar için seyreltilmemiş numune sonuçlarında maksimum adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır (reçineler için %99,8 ve üzeri; doğal malzemeler için ise %96,2 ve üzeri).

6. Deneysel çalışmalarla optimum şartlar belirlenmiş ve bu optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen maksimum adsorpsiyon verimlerinin reçinelerde %99,75'in, doğal malzemelerde ise %97,25'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir ki bu da bu adsorbanların NTE geri kazanımı için verimli adsorbanlar olduğunu ortaya koymaktadır.
7. Sorpsiyon prosesinin kinetik çalışmaları sonucunda elde edilen veriler göstermektedir ki kırmızı çamur numunesinde La, Ce ve Nd elementleri için tüm reçinelerde 0,99 üzeri R^2 değerleri ile Pseudo-ikinci derece kinetik modele yüksek oranda uyum sağlanmışken, doğal malzemelerde La ve Ce elementleri için 0,96, Nd için ise 0,92 üzeri R^2 değerleri ile Pseudo-birinci derece kinetik modele uyum sağlanmıştır. Boksit numunelerinde her 3 element için hem reçinelerde hem de doğal malzemelerle gerçekleştirilen çalışmalarda 0,99 üzeri R^2 değerleri ile Pseudo-ikinci derece kinetik modele yüksek oranda uyum yakalanmıştır ve denge anındaki adsorplanan madde miktarları ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.
8. İzoterm çalışmaları sonuçlarına göre; Langmuir ve Scatchard izoterm modellerine uyum gözlenmiştir. Langmuir izoterm modeline uyum gösteren proseslerin tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyon prosesi gösterdiği bilinmektedir. Buna ek olarak bu numunelerde bu teoriyi destekleyen Scatchard modeline de uyumun olduğu görülmektedir. Scatchard modelinin grafiğindeki doğrusallıktan sapmalar ise adsorbanın yüzeyinde heterojen bağlanma bölgelerinin varlığını gösterir. Çalışmamızda homojen adsorpsiyon prosesini gösteren Langmuir izotermiyle yüksek oranda uyum numunelerle birlikte Scatchard modeline belli oranlarda uyum numuneler de bulunmaktadır ve bu çalışmalarda doğrusallıktan uzaklaşan sonuçlarda heterojen prosesin bulunduğu söylenebilir. Bununla birlikte; D-R izotermine uyum gösteren çalışmalar da gözlenmiştir, dolayısıyla D-R izotermiyle uyumlu olan çalışmalarda heterojen proses ve değişken adsorpsiyon potansiyeli olduğu çıkarımı yapılabilir ki bu da Scatchard izoterminden sapmalarla elde edilen sonuçlarla uyumludur. Ayrıca; hesaplanan R_L Denge Parametresi sonuçları

tüm çalışmalarda adsorpsiyon prosesinin uygun olduğunu göstermektedir. D-R izotermi ile elde edilen E, adsorpsiyon serbest enerjileri (kJ/mol) göstermektedir ki; La elementinde kırmızı çamur numunesi ve Lewatit TP260 reçinesi ile gerçekleştirilen çalışma, Ce elementinde kırmızı çamur numunesi ve Lewatit TP260 reçinesi ve şabazit-kitosan mikrokapsül ile gerçekleştirilen çalışmalar, Nd elementinde ise kırmızı çamur numunesinde Lewatit TP260 dışındaki tüm adsorbanlarla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kimyasal adsorpsiyon prosesini, diğer tüm çalışmalar ise fiziksel adsorpsiyon prosesini göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon olarak tespit edilen proseslerin çoğu ise iyon değişimi prosesini göstermektedir.

9. Termodinamik çalışmalar göstermektedir ki La, Ce ve Nd elementleri için kırmızı çamur numunesinde, Lewatit Monoplus SP112 ve paligorskit-kitosan mikrokapsül için entalpi ve entropi değişiminin pozitif sonuçları, reaksiyonun endotermik olduğunu ve düzensizliğin arttığını; Lewatit TP260, Purolite C160 ve şabazit-kitosan mikrokapsül için ise entalpi ve entropi değişiminin negatif sonuçları ise reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorban maddenin iyonlara olan eğitimi gösterir; boksit numunesinde ise Ce elementi için Lewatit Monoplus SP112 için entalpi değişiminin pozitif olması hariç tüm adsorbanlar için entalpi ve entropi değişimlerinin negatif sonuçları reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorban maddenin iyonlara olan eğitimi gösterir. Ayrıca her iki numunede de tüm adsorbanlar için Gibbs serbest enerjisi negatif olarak hesaplanmıştır ki bu da istemli prosesi göstermektedir.

5.2. Öneriler

Bu tez kapsamında; La, Ce ve Nd elementleri geri kazanımı için Lewatit MonoPlus SP 112, Lewatit TP260 ve Purolite C 160 ticari reçineleri ile Şabazit-Kitosan Mikrokapsül ve Paligorskit-Kitosan Mikrokapsül doğal malzemeleri kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile optimum şartlar belirlenmiş ve bu optimum şartlar sağlandığında başarılı geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Başarılı şekilde reçineler ve doğal malzemelerle geri kazanımı sağlanan elementlerin asidik ortamda desorpsiyonu gerçekleştirilerek ürüne dönüşmesi sağlanabilecektir.

Ayrıca, elde edilen veriler ışığında, bu adsorbanlar başka kritik elementlerin geri kazanımı için de kullanılabilir. Buna ek olarak, başka doğal ve atık malzemelerden de kritik elementlerin geri kazanımı için çalışmalar yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Abdulvaliyev, R.A., Akcil, A., Gladyshev, S.V., Tastanov, E.A., Beisembekova, K.O., Akhmadiyeva, N.K., Deveci, H., 2015, Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process, *Hydrometallurgy*, 157, 72-77, DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.007
- Ahmed, I.M., Hamed, M.M., Aglan, R.F., Aly, M.I., 2019, Separation of strontium and yttrium in nitric acid solutions using zirconium titanium phosphate and Dowex exchangers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 321, 39–47, DOI: 10.1007/s10967-019-06583-w
- Alaqrbeh, M., 2021, Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review, *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, Vol. 13, 43-51, DOI: 10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283
- Altun, T., 2009, Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Lima, E.C., 2016, Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 221, 954-962, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.076
- Anonim, 2021, <https://www.etialuminyum.com/hakkimizda/> (Erişimi Tarihi: 26.12.2021)
- Anonim, 2021, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/nadir-toprak-elementi> (Erişimi Tarihi: 26.12.2021)
- Anonim, 2023, <https://naten.tenmak.gov.tr/tr/nate-hakkinda/dunyada-ve-turkiye-de-nate.html> (Erişim Tarihi: 04.11.2023)
- Anonymous, 2020, Report On Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials
- Anonymous, 2023, <https://www.britannica.com/science/lanthanum> (Erişim Tarihi: 04.11.2023)
- Anonymous, 2023, <https://www.britannica.com/science/cerium> (Erişim Tarihi: 04.11.2023)
- Anonymous, 2023, <https://www.britannica.com/science/neodymium> (Erişim Tarihi: 04.11.2023)
- Anonymous, 2023, <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/chabazite.htm> (Erişim Tarihi: 04.11.2023)
- Attallah, M.F., Borai, E.H., Hilal, M.A., 2011, Utilization of different crown ethers impregnated polymeric resin for treatment of low level liquid radioactive waste by column chromatography, *J. Hazard. Mater.*, 195, 73–81, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.007

- Avdibegović, D., Yagmurlu, B., Dittrich, C., Regad, O. M., Friedrich, B., Binnemans, K., 2018, Combined multi - step precipitation and supported ionic liquid phase chromatography for the recovery of rare earths from leach solutions of bauxite residues, *Hydrometallurgy*, 180, 229–235, DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.023
- Aysan, H., Edebali, S., Özdemir, C., Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., 2016, Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78-86, DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.007
- Bazaine, A.A., Trujillo, A.F., Marquez, M. O., 2022, Wastewater Treatment, Chapter 2, Adsorption Isoterm: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption, DOI: 10.5772/intechopen.104260
- Binnemans, K., Jones, P. M., Müller, T., Yurramendi, L., 2018, Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets?, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4, 126–146, DOI: 10.1007/s40831-018-0162-8
- Bolis, V., 2013, Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics, Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, *Springer Series In Materials Science*, 154, chapter 1, 1-50, DOI: 10.1007/978-3-642-11954-5_1
- Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven, T.V., 2015, Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Minerals Engineering*, 76, 20-27, DOI: 10.1016/j.mineng.2015.01.005
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319, DOI: 10.1021/ja01269a023
- Junior, A.B.H., Pinheiro, E.F., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., Baltazar, M.P.G., 2022, Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: kinetic and thermodynamic studies, *Separation Science And Technology*, 57, 60-69, DOI: 10.1080/01496395.2021.1884720
- Chai, W.S., Cheun, J.Y., Kumar, P.S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.H., Show, P.L., 2021, A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126589
- Chen, Z.H., 2011, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J. Rare Earths*, 29 (1), 1–6, DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60401-2
- Cheremisina, O. V., Ponomareva, M. A., Chirkst, D. E., Lobacheva, O. L., Shul'gin, I. A., 2015, Sorptive Separation of Yttrium and Cerium on a Weakly Basic Anionite, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(1), 119–124, DOI: 10.1134/S0036024415010045
- Chi, R.A., Tian J., 2007, Review of weathered crust rare earth ore, *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 25 (6), 641–650, DOI: 10.3321/j.issn:1000-4343.2007. 06.001

- Chour, Z., Laubie, B., More, I.J.L., Tang, Y., Qiu, R., Simonnot, M.O., Muhr, L., 2018, Recovery of rare earth elements from Dicranopteris dichotomaby an enhanced ion Exchange leaching process, *Chemical Engineering Process*, 130, 208–213, DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.007
- Çiftçi, N., Sargin, İ. Arslan, G., Arslan, U., Okudan, A., 2020, Ascorbic Acid Adsorption-Release Performance and Antibacterial Activity of Chitosan-ter(GMA-MA-NTBA) Polymer Microcapsules, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2277–2288, DOI: 10.1007/s10924-020-01773-0
- Dave, S.R., Kaur, H., Menon, S.K., 2010, Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether, 2010, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 692-698, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.05.011
- Deady, E.A., Mouchos, E., Goodenough, K., Williams, B.J., Wall, F., 2016, A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece, *Mineralogical Magazine*, Vol. 80, 43–61, DOI: 10.1180/minmag.2016.080.052
- Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H., 2009, Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 915-926, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.073
- Duman, U., 2023, Th ve Bazı Nadir Toprak Elementlerinin D2EHPA Emdirilmiş Amberlite XAD-16 Reçinelerindeki Sorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi
- Dupont, D., Binnemans, K., 2015, Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃: Eu³⁺ from lampphosphor waste, *Green Chem.*, 17 (2), 856–868, DOI: 10.1039/C4GC02107J
- Edebali, S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Esma, B., Omar, A., Amine, D.M., 2014, Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 439–446, DOI: doi.org/10.1007/s10967-013-2766-6
- Faheem, U., 2018, Montmorillonit: An Introduction to Properties and utilisation, *Current Topics in the Utilisaton of Clay in Industrial and Medical Applications*, Chapter 1, DOI: 10.5772/intechopen.77987
- Fan, J. H., Omura, A., Roca, E., 2023, Geopolitics and rare earth metals, *European Journal of Political Economy*, 78, 102356, DOI: 10.1016/j.ejpoleco.2022.102356
- Faris, J.P., Warton, J.W., 1962, Anion Exchange Resin Separation of the Rare Earths, Yttrium, and Scandium in Nitric Acid-Methanol Mixtures, *Anal. Chem.*, 34, 9, 1077-1080, DOI: 10.1021/ac60189a013

- Fatah, A. I. L. A. E., Elashry, S. M., 2022, La (III) Separation by Tri Octyl Phosphine Oxide (Cyanex 921) Based on Amberlite Xad-4 Chelating Resin, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32, 2793–2805, DOI: 10.1007/s10904-022-02344-7
- Filho, W. L., Kotter, R., Özuyar, P.G., Abubakar, I. R., Eustachio, J. H. P. P., Matandirotya, N. R., 2023, Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials, João Henrique Paulino, *Sustainability*, 15, 1919, DOI: 10.1007/s40831-018-0162-8
- Firoozi, A.A., Baghini, M.S., 2016, A Review of Clayey Soils, *Asian Journal of Applied Sciences*, Volume 04, Issue 06, 1319-1330, ISSN: 2321 – 0893
- Frick, J.M, Ambrosi, A., Pollo, L.D., Tessaro, I.C., 2017, Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films, *Journal of Polymers and the Environment*, 26(7), DOI: 10.1007/s10924-017-1166-3
- Ganesan, S., Halliah, G.P., 2019, Synergetic Performance of Graphene Oxide and Chitosan on the Removal of Direct Red 7, *Oriental Journal of Chemistry*, 35 (6), 1789-1798, DOI: 10.13005/ojc/350623
- Grohol, M., Veeh, C., 2023, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report, *European Commission*, DOI: 10.2873/725585
- Hajmohammadi, H., Jafari, A.H., Nasab, M.S., 2022, Adsorption of Scandium and Yttrium from Aqueous Solutions by Purolite C100Na Resin: Equilibrium and Kinetic Modeling, *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, Vol. 40, No. 4, 1132-1147, DOI: 1021-9986/2021/4/1132-1147
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Duman, D.C., Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-53, DOI: 10.5505/TurkHijyen.2012.94914
- Heres, X., Blet, V., Di Natale, P., Ouaattoui, A., Mazouz, H., Dhiba, D., Cuer, F., 2018, Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins, *Metals*, 8, 682, DOI: 10.3390/met8090682
- Hofmann, M., Hofmann, H., Hagelüken, C., Hool, A., 2018, Critical raw materials: A perspective from the materials science community, *Sustainable Materials and Technologies*, 17, e00074, DOI: 10.1016/j.susmat.2018.e00074
- Iftekhar, S., Ramasamy, D.L., Srivastava, V., Asif, M.B., Sillanpää, M., 2018, Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review, *Chemosphere*, 204, 413-430, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053
- 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, DOI: 10.1016/j.mineng.2012.10.017

- Kabay, N., Demircioglu, M., Yayh, S., Gunay, E., Yuksel, M., Saglam, M., Streat, M., 1998, Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1983–1990, DOI: 10.1021/ie970518k
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., 2011, Sistematik Mineroloji, *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 154-158, 167
- Khawassek, Y.M., Eliwa, A.A., Haggag, E.E.A., Omar, S.A., Abdel-Wahab, S.M., 2019, Adsorption of rare earth elements by strong acid cation Exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics, *SN Applied Sciences*, 1:51, DOI: 10.1007/s42452-018-0051-6
- Kılıç, E., 2014, Preparation Of Chitosan-Zeolite Composites For Adsorption Of Textile Dyes And Analyses of Adsorption Kinetics, M.Sc. THESIS, Istanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering And Technology
- Koodynska, D., Ryczkowski, J., Hubicki, Z., 2008, FT-IR/PAS studies of chelates adsorption on anion exchangers., *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 154, 339–343, DOI:10.1140/epjst/e2008-00572-7
- Kumar, B.N., Radhika, S., Reddy, B.R., 2010, Solid–liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins, *Chemical Engineering Journal*, 160, 138–144, DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.021
- Lee, C.H., Lo Y.C., Sandagdorj, N., Gankhuyag, E., Popuri, S.R., Hung, C.E., 2019, Recycling of Cerium and Lanthanum from Glass Polishing Sludge Polish, *Journal of Chemical Technology*, 21(4), 26-30, DOI: 10.2478/pjct-2019-0035
- Lee, W. G., Kim, J. W., Lee, S., Hwang, I., Jeon, H. M., Lee, J. Y., Han, C., 2015, Adsorption/desorption Behaviors of Light Rare Earth Elements (Ce and Nd) using Lewatit VP OC 1026, *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 52, 353-363, DOI: 10.12972/ksmer.2015.52.4.353
- Li, D.Q., 2017, A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process, *Journal of Rare Earths*, 35 (2), 107–119, DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60888-3
- Li, D.Q., 2019, Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: a critical review, *Journal of Rare Earths*, 3, 468–486, DOI: 10.1016/j.jre.2018.07.016
- Li, K., Chen, J., Zou, D., Deng, Y.F., Li, D.Q., 2019, A novel extractant 2-Ethylhexyl Bis (2- ethylhexyl) phosphinate for cerium (IV) and fluorine extraction from nitric acid system, *Hydrometallurgy*, 186, 143–150, 10.1016/j.hydromet.2019.04.014
- Liu, T., Chen, J., 2021, Extraction and separation of heavy rare earth elements: A Review, *Separation and Purification Technology*, 276, 119263, DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119263
- Liu, Y., Naidu, R., 2014, Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals, *Waste Management*, 34, 2662–2673, DOI: 10.1016/j.wasman.2014.09.003

- Liu, Z., Li, Z, 2015, Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review, *Hydrometallurgy*, 115, 29-43, DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.018
- Maes, S., Zhuang, W. Q., Rabaey, K., Alvarez-Cohen, L., Hennebel, T., 2017, Concomitant leaching and electrochemical extraction of rare earth elements from monazite, *Environ. Sci. Technol.*, 51 (3), 1654–1661, DOI: 10.1021/acs.est.6b03675
- Miller, D.D., Siriwardane, R., McIntyre, D., 2018, Anion structural effects on interaction of rare earth element ions with Dowex 50W X8 cation exchange resin, *Journal of Rare Earths*, Volume 36, Issue 8, 879-890, DOI: 10.1016/j.jre.2018.03.006
- Mu, R.X, Chen, J., Zou, D. Li, K., Li, D., 2019, Liquid-liquid extraction and recovery of Cerium(IV) and Phosphorus from sulfuric acid solution using Cyanex 923, *Separation and Purification Technology*, 209, 351-358, DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.008
- Nazari, A.M., McNeice, J., Ghahreman, A., 2018, Selective heavy rare earth element extraction from dilute solutions using ultrasonically synthesized Cyanex 572 oil droplets and Cyanex 572-impregnated resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 388–402, DOI: 10.1016/j.jiec.2017.10.047
- Neaman, A., Singer, A., 2011, Chapter 14 - The Effects of Palygorskite on Chemical and Physico-Chemical Properties of Soils, *Developments in Clay Science*, Volume 3, 325-349, DOI: 10.1016/B978-0-444-53607-5.00014-1
- Özcan, C., 2021, A Review On Various Analytical Techniques For Determining REEs, *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 7(2), 265-275, DOI: 10.29132/ijpas.892290 265
- Öztürk, H., Hanilçi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C., 2019, Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin, *MTA Dergisi*, 159: 133-148, DOI: 10.19111/bulletinofmre.471205
- Page, M. J., Soldenhoff, K., Ogden, M.D., 2017, Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery, *Hydrometallurgy*, 169, 275–281 DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.02.006
- Radhika, S., Nagaraju, V., Kumar, B.N., Kantam, M.L., Reddy, B.R., 2012, Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins, *J. Rare Earths*, 30, 1270–1275, DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60219-1
- Rivera, R. M., 2019, Innovative Technologies For Rare Earth Element Recovery From Bauxite Residue, PhD Thesis, KU Leuven
- Saha, D., Vadivu, S.E., Kumar, R., Subramani, V., 2013, Separation of bulk Y from $^{89}\text{Y(n, p)}$ produced ^{89}Sr by extraction chromatography using TBP coated XAD-4 resin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2), 1–6, DOI: 10.1007/s10967-013-2514-y
- Santana, A.C.S.G.V., Soares Sobrinho, J.L., da Silva Filho, E.C., 2017, Preparation and physicochemical characterization of binary composites palygorskite–chitosan for

- drug delivery, *J Therm Anal Calorim*, 128, 1327–1334 , DOI: 10.1007/s10973-016-6075-5
- Sargin, İ., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., Ceter, T., 2015, Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules, and its application in heavy metal removal, *Bioresource Technology*, 177, 1-7, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.067
- Sargin, İ., Arslan, G., 2015, Chitosan/sporopollenin microcapsules: Preparation, characterisation and application in heavy metal removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 75, 230-238, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.01.039
- Sessarego, S., Rodrigues, S.C.G., Xiaoa, Y., Lua, Q., Hill, J.M., 2019, Phosphonium-enhanced chitosan for Cr(VI) adsorption in wastewater treatment, *Carbohydrate Polymers*, 2011, 249-256, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.003
- Schott, J.A., Do-Thanh, C.L., Shan, W., Puskar, N.G., Dai, S., Mahurin, S.M., 2021, FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids, *Green Chemical Engineering*, 2(4), 392-401, DOI: 10.1016/j.gce.2021.09.003
- Schulze, D.G., 2002, An Introduction to Soil Mineralogy, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Volume 7, Chapter 1
- Singh, T.S., Pant, K.K., 2004, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology*, 36, 139–147, DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00209-0
- Smirnov, D.I., Molchanova, T.V., 1997, The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production, *Hydrometallurgy*, 45, 249-259, DOI: 10.1016/S0304-386X(96)00070-9
- Song, X., Zhang, Y., Cui, X., Liu, F., Zhao, H., 2021, Preparation and Characterization of Chabazite from Construction Waste and Application as an Adsorbent for Methylene Blue, *Adsorption Science & Technology*, 1-13, DOI: 10.1155/2021/9994079
- Suarez, M., Garcia-Romero, E., 2006, FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet, *Applied Clay Science*, 31, 154–163, DOI: 10.1016/j.clay.2005.10.005
- Şahiner, M., Akgök, Y.Z., Arslan, M., Ergin, M.H., 2017, Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri (NTE), Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü
- Ujaczki, É., Zimmermann, Y.S., Gasser, C.A., Molnar, M., Feigl, V., Lenz, M., 2017, Red mud as secondary source for critical raw materials – extraction study, *J Chem Technol Biotechnol*, 92, 2835–2844, DOI: 10.1002/jctb.5300
- Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P.E., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Panias, D., 2018, Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue, *Minerals*, 8(2), 77, DOI: 10.3390/min8020077

- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, F., 2014, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.*, 56, 10–28, DOI: doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.02
- Xiong, C., Yao, C., Wang, Y., 2006, Sorption behaviour and mechanism of ytterbium(III) on imino-diacetic acid resin, *Hydrometallurgy*, 82, 190-194, DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.012
- Voncken, J.H.L., 2016, Physical and Chemical Properties of the Rare Earths, *The Rare Earth Elements*, 53–72, DOI: 10.1007/978-3-319-26809-5_3
- Yasmeen, S., Kabiraz, M.K., Saha, B., Qadir, M.R., 2016, Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan-Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10(4), 1-14, DOI:10.9734/IRJPAC/2016/23315
- Yakovleva, O. V., Abdrahmanova, A. K., Titovaa, S. M., Malyshev, A. S., Kirillov, E. V., Rychkov, V. N., 2020, Lanthanum and Cerium Separation on Sulfonic Cation-Exchanger Purolite C-160, *AIP Conference Proceedings*, 2313, 050038, DOI: 10.1063/5.0033172
- Zhang, X., Zhou, K., Wu, Y., Lei, Q., Peng, C., Chen, W., 2020, Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin, *Journal of Rare Earths*, 38, 1322-1329, DOI: 10.1016/j.jre.2019.12.005
- Zhao, Z., Li, Y., Chai, Y., Hua, Z., Xiao, Y., 2016, Adsorption Performances and Mechanisms of Amidoxime Resin toward Gallium(III) and Vanadium(V) from Bayer Liquor, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4, 53–59, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00307

EKLER**EK-1 LABORATUVAR CİHAZLARI**

Isıtıcı çalkalayıcı, GFL, 3033



Isıtıcı manyetik karıştırıcı, Velp Scientifica



Hassas Terazi, SARTORIUS



Hassas Terazi, AND



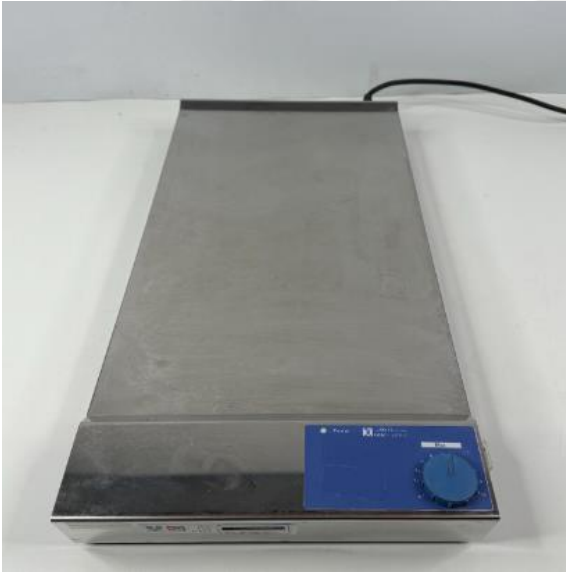
Mikropipet, Isolab



pH metre, CRISON



Ultra saf su cihazı, ULTRAPURE



Çoklu manyetik karıştırıcı, IKA VERKE



BET Yüzey Alanı Cihazı, MICROMERITICS