ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Termik Santral Uçucu Küllerinden Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması

Yasin ÇİNÇİN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

Termik Santral Uçucu Küllerinden Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması

Yasin ÇİNÇİN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Doktora Tezi 04/09/2024 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri	: Prof. Dr. Oktay BAYAT	(Danışman)	……
	: Prof. Dr. Sadık DİNÇER		……
	: Prof. Dr. Tolga DEPCİ		……
	: Prof. Dr. Mehmet POLAT		……
	: Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER		……

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2019-12004

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
ÇİZELGELER DİZİNİ IV
ŞEKİLLER DİZİNİ VI
1. GİRİŞ 1
1.1. Uçucu Kül Tanımı ve Oluşumu 3
1.2. Uçucu Kül Özellikleri ve Sınıflandırılması 8
1.2.1. Fiziksel Özellikleri 9
1.2.2. Kimyasal Özellikleri 9
1.2.3. Mineralojik Özellikleri 10
1.2.4. Uçucu Küllerin Sınıflandırması 11
1.3. Uçucu Kül Kullanım Alanları 12
1.4. Nadir Toprak Elementleri ve Önemi 13
1.5. Biyoliç Zenginleştirme Yöntemi 20
1.5.1. Biyoliç Mekanizması 21
1.5.2. Biyoliçte Etkili Olan Mikroorganizmalar 23
1.5.3. Biyoliçi Etkileyen Faktörler 24
1.5.4. Biyoliç Teknikleri 25
1.5.5. Biyoliç Yöntemi Kullanan Tesisler 30
1.6. Ekstraksiyon 31
1.6.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon 31
1.6.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyon 32
1.6.3. Ekstraksiyon Yöntemleri 34
1.7. Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi 37
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 40
2.1. Uçucu Küllerden NTE'lerin Zenginleştirmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar 43
2.1.1. Fiziksel Zenginleştirme Uygulamaları 43
2.1.2. Kimyasal Liç Zenginleştirme Uygulamaları 44
2.1.3. Biyoliç Zenginleştirme Uygulamaları 45
2.1.4. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemlerin Karşılaştırılması 47
3. MATERYAL VE METOT 49
3.1. Materyal 49
3.2. Metot 49
3.2.1. Uçucu Kül Karakterizasyonu 50

3.2.2. Taguchi Deney Tasarımı 63
3.2.3. Bakteri Temini ve Bakteri Gelişiminin Takibi 65
3.2.4. Bakteri Miktarı Belirleme Yöntemi ve Ölçümleri 66
3.2.5. Biyoliç Yöntemi Kullanarak NTE Zenginleştirme Uygulanması 67
3.2.6. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemleri Kullanarak NTE Zenginleştirme Uygulanması 74
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 77
4.1. Biyoliç Yöntemi Kullanarak NTE Zenginleştirme Deney Sonuçları 77
4.1.1. *Acidithiobacillus Ferrooxidans* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri 77
4.1.2. Taguchi Deney Tasarımı Değerlendirmesi 88
4.2. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemleri Kullanarak NTE Zenginleştirme Deney Sonuçları 103
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 109
5.1. Sonuçlar 109
5.2. Öneriler 111
KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ 129

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Termik Santral Uçucu Küllerinden Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması

Yasin ÇİNÇİN

Danışman: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışma; termik santrallerden elde edilen uçucu küllerin nadir toprak elementleri (NTE) için ikincil kaynak olarak değerlendirilmesine odaklanmaktadır. Altı farklı termik santralden uçucu kül numuneleri alınmıştır. Karakterizasyon analizleri yapılmış ve deneysel çalışmalara uygun tane boyutlara getirilmiştir. Bakterilerin temini, besi reçetesinin uygulanması ve gelişim evrelerinin takibi sağlanmıştır. Deney setleri Taguchi yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Karakterizasyon analizleri sonucunda, biyoliç çalışmalarına en uygun kül numunesi seçilmiş ve biyoliç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Taguchi deney tasarım güvenirliği pH ve NTE zenginleştirme oranlarına göre test edilmiştir. ANOVA analizi bu tasarımın güvenilir olduğu sonucuna ortaya koymuştur. Analiz sonuçları, deneyde en etkili parametrenin, uçucu kül miktarı (katı oranı %) olduğunu göstermiştir. NTE veriminin en yüksek olduğu deney parametreleri kullanılarak, verimin artırılması amacıyla kimyasal liç ve biyoliç yöntemlerinin birlikte uygulanması gerçekleştirilmiştir.

Biyoliç deneyleri sonucunda en yüksek NTE zenginleştirme verimi %42,1 olarak elde edilmiştir. Pr ve Gd ise elementlerinde %60'ın üzerinde verim sağlanmıştır. Ağır nadir toprak elementlerinin (ANTE) verimi %50,43, hafif nadir toprak elementlerin verimi ise %38,61 olarak hesaplanmıştır. Kimyasal liç ve biyoliç zenginleştirme yöntemlerinin bir arada kullanılması sonucunda %56,5 verim elde edilmiştir. Pr metalinin zenginleştirme veriminin %99 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuçlar, biyoliç yönteminin NTE'lerin zenginleştirilmesinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Kimyasal liç ve biyoliç kombinasyonunun zenginleştirme performansını artırdığı ve geniş ölçekli uygulamalarda potansiyel taşıdığı belirlenmiştir. Çalışmalar ayrıca uçucu külün geri kazanılabilir bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiğini, bu yaklaşımın sürdürülebilir döngüsel ekonomiye katkı sağlayabileceğini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Nadir Toprak Elementi, Uçucu Kül, Biyoliç, Maden Atık Yönetimi, Acidithiobacillus Ferrooxidans

CUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PhD THESIS

Investigation of Enhancement of Rare Earth Elements from Thermal Power Plant Fly Ash

---

Yasin ÇİNÇİN

Advisor: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Department of Mining Engineering

ABSTRACT

This study evaluates fly ash from thermal power plants as a secondary source of rare earth elements (REEs). Fly ash samples were collected from six different thermal power plants. Characterization analyses were conducted, and the samples were processed to achieve particle sizes suitable for experimental studies. The procurement of bacteria, application of nutrient medium, and monitoring of their growth stages were ensured. Experimental sets were designed using the Taguchi method. Based on the results of the characterization analyses, the most suitable fly ash sample for bioleaching studies was selected, and bioleaching experiments were performed. The reliability of the Taguchi experimental design was tested in terms of pH and REE enrichment ratios, with ANOVA analysis confirming the design's reliability. The analysis results indicated that the experiment's most influential parameter was the amount of fly ash (solid ratio). To enhance the REE yield, chemical leaching and bioleaching methods were applied together using the experimental parameters that yielded the highest REE recovery.

As a result of the bioleaching experiments, the highest REE enrichment yield was obtained at 42.1%, with yields exceeding 60% for Pr and Gd. The yield for heavy rare earth elements (HREEs) was calculated at 50.43%, while the yield for light rare earth elements (LREEs) was 38.61%. The combined use of chemical leaching and bioleaching methods resulted in a yield of 56.5%, with the enrichment yield for Pr being determined at 99%.

The results demonstrated that the bioleaching method is effective in enriching REEs. It was also determined that the combination of chemical leaching and bioleaching enhanced the enrichment performance and holds potential for large-scale applications. Additionally, the study emphasizes that fly ash should be considered a recoverable resource, contributing to a sustainable circular economy approach.

Keywords: Rare Earth Element, Fly Ash, Bioleach, Mining Waste Management, Acidithiobacillus Ferrooxidans

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında bana ilham kaynağı olan, bilimsel düşünce yapısını örnek aldığım, aynı zamanda her zaman yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Oktay BAYAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Sadık DİNÇER ve Prof. Dr. Tolga DEPCİ hocalarıma çalışmamın tüm aşamalarında sağladıkları yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölüm Hocalarıma, Prof. Dr. Osman GÜLNAZ'a, Doç. Dr. Mahmut ALTINER'e ve Arş. Gör. Fatma Masume USLU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Doç. Dr. Ayhan ZIBA ve Doç. Dr. Derya KILIÇASLAN hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, USKÜM birimi çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım esnasında maddi destek veren Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yürütmemde destek sağlayan TKİ Kurumu yetkililerine teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Maden Mühendisi Dr. Selçuk ÖZGEN'e ve Maden Teknikeri Ramazan YILDIRIM'a, çalışmalarımın ön hazırlık sürecinde verdikleri değerli desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında, her an yanımda olan, sabrı, sevgisi ve desteğiyle bana güç veren değerli eşim Arş. Gör. Roda Gökçe YILMAZ ÇİNÇİN'e ve hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği sunan, başarılarımda büyük pay sahibi olan sevgili annem Samiye ÇİNÇİN'e, babam Musa ÇİNÇİN'e, ablam Ayşe ÇİNÇİN'e ve kardeşim Eroğan Rahmi ÇİNÇİN'e en derin sevgi ve saygılarımı sunarım.

.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Uçucu kül kullanım alanları 13
Çizelge 1.2. NTE'lerin kullanım alanları ve uygulamaları 16
Çizelge 1.3. Türkiye'deki bazı UK'lerin mineralojik kompozisyonları 18
Çizelge 1.4. L9 için ortogonal deney tasarımı 38
Çizelge 3.1. Uçucu küllerinin yoğunluk (gerçek) analiz sonuçları (g/cm^3) 55
Çizelge 3.2. Uçucu kül numunelerine ait mineral içerikleri 59
Çizelge 3.3. Uçucu küllerde bulunan oksit bileşiklerinin analiz sonuçları 60
Çizelge 3.4. Uçucu kül sınıflandırmaları 60
Çizelge 3.5. Uçucu küllerinin kimyasal analiz sonuçları 61
Çizelge 3.6. Uçucu küllerin kızdırma kaybı ve organik kükürt değerleri 61
Çizelge 3.7. NTE içerik analiz sonuçları ve literatürdeki uçucu kül NTE değerleri (ppm) 62
Çizelge 3.8. UK1 çucu külü HNTE içeriği (ppm) 63
Çizelge 3.9. UK1 çucu külü ANTE içeriği (ppm) 63
Çizelge 3.10. UK1 uçucu külü NTE içeriği (ppm) 63
Çizelge 3.11. Biyoliç zenginleştirilmesinde uygulanan sabit parametreler 64
Çizelge 3.12. Biyoliç zenginleştirmesinde uygulanan değişken parametreler 64
Çizelge 3.13. Taguchi yöntemiyle belirlenmiş deney koşulları 64
Çizelge 3.14. McFarland Nephelometer standardı 66
Çizelge 3.15. Kimyasal liç uygulaması parametreleri 76
Çizelge 4.1. Deney parametreleri ve deney seti 1'in pH ölçüm değerleri 77
Çizelge 4.2. Deney parametreleri ve deney seti 2'in pH ölçüm değerleri 78
Çizelge 4.3. 12. gün sonunda NTE Zenginleştirme Verimleri (%) 84
Çizelge 4.4. Biyoliç zenginleştirme sonrası HNTE kazanım değerleri (%) 85
Çizelge 4.5. Biyoliç zenginleştirme sonrası ANTE kazanım değerleri (%) 86
Çizelge 4.6. Biyoliç zenginleştirme sonrası elde edilen NTE verimleri (%) 87
Çizelge 4.7. Taguchi ortogonal dizayn tablosu ve 12. Gün pH verileri 89
Çizelge 4.8. Signal to Noise (S/N) Oranı Tablosu 89
Çizelge 4.9. Ortalamalar için tepki tablosu 90
Çizelge 4.10. pH verilerine göre ANOVA analizi sonuçları 92
Çizelge 4.11. ANOVA analizine göre özet modelleme 93
Çizelge 4.12. Regresyon eşitliği 94
Çizelge 4.13. Regresyon analizi sonuçları 94
Çizelge 4.14. Regresyon modeli performans ölçütleri 95
Çizelge 4.15. Regresyon analizi sonuçlarına göre varyansın dağılımı ve faktörlerin etkisi 95
Çizelge 4.16. Regresyon modeli tarafından tahmin edilen pH değerleri 96

Çizelge 4.17. Taguchi ortogonal dizayn tablosu ve 12. gün NTE zenginleştirme verileri..... 97
Çizelge 4.18. Signal to Noise (S/N) oranı tablosu 98
Çizelge 4.19. Ortalamalar için tepki tablosu 98
Çizelge 4.20. NTE zenginleştirme sonuçlarına göre ANOVA analizi sonuçları 100
Çizelge 4.21. ANOVA analizine göre özet modelleme 100
Çizelge 4.22. Regresyon analizi sonuçları 101
Çizelge 4.23. Regresyon modeli performans ölçütleri 101
Çizelge 4.24. Regresyon analizi sonuçlarına göre varyansın dağılımı ve faktörlerin etkisi 102
Çizelge 4.25. Regresyon eşitliği..... 102
Çizelge 4.26. Kimyasal liç uygulamasının pH ölçüm değerleri..... 104
Çizelge 4.27. Kimyasal liç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%)..... 104
Çizelge 4.28. Biyoliç deney parametreleri ve pH değerleri 105
Çizelge 4.29. Biyoliç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%) 106
Çizelge 4.30. Kimyasal liç+Biyoliç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%)..... 107

ŞEKİLLER DİZİNİ

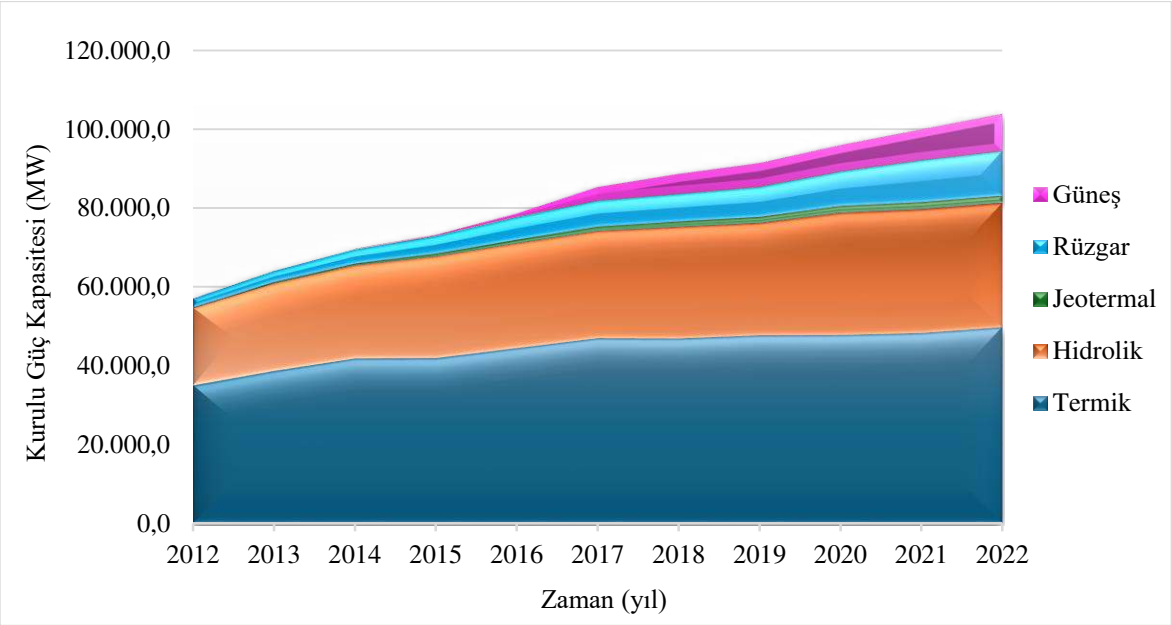
Şekil 1.1. 2011-2021 Türkiye kurulu gücünün enerji kaynaklarına göre değişimi 2
Şekil 1.2. Elektrostatik Filtreler 4
Şekil 1.3. Kumaş filtreler 5
Şekil 1.4. Islak Scrubber 6
Şekil 1.5. Siklon Ayırıcılar 7
Şekil 1.6. Kömürle çalışan bir termik santralin diyagramı 8
Şekil 1.7. Bazı nadir toprak elementlerin görüntüsü 14
Şekil 1.8. NTE'lerin periyodik tablodaki yeri 15
Şekil 1.9. Dünya çapındaki nadir toprak elementleri rezervleri metrik ton olarak grafiği. 17
Şekil 1.10. 2020 yılına ait ülkelerin nadir toprağı elementi üretiminin metrik ton olarak grafiği . . 17
Şekil 1.11. Biyoliç zenginleştirme işleminin temel şematik görüntüsü 20
Şekil 1.12. Doğrudan ve dolaylı biyoliç mekanizmalar 23
Şekil 1.13. *Acidithiobacillus ferrooxidans* biyolojik liç işleminde rolü 26
Şekil 1.14. Şematik olarak yığın liçinin görünümü 28
Şekil 1.15. Yerinde liçin şematik görünümü 29
Şekil 1.16. Tank liçinin şematik görünümü 30
Şekil 3.1. Santrallere ait uçucu küllerden analiz için alınan numuneler 49
Şekil 3.2. Karakterizasyon çalışmalarına ait akım şeması 50
Şekil 3.3. Malvern Mastersizer 3000 cihazının görüntüsü 51
Şekil 3.4. UK1 numunesinin tane boyut analizi 52
Şekil 3.5. UK2 numunesinin tane boyut analizi 52
Şekil 3.6. UK3 numunesinin tane boyut analizi 53
Şekil 3.7. UK4 numunesinin tane boyut analizi 53
Şekil 3.8. UK5 numunesinin tane boyut analizi 54
Şekil 3.9. UK6 numunesinin tane boyut analizi 54
Şekil 3.10. Uçucu kül numunelerinin SEM görüntüleri 56
Şekil 3.11. UK1 numunesinin X-Işınları difraktogramı 56
Şekil 3.12. UK2 numunesinin X-Işınları difraktogramı 57
Şekil 3.13. UK3 numunesinin X-Işınları difraktogramı 57
Şekil 3.14. UK4 numunesinin X-Işınları difraktogramı 58
Şekil 3.15. UK5 numunesinin X-Işınları difraktogramı 58
Şekil 3.16. UK6 numunesinin X-Işınları difraktogramı 59
Şekil 3.17. Laboratuvar çalışmaları sırasında çekilen görüntüler 66
Şekil 3.18. Hach Lange DR5000 UV spektrofotometre cihazı görüntüsü 67
Şekil 3.19. Öğütme sonrası yaş eleme esnasında alınan görüntü 67

Şekil 3.20. Biyoliç deneysel çalışmalarına ait akım şeması 68
Şekil 3.21. Numune ve ekipmanların sterilizasyon öncesi hazırlıklar 69
Şekil 3.22. Velp marka Are model manyetik karıştırma cihazı 69
Şekil 3.23. Orbital çalkalamalı inkübatör görüntüleri 70
Şekil 3.24. Ön deneysel çalışma görüntüleri 71
Şekil 3.25. Çalışma ortamı 71
Şekil 3.26. Steril edilmiş besiyer ortamı ve deney seti ilk aşamasında çekilen görüntüler 72
Şekil 3.27. Numune alma sırasında çekilen görüntüler 72
Şekil 3.28. Santrifüj uygulaması esnasında çekilen görüntü 73
Şekil 3.29. Biyoliç deneyleri sonrasında alınan numuneler 73
Şekil 3.30. Kimyasal liç ve biyoliç deneysel çalışmalarına ait akım şeması 74
Şekil 3.31. Kimyasal +Biyoliç deney çalışmaları sonrası alınan numunelerin görüntüsü 76
Şekil 4.1. 1. ve 2. Deneylerde 3 gün ara ile alınan numunelerin pH değerlerinin karşılaştırması. 82
Şekil 4.2. Deneylerin 3 gün ara ile alınan numunelerin pH ölçüm değerlerinin karşılaştırması ... 83
Şekil 4.3. Uçucu kül deney setlerine göre NTE kazanımları 85
Şekil 4.4. Uçucu kül deney setlerine göre HNTE kazanımları 86
Şekil 4.5. Uçucu kül deney setlerine göre ANTE kazanımları 87
Şekil 4.6. Uçucu kül deney setlerine göre ΣHNTE ve ΣANTE kazanımları 88
Şekil 4.7. Ortalama değere etki eden ana etkiler grafiği 91
Şekil 4.8. S/N oranları için ana etkiler grafiği 92
Şekil 4.9. Regresyon analiz sonuçlarına göre normal olasılık grafiği 96
Şekil 4.10. Ortalamalar için ana etkiler grafiği 99
Şekil 4.11. S/N oranları için ana etkiler grafiği 99
Şekil 4.12. Regresyon analiz sonuçlarına göre normal olasılık grafiği 103
Şekil 4.13. Kimyasal liç deney setlerinin NTE kazanımları 105
Şekil 4.14. Biyoliç deney setlerine göre NTE kazanımları 106
Şekil 4.15. Kimyasal liç + biyoliç deney setlerine göre NTE kazanımları 107

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte nadir toprak elementlerine (NTE) olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Kullanım alanlarının çeşitliliği nedeniyle hayatımızın her alanında yer edinen bu metallerin temini, ülkeler için stratejik önem taşımaktadır. Dünya genelinde Çin'in %36,52 oranında rezerv ve %70 oranında üretim ile birinci sırada yer aldığı bilinmektedir (NATEN; 2024a; Statista; 2024). Ülkeler, bu ihtiyaç açığını öncelikle birincil kaynaklarla, eğer mümkün değilse ikincil kaynaklarla karşılamaya çalışmaktadır (Blissett ve ark.; 2014). Kömür kaynaklı küllerin stratejik metaller, yarı metaller ve nadir toprak elementleri içerdiği de bilinmektedir. NTE'ler, elektronik cihazlar, yenilenebilir enerji teknolojileri, savunma sanayi ve diğer birçok ileri teknoloji ürünü için vazgeçilmez bileşenlerdir. Özellikle, manyetik, fosforlu ve katalitik özellikleri nedeniyle yüksek talep görmektedirler (Gupta ve Krishnamurthy; 2005; Joseph R. Biden ve ark.; 2017). Son yıllarda, NTE'lerin stratejik önemi ve arz güvenliği endişeleri, alternatif kaynaklardan NTE geri kazanımına olan ilgiyi artırmıştır. Uçucu küller, bu bağlamda önemli bir potansiyel kaynak olarak görülmektedir. Termik santrallerin yaygınlığı ve uçucu küllerin yüksek hacmi, bu atık malzemenin ekonomik olarak değerli bileşenler için önemli bir hammadde kaynağı olabileceğini göstermektedir (Franus ve ark.; 2015; Pan ve ark.; 2020; Wen ve ark.; 2020).

Ülkelerin enerji üretiminde önemli bir role sahip olan termik santraller, yaygın olarak kömür kullanmaktadır. Dünyadaki genel duruma bakıldığında, kömür en büyük ikinci enerji kaynağı olup, dünyanın yenilenemeyen enerjisinin neredeyse %30'unu sağlamaktadır (Belviso; 2018). 24 Şubat 2022 tarihide başlayan Rusya ve Ukrayna arasında yaşanan savaş ile ortaya çıkan enerji krizi, kömüre olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) verilerine göre, ülkemizin elektrik enerjisi tüketimi 2022 yılında bir önceki yıla göre %1,2 oranında azalarak 328,9 TWh, elektrik üretimi ise bir önceki yıla göre %2,5 azalarak 326,2 TWh olmuştur. Türkiye Ulusal Enerji Planı çalışmasının sonuçlarına göre elektrik tüketiminin 2025 yılında 380,2 TWh, 2030 yılında 455,3 TWh, 2035 yılında ise 510,5 TWh seviyesine ulaşması beklenmektedir (MENR; 2024). Verilerden de anlaşılacağı üzere, enerji tüketimi yıllar geçtikçe artmaktadır. Ülkemizde enerji ihtiyacını karşılamada termik ve hidrolik yöntemler, en önemli enerji üretim yöntemleridir. (TEIAŞ; 2024). Daha sonra gelişime açık olan diğer enerji üretim yöntemleri kullanılmaktadır. 2022 yılında elektrik üretimimizin, %34,6'sı kömürden, %22,2'si doğal gazdan, %20,6'sı hidrolik enerjiden, %10,8'i rüzgârdan, %4,7'si güneşten, %3,3'ü jeotermal enerjiden ve %3,7'si diğer kaynaklardan elde edilmiştir. 2023 yılı haziran ayı sonu verilerine göre ise ülkemiz kurulu gücü 104.904 MW'a ulaşmıştır. Kurulu gücümüzün kaynaklara göre dağılımı; %30,1'i hidrolik enerji, %24,2'si doğal gaz, %20,8'i kömür, %11'i rüzgâr, %9,7'si güneş, %1,6'sı jeotermal ve %2,6'sı ise diğer kaynaklar şeklindedir (MENR; 2024). Bu değerlerden anlaşıldığı üzere, ülkemizde ve dünyada enerji üretiminde kömür önemli bir yere sahip olmaya devam etmektedir (Şekil 1. 1).



Şekil 1.1. 2011-2021 Türkiye kurulu gücünün enerji kaynaklarına göre değişimi (TEIAŞ; 2024)

Enerji üretimi amacıyla çalışan termik santraller, çalışmaları sırasında büyük miktarda kül ve kazan altı cürufu adı verilen atıklar açığa çıkarmaktadırlar. Oluşan atıklar içerisinde toksik iz elementler (As, Cd, Ba, Pb, Cr, Se, Zn ve Hg) yağmur suları ile yıkanarak yüzey sularına ve yeraltı sularına karışabilmektedir. Yakma işlemi sonrası ortaya çıkan küllerin doğaya atılması, ekonomik ve ekolojik açıdan büyük sorunlar oluşturabilmektedir (Topal ve ark.; 2011). Oluşan atıkların hem çevresel zararlarının en aza indirilmesi hem de atıkların hammadde olarak kullanılabilmesi için geri kazanım uygulamalarında alternatif yöntemler denenmektedir. Termik santral uçucu külleri de ikincil kaynak olarak önemli sayılacak miktarda NTE'leri içermektedir (Sandeep ve ark.; 2023; Thomas ve ark.; 2024). Yapılan literatür araştırmaları ve deneysel çalışmalarla zenginleştirme yöntemleri uygulanarak metallerin kazanımı mümkün görülmektedir. Bu şekilde, var olan kaynakların geri kazanımı gerçekleştirilerek, kaynakların hızlıca tükenmesinin önüne geçilmesi amaçlanmaktadır. Aynı zamanda atık yönetiminin doğru şekilde gerçekleştirilmesi sağlamaktır.

Bu çalışmada, ülkemizde bulunan altı termik santral uçucu külünün karakterizasyon analizleri yapılmış ve tespit edilen NTE'lerin zenginleştirme olanakları araştırılmıştır. Çalışma beş temel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; (a) santrallerden uçucu küllerin temin edilmesi, karakterizasyon analizlerinin yapılması ve deneysel parametrelere uygun tane boyutlarının (d_{100}: 38µm, 53µm ve 75µm) hazırlanması, (b) Fen bilimleri fakültesi, Biyoloji bölümünden *Acidithiobacillus ferrooxidans ve Acidithiobacillus thiooxidans bakterilerin* temini, besi reçetesinin uygulanması ve bakterinin gelişim evrelerinin takibinin sağlanması, (c) Taguchi yöntemi uygulanarak deney setlerin oluşturulması, (d) Karakterizasyon analizleri neticesinde biyoliç çalışmaları için tercih edilen termik santral külü üzerinde biyoliç deneylerinin yapılması ve değerlendirilmesi, (e) Deneysel çalışmalarda uygulanan deney setiler arasında elde edilen en yüksek

NTE veriminin belirlenmesi ve bu verimin yükseltilmesi amacıyla kimyasal liç ve biyoliç yönteminin birlikte uygulanmasıdır. Deneyler sonucunda uçucu küllerin NTE'lerin elde edilmesinde ikincil kaynak olarak kullanımının mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. İlk yatırım maliyeti düşük olması, kimyasal tüketiminin düşük olması, verimli sonuçlar elde edilmesi ve sürdürebilirliğin mümkün olması nedeniyle biyoliç yönteminin avantajlı bir uygulama olacağı düşünülmektedir. Atıl halde cevrede alan işgal etmesi ve çevreye verdiği olumsuz etkiler göze alındığında, kritik öneme sahip metallerin zenginleştirilmesinin ülke ekonomisine önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Yapılan ön araştırmalar sonucunda elde edilen verilerle NTE'lerin gelişen teknoloji ile öneminin kavranması ve kritik metaller sınıfında olması tez konusunun belirlenmesinde önemli rol oynamıştır. Aynı zamanda atıl halde bulunan uçucu küllerin oluşturduğu çevresel problemlerin varlığı söz konusudur. Yapılan bu çalışma ile hem ekonomiye kazandırmak hem de oluşturduğu çevresel etkilerin azaltılması hedeflenmiştir.

1.1. Uçucu Kül Tanımı ve Oluşumu

Uçucu kül, termik santrallerde pulverize kömürün yakılması ile baca gazları ile sürüklenen ve hızlı bir biçimde soğurken filtreler yardımıyla bacalarda tutulan tanecikler olarak adlandırılır. Genellikle boyutları 100 μm'den daha küçüktür. Önemli bir yan ürün olan uçucu külün oluşumu, kömürün yanma sürecindeki sıcaklık ve oksidasyon koşullarına bağlıdır (Türker ve ark.; 2009). Uçucu külün oluşum süreci dört aşamadan oluşmaktadır. Bunlar kısaca;

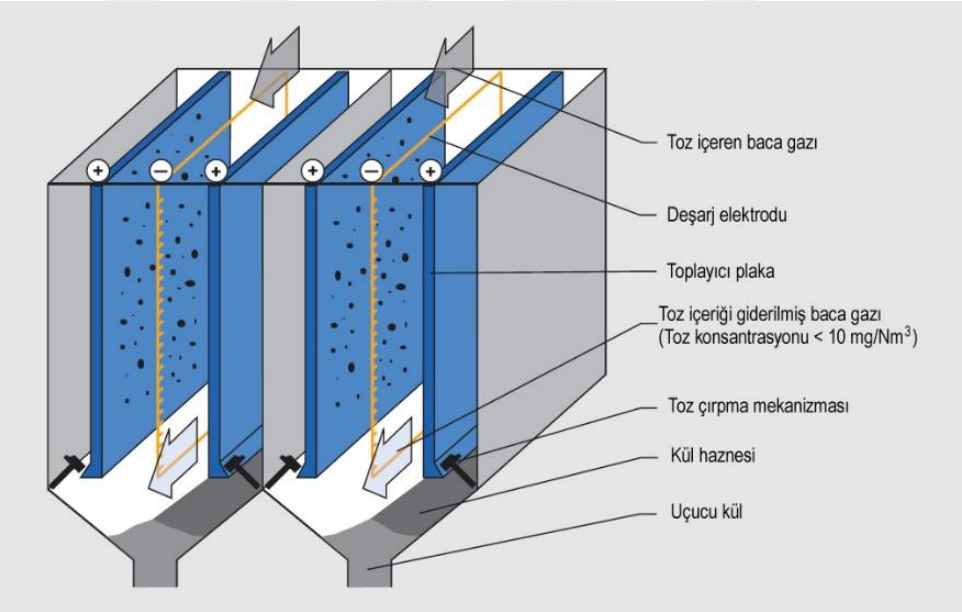
1. **Yanma:** Kömürün yüksek sıcaklıklarda oksijenle tepkimeye girmesiyle yanma gerçekleşir.
2. **Erime ve Buharlaşma:** Yanma sırasında, kömürün mineral bileşenleri (örneğin silika, alümina, demir oksit) erir ve buharlaşır.
3. **Taşınma:** Bu erimiş ve buharlaşmış bileşenler, yanma gazlarıyla birlikte taşınır.
4. **Yoğuşma ve Katılaşma:** Yanma gazları soğuduğunda, bu mineraller yoğuşarak küçük katı partiküller haline gelir ve uçucu külü oluşturur (McCarthy ve Dhir; 2005).

Yanma sırasında kömürün organik ve inorganik bileşenleri, yüksek sıcaklıkta buharlaşır ve ardından hızla soğuyarak katı partiküller halinde çöker. Bu partiküller, kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir (Sear; 2001).

Termik santrallerinde uçucu kül partiküllerini baca gazlarından yakalamak ve tutmak için baca gazı arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler, uçucu kül gibi katı partikülleri ve diğer zararlı bileşenleri yakalayarak çevreye olan etkilerini minimize eder. Baca gazı arıtma sistemleri çeşitli bileşenlerden oluşur ve her biri farklı bir arıtma fonksiyonunu yerine getirirler. Bu şekilde atmosfere salınımı önlenen uçucu küller, filtrelerin altındaki haznelere toplanır ve santral dışındaki alanlarda depolanır. Uçucu küller, toplam kül miktarının %75-80'ini oluşturur (Kızgut ve ark.; 2001).

Bu filtrelerin temel amacı atmosfere partikül madde salınımını engellemektir. Bu aşama kısmi veya sürekli olarak uygulanmazsa doğaya doğrudan salınmasına ve çevreye önemli olumsuz etkiler oluşturmasına neden olabilmektedir. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan iki filtre türü bulunmaktadır. Bunlar elektrostatik filtreler ve kumaş filtrelerdir.

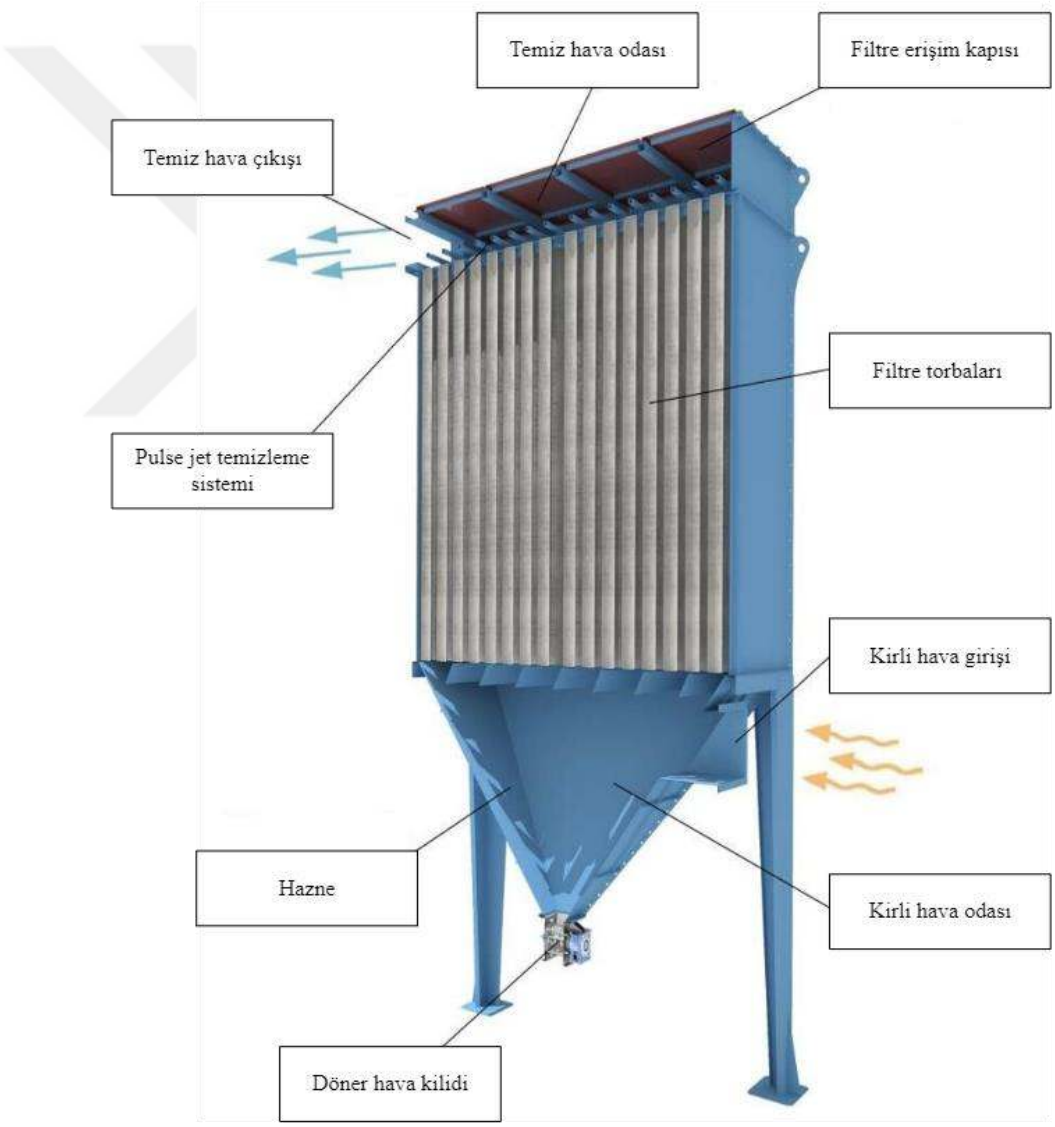
Elektrostatik Filtreler (ESP- Electrostatic Precipitators); Enerji santrallerinde uçucu külü yakalamak için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Partiküllerin atmosfere doğrudan atılmadan önce tutulması sağlanarak çevre kirliliğine neden olması engellenmektedir. Uygulanan bu teknolojide uçucu kül içeren baca gazları bir dizi dikey konumlu birbirine paralel plakalardan geçmektedir (Şekil 1. 2). Elektrotlar gaz akışındaki partiküllere negatif bir yük verir. Yükle yüklenen parçacıklar, pozitif yüklü plakalara veya toplayıcılara çekilir ve burada birikmesi sağlanarak sistemden uzaklaştırılır. ESP'lerin yaygın olarak kullanılmasındaki temel özellik ince taneli uçucu kül partiküllerinin verimli bir şekilde yakalanmasını sağlamaları ve yüzde 99'a varan bir verimlilikle çalışabilmeleridir (McCarthy ve Dhir; 2005). ESP'ler hacimsel olarak büyük olmaları nedeniyle önemli bir alana ihtiyaç duyar. Periyodik olarak bakım yapılması, filtrelerin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Kısa vadede ilk yatırım maliyeti yüksek olsa da uzun vadede yatırım maliyetinin uygun olduğu kabul edilmektedir (Buonicore ve ark.; 1980; Andrew B. Cecala ve ark.; 2012; Baig K ve M; 2017).



Şekil 1.2. Elektrostatik filtreler (İzdemir Enerji Elektirik Üretim A.Ş.; 2024)

Kumaş filtreler (Baghouse Filters) torbalı filtreler olarak da bilinmektedir. Bu filtreler, baca gazlarındaki katı partikülleri tutmak için kumaş torbalar kullanır. Baca gazları, torbalardan geçerken partiküller torbaların yüzeyinde birikir ve temizlenmiş gazlar dışarı salınır (Şekil 1. 3). Torbalı filtreler, özellikle ince partiküllerin yakalanmasında oldukça etkilidir ve düzenli olarak temizlenerek yüksek performans sağlanır. Belirli aralıklarla biriken partiküller, hazneden çalkalama veya ters hava akışı yöntemleriyle torbalardan uzaklaştırılır. Torbaların kullanılmasındaki temel amaç farklı

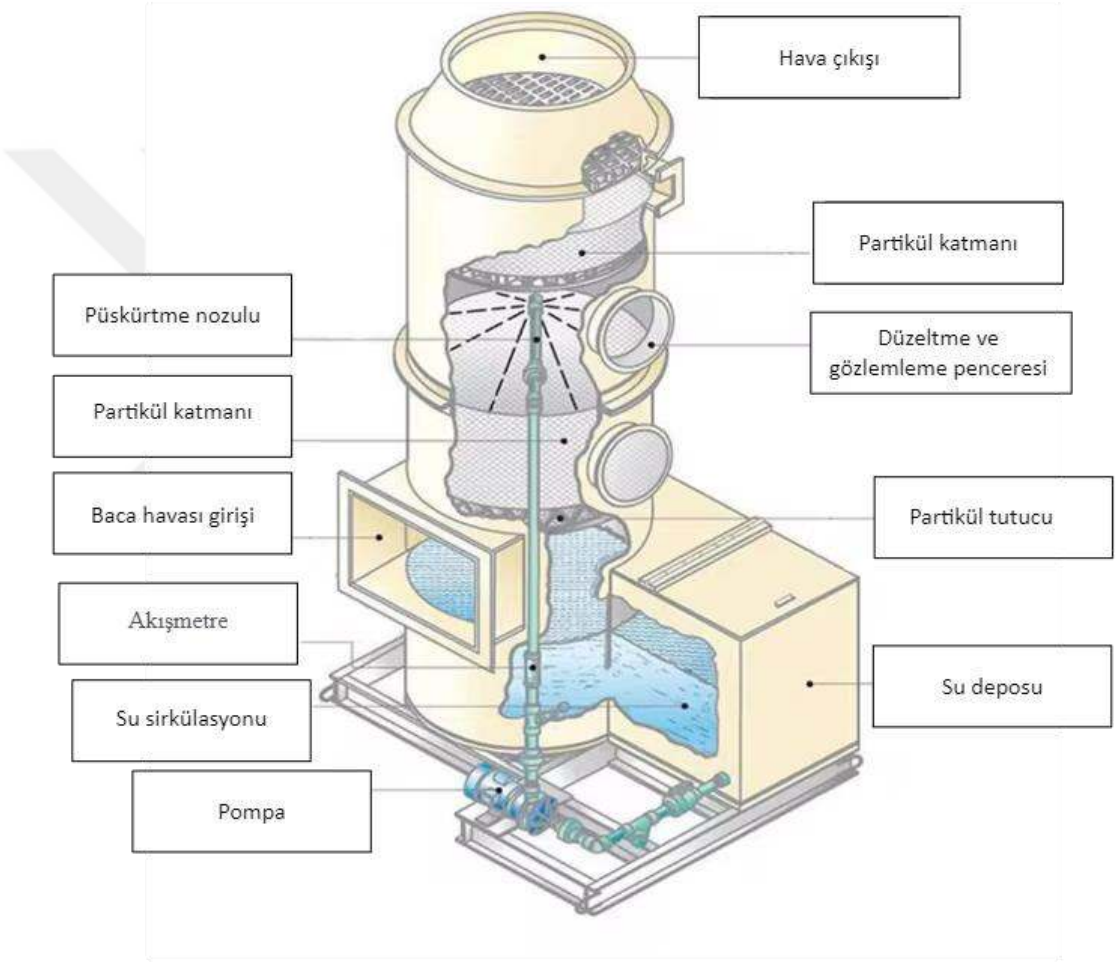
fraksiyonlardaki partiküllerin yakalanmasında etkili olmasıdır. Bu özellikleriyle uçucu kül toplama için oldukça kullanışlı bir araç olmaktadır. Tesis içinde kompakt yapıları, istenildiği gibi şekil verilebilmesi, ihtiyaca göre daraltılıp genişletilebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilmektedir. Kumaş torbalar, EPS'ler gibi periyodik bakıma ihtiyaç duyar. Temizlenmesi veya değiştirilmesini içeren düzenli bakım gerekmektedir. Torbalı filtrelerin ilk sermaye maliyeti değişken olmakla birlikte, genellikle rekabetçidir. Bakım maliyetleri, önemli bir kalem olmakla birlikte ESP'lere kıyasla genellikle daha düşük olmaktadır. Uygulamada santrallerin ihtiyacına yönelik olarak bu filtrelerden biri tercih edilmekte veya her ikisi birden kullanılarak daha etkili bir filtreleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Buonicore ve ark.; 1980; Andrew B. Cecala ve ark.; 2012; Baig K ve M; 2017; İzdemir Enerji Elektirik Üretim A.Ş.; 2024)



Şekil 1.3. Kumaş filtreler (Torch air:, 2024)

Islak Scrubberlar (Wet Scrubbers), baca gazlarındaki kirleticileri sıvı bir çözelti ile yıkayarak ayırır (Şekil 1. 4). Bu sistemlerde, baca gazları su veya diğer kimyasal çözeltilerle temas

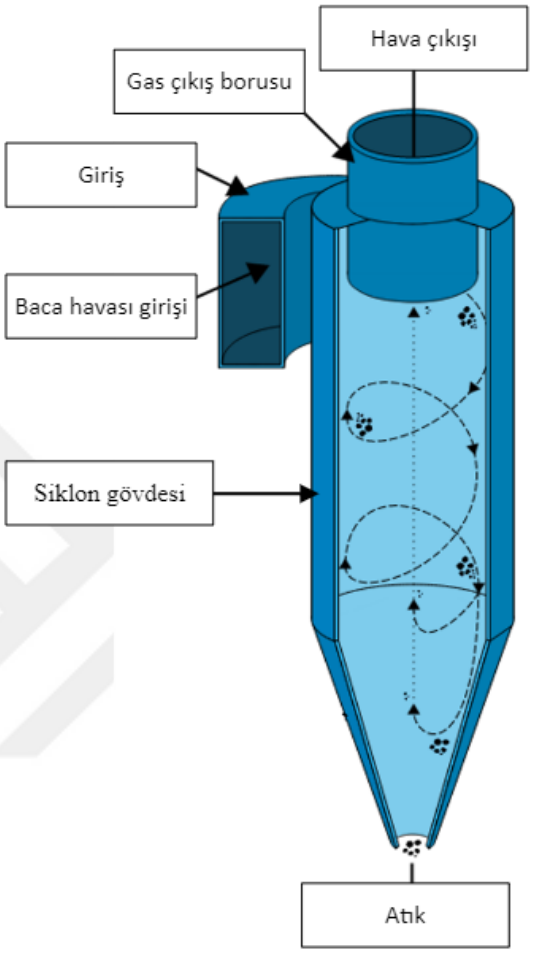
eder ve partiküller sıvı faza geçerek tutulur. Islak scrubberlar, uçucu külün yanı sıra gaz halindeki kirleticilerin (SO_2, NO_x) de etkin bir şekilde arıtılmasını sağlar. Asit yağmurlarına katkıda bulunan asidik gazları gidermek için ıslak kimyasallar kullanılır. Islak yıkayıcı kullanılırken, baca gazı bir alandan geçirilir ve üzerine sıvı bir madde püskürtülür. Su, toz ve partikül madde giderileceği zaman kullanılır. Gerekli durumlarda başka kimyasallar da eklenebilir. Bu kimyasallar, genellikle asidik gazlar olmak üzere havadaki belirli kirleticilerle özel olarak reaksiyona girecek şekilde tercih edilir. Bu işlem egzoza önemli miktarda buhar ekler ve bu da beyaz duman olarak görünen egzoz salınımına neden olur (Mussatti ve Hemmer; 2002).



Şekil 1.4. Islak scrubber (Made in China:, 2024)

Siklon Ayırıcılar (Cyclone Separators), santrifüj kuvveti kullanarak baca gazlarındaki katı partikülleri ayırır (Şekil 1. 5). Gazlar, siklonun içine yüksek hızla girdiklerinde, santrifüj kuvveti ile ağır partiküller dışarı doğru itilir ve siklonun alt kısmında toplanır. Siklon ayırıcılar, genellikle ön arıtma aşamasında kullanılır ve daha büyük partiküllerin ayrılmasını sağlar (Sear; 2001; Mussatti ve Hemmer; 2002). Gazlaştırma ve Termik Oksidasyon; Gazlaştırma, kömürün yüksek sıcaklık ve düşük oksijen ortamında yanması ile uçucu kül ve gaz halindeki ürünlerin oluşmasını sağlar. Termik oksidasyon ise, bu gazların yüksek sıcaklıkta oksijenle reaksiyona girerek tamamen yanmasını ve

zararlı bileşenlerin azaltılmasını amaçlar. Bu yöntemler, özellikle enerji üretimi sırasında baca gazlarının temizlenmesine katkıda bulunur (Buonicore ve ark.; 1980; Andrew B. Cecala ve ark.; 2012; Baig K ve M; 2017).

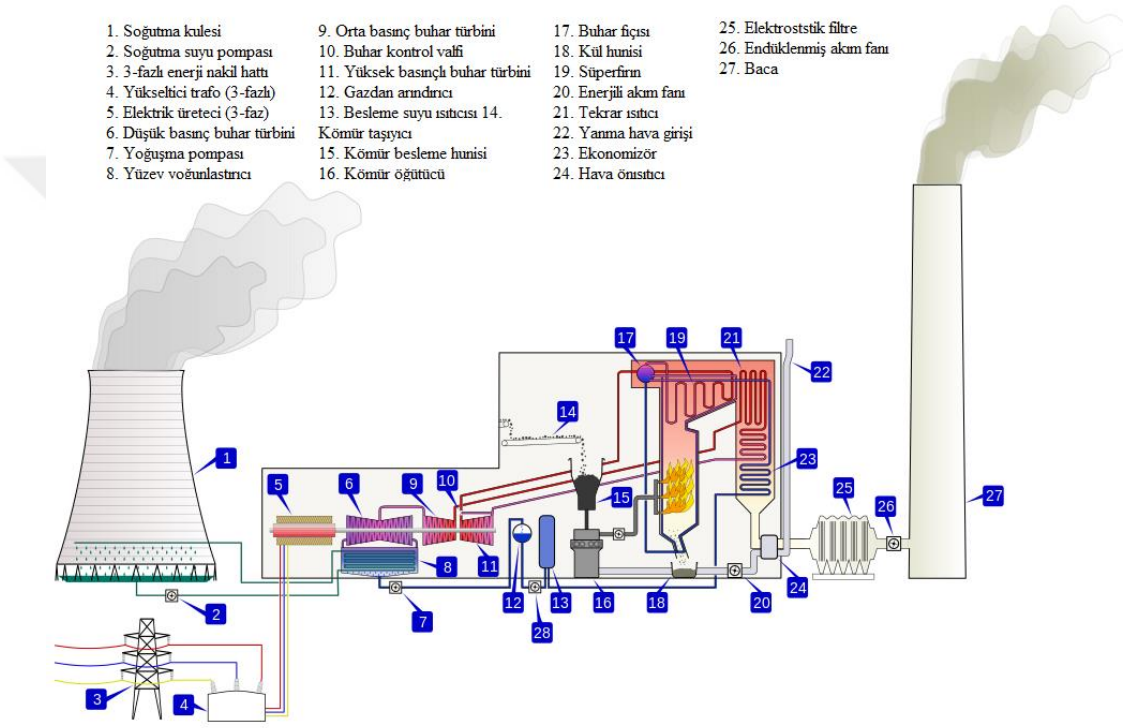


Şekil 1.5. Siklon ayırıcılar (Energy education:, 2024)

Kömür yakıtlı termik santrallerin çalışma prensibini temel olarak gösteren akım şeması, Şekil 1. 6'da görülmektedir. Sisteme giriş yapan kömürün elektrik üretimi aşamasına gelene kadar süreçler bulunmaktadır. Böylece, kömürden uçucu kül atığının oluşmasına kadar geçen evreler de şema üzerinde görülmektedir. Bu süreçlerde, kömürün yanması sonrası ortaya çıkan küller iki şekilde sistemden uzaklaştırılmaktadır: uçucu küllerin elektrostatik filtrelerle tutulması ve kazan altı küllerin kül hunisinde toplanarak ortamdan alınması (Vikipedi; 2024a). Sonrasında depolama alanlarına transfer edilen uçucu kül belirli alanlarda toplanmaktadır.

Termik santrallerde, yakma sistemin gerekliliğine göre kömürün öğütülerek yüksek sıcaklıkta yakılması işlemi gerçekleştirilir. Yakma işlemi sonrasında ortaya çıkan küller; uçucu kül ve taban külü (cüruf) olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır. Cüruf, baca gazlarıyla birlikte yükselemeyerek tabanda toplanan ve nispeten daha iri taneli küllere verilen addır. Yakma fırın tabanında toplanarak sistemden bu şekilde uzaklaştırılmaktadır. Kömürlerin yakılması sonucunda

oluşan kazan altı külü, kuru ve yaş olmak üzere iki grupta toplanır. Her iki formun da farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Kuru kazan altı külü, tane çapı 19-75 mm arasında değişen, gözenekli bir yapıya sahip ve parçalanmaya elverişli bir agregadır. Özgül ağırlığı 20,8 - 27,3 kN/m^3 arasında değişmektedir ve ana bileşenleri SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3'tür. Islak kazan altı külü ise kuru olanlardan daha küçük tane çapına sahiptir. Taneler sert, kırılgan, siyah renkli olup özgül ağırlık değeri demir oksit (Fe_2O_3) içeriğine bağlı olarak 26-38,5 kN/m^3 arasında değişir. Hem kuru hem de ıslak kazan altı külü farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olup, bu da mühendislik işlemleri açısından farklılıklar yaratır (Alkaya; 2009).



Şekil 1.6. Kömürle çalışan bir termik santralin diyagramı (Vikipedi; 2024a).

1.2. Uçucu Kül Özellikleri ve Sınıflandırılması

Uçucu külün fiziksel, kimyasal, mineralojik ve puzolanik özellikleri, büyük ölçüde kömürün türüne, yakma sıcaklığına, kazan türüne ve işletme parametrelerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ayrıca, kömürün ön işlem süreçleri ve kül toplama sistemlerinin özellikleri de bu değişkenliğe etki eder. Çevre koruma amacıyla kömüre eklenen katkı maddeleri ve zamanla bu maddelerin değişmesi, uçucu külün özelliklerini daha da çeşitlendirir. Uçucu külün yapı malzemelerinde kullanım potansiyeli, bu değişken özellikler nedeniyle farklılıklar gösterebilir. Örneğin, yüksek kalsiyum içeren uçucu kül, beton üretiminde daha yüksek dayanıklılık sağlar ve çevresel faydalar sunar (Güler ve ark.; 2005; Ahmaruzzaman; 2010).

1.2.1. Fiziksel Özellikleri

Uçucu külün fiziksel özellikleri oldukça çeşitlidir ve genellikle termal işlem koşullarına, kullanılan yakıt türüne ve işlemin yapıldığı ortama bağlıdır. Fiziksel özellikler arasında partikül boyutu, yoğunluk, gözenek yapısı, termal iletkenlik ve morfolojik yapı yer alır. Uçucu küllerin (UK) renkleri, açık bejden kahverengiye, griden siyaha kadar değişkenlik gösterebilir. İçeriğindeki yanmamış karbon miktarı arttıkça, uçucu küllerin rengi koyulaşır. Karbon miktarı, yakılan kömürün özelliklerine ve yanma koşullarına bağlıdır; iyi bir yanma sonucu oluşan uçucu kül, genellikle daha açık renkte olur. Uçucu küller, %60-90 camsı bileşen içeren çok ince taneciklerden oluşur (Sear; 2001; Wang ve ark.; 2018; Hewlett ve Liska; 2019). Uçucu külün incelik miktarı, öncelikle kazana verilen kömürün öğütülme derecesi, küllerin mümkün olabildiğince bacadan kaçmasına engel olunarak tutulması, sıcaklık, yanma süresi ve kullanılan yakıt türü gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Çapları 1-200 μm arasında değişiklik gösteren, camsı ve çoğunlukla küresel karakterdeki parçacıklardır. Bu küçük partikül boyutu, uçucu külün termal davranışını etkiler ve endüstriyel uygulamalar için önemlidir. Yoğunluğu ise 2- 3 g/cm^3 arasında değişip uçucu külün taşınabilirliği ve depolanması üzerinde etkilidir. Gözenek yapısı, su emilimi ve kimyasal reaktivite gibi özellikleri belirleyip uçucu külün çeşitli uygulamalardaki performansını etkiler. Termal iletkenlik, uçucu külün ısı transfer özelliklerini belirler ve termal işlem süreçlerinde önemli bir rol oynar (Aruntaş; 2006; Sapko ve ark.; 2007; Ahmaruzzaman; 2010; Wang ve ark.; 2018).

1.2.2. Kimyasal Özellikleri

Genellikle metal oksitlerinden oluşan bir yapıya sahiptir. Bu külün kimyasal bileşimi, yakılan kömürün yapısal özelliklerine, kömür içinde bulunan yanıcı olmayan bileşenlerin türüne ve yanma sürecinin ne kadar etkili gerçekleştiğine bağlı olarak değişir. Uçucu kül, yaygın olarak metal oksitlerini içerir. Özellikle silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) bileşenleri içermektedir. Ayrıca kullanılan kömüre bağlı olarak yüksek miktarda CaO bulunabilmektedir (Aytekin; 2009). Birçok uçucu külün %85'ten fazlası, kimyasal bileşenler olarak silika (SiO_2), kalsiyum oksit (CaO), demir oksit (Fe_2O_3), magnezyum oksit (MgO), alümina (Al_2O_3) ve kükürt trioksit (SO_3) içermektedir (Burnet; 1986; Aruntaş; 2006).

Kimyasal bileşim, uçucu külün çevresel etkilerini ve endüstriyel uygulamalarını belirler. Ayrıca, MgO, SO_3 ve alkali oksitler de uçucu külde minör bileşenler olarak bulunur. Uçucu küldeki temel oksitlerden SiO_2, %25-60; Al_2O_3, %10-30; Fe_2O_3, %1-15 ve CaO, %1-40 oranlarında yer almaktadır. Bu farklı aralıktaki değerler, uçucu külün tipini belirlemede kullanılmaktadır. (Görhan ve ark.; 2008; Türker ve ark.; 2009). İçerisinde bulunan alüminalar ve amorf karakterli silikat mineraller ihtiva etmesi nedeniyle yapay puzolan özellik sergilemesini sağlamaktadır (Hewlett ve Liska; 2019). Bu özelliği ile uçucu küller sönmüş kireçle hidratasyon reaksiyonuna girerek suda sertleşme özelliği sergiler (Topçu ve Canbaz; 2001). Kalsiyum silikat hidrat, su ile kireç ve silika

arasında meydana gelen bir reaksiyondur. $CaO–SiO_2–H_2O$ (C–S–H) şeklinde formüle edilir ve Portland çimentosunun temel hidratasyon ürünüdür. Bu da uçucu küllerin yapı malzemesinde kullanılmasında önemli bir avantaj sağlamaktadır (Rahman ve ark.; 1999).

Kızdırma kaybı ise, temelde kömürdeki yanmamış karbona karşılık gelmektedir. Ayrıca kömürdeki hidratlar veya karbonatların bozulması ile ortaya çıkan bağlanmamış su veya CO_2 kaybını da içine almaktadır. Ortalama kızdırma kaybı, %1.0-10 arasında değişiklik göstermektedir (Türker ve ark.; 2009).

1.2.3. Mineralojik Özellikleri

Uçucu küllerin mineralojik özellikleri, kömürün yanması sonucu oluşan bu malzemenin doğasını belirleyen önemli faktörler arasında yer alır. Uçucu kül, genellikle silis (SiO_2), alümina (Al_2O_3), demir oksit (Fe_2O_3), kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) gibi bileşenlerden oluşur. Bu bileşenlerin oranları, kullanılan kömür türüne, yanma koşullarına ve kömürün kimyasal yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir (Türker ve ark.; 2009; Ahmaruzzaman; 2010; Türkmenoğlu ve ark.; 2014). Uçucu külün en yaygın mineralleri arasında kuvars, mullit, hematit, manyetit, anhidrit, kalsit, kalsiyum silikat ve feldispat yer alır. Bu mineraller, kömürün yanması sırasında meydana gelen termal işlemler sonucu oluşur. Örneğin, mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), yüksek sıcaklıklarda alüminyum ve silis oksitlerin birleşmesiyle oluşan bir alüminyum silikat mineralidir ve uçucu külün dayanıklılığına önemli katkıda bulunur (Ismail ve ark.; 2007).

Uçucu külün mineralojik özellikleri, onun reaktivitesi ve kullanıldığı uygulamalardaki performansını etkiler. Örneğin, yüksek silis ve alümina içeriği, uçucu külün puzolanik özelliklerini arttırıp çimento ve beton üretiminde kullanılmasını sağlar. Ayrıca, uçucu külün partikül boyutu ve yüzey alanı da mineralojik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olması malzemenin fiziksel ve kimyasal davranışlarını belirler (Ismail ve ark.; 2007) Yanma sırasında oluşan uçucu kül, genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşması mineral kristallerinin morfolojisini etkileyebilir. Örneğin, kömür yanması sırasında oluşan uçucu kül, genellikle kuvars ve manyetit içerirken, biyokütle yanması sırasında oluşan uçucu kül, feldspat ve mika gibi mineraller içerebilir. Mineralojik bileşim, uçucu külün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler ve endüstriyel geri kazanım süreçleri için önemlidir (Zhang, Sun, ve ark.; 2018).

1.2.4. Uçucu Küllerin Sınıflandırması

Uçucu kül, genellikle kimyasal bileşimine, mineralojik yapısına ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmalar, uçucu küllerin kullanım alanlarını belirlemekte ve kalite kontrolünde önemli rol oynamaktadır. ASTM International (American Society for Testing and Materials) gibi standart kuruluşlar, uçucu külün sınıflandırılması için çeşitli standartlar geliştirmiştir (ASTM C 618; 2023). Bu standartlar, uçucu külün endüstriyel uygulamalarını, çevresel etkilerini ve geri kazanım potansiyelini değerlendirmek için kullanılabilir. Ayrıca, uçucu külün sınıflandırılması, malzeme mühendisliği ve yapı malzemeleri üretiminde önemli bir rol oynar. Sınıflandırma sistemleri, uçucu külün beton, asfalt, dolgu malzemeleri ve çevresel uygulamalar gibi farklı endüstriyel kullanımlarını desteklemek üzere tasarlanmıştır. Uçucu küllerin temel olarak yapısında bulunan (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 ve CaO) bazı bileşenlerin miktarlarına bakılarak sınıflandırılması yapılmaktadır. Bu sınıflandırmalar standartlar oluşturularak yapılmaktadır. Sınıflandırmaları yaparken Türk standardı olan TSE EN 197-1 ve Amerikan standardı olan ASTM C 168 dikkate alınmıştır. Standartlara ait bilgiler aşağıda bulunmaktadır. (Aruntaş; 2006; Akgül ve Yoncacı; 2021).

Türk standarttı olan TS EN 197-1'e göre sınıflandırmada uçucu küller temelde silissi (V) ve kalkersi (W) olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır (TS EN 197-1; 2012). Küllerin puzolan özellik sergilemeleri irdelenmektedir (Aruntaş; 2006) V sınıfı uçucu kül, esas olarak reaktif silikon dioksit ve alüminyum oksitten oluşan puzolanik özellik gösteren ve küresel yapılan bulunduran ince bir tozdur. Esas olarak %10'dan az reaktif kireç (Al_2O_3) ve %25'ten fazla reaktif silika (SiO2) içeren kül sınıfı olarak tanımlanır. W sınıfı küller, hidrolik veya puzolanik özelliklere sahip ince tozlardır, esas olarak reaktif kireç, reaktif SiO2 ve Al_2O_3 ile demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşenlerden oluşur. Reaktif kireç oranı %10'dan fazla ve reaktif silika miktarı %25'ten fazla olmalıdır (Görhan ve ark.; 2008; Türker ve ark.; 2009; Çinçin; 2015)

ASTM C 618 uçucu külleri iki sınıfa ayırır (ASTM C 618; 2023). F sınıfı uçucu küller, taş kömürü yanmasından elde edilen F sınıfı uçucu küller, %10'dan daha az CaO içeren düşük kireçli küllerdir. $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ yüzdesi %70'in üzerindedir. Bu küller bağımsız olarak sertleşemez ve sadece sulu bir ortamda kireçle reaksiyona girer. Puzolanik reaksiyonlar normal koşullar altında yavaştır. Linyit kömürünün yakılmasından elde edilen C sınıfı uçucu küller %10'un üzerinde CaO içerir ve yüksek kireçli uçucu küller olarak tanımlanır. $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ miktarı %50′den fazla olan ve serbest kireç nedeniyle kendi kendine çimentolaşma özelliğini gösteren küller olarak sınıflandırılır (Görhan ve ark.; 2008; Devrim Alkaya; 2009)

1.3. Uçucu Kül Kullanım Alanları

Dünyada yılda yaklaşık 500 milyon ton uçucu kül atığı ortaya çıkmaktadır aynı zamanda toplam termik santral atığın %75-80'ini oluşturmaktadır. Kül, dünya genelinde %3 ile %57 arasında değişen oranlarda çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. Ancak ortalama küresel kül kullanımı sadece toplam külün %16'sını oluşturmaktadır (Dipta ve ark.; 2023). ABD'de 2017 yılında, 111,3 milyon ton kömür külü üretilmiştir ve bunun %64'ünün (71,8 milyon ton) geri dönüşümü sağlanmıştır. Dünyada eski bertaraf sahalarındaki büyük rezervlerin yanı sıra her yıl yaklaşık 40 milyon ton yeni uçucu kül meydana gelmektedir. Bu durum oldukça büyük bir endüstriyel atık teşkil etmektedir (Seidler ve Malloy; 2020; Liu ve ark.; 2023).

Ülkemizde ise 2009 yılı verilerine göre kömürle çalışan 11 termik santralden yıllık ortalama 13 milyon ton kadar uçucu kül atık olarak üretilmektedir. Yıllık uçucu kül miktarlarının gelecekte daha fazla artacağı tahmin edilmektedir (Türker ve ark.; 2009). Ancak doğalgaz santrallerinin devreye girmesi ve enerjiye olan ihtiyaçların artmasıyla bu değerler değişmektedir. Gelişmiş ülkeler ile karşılaştırıldığında ülkemizde, başta yapı malzemesi ve beton üretimi konusunda uçucu kül kullanım miktarı oldukça düşük değerlerde kalmaktadır. Bu alanda ortaya çıkan ihtiyaç doğrultusunda, uçucu küllerin ekonomik değer kazanması ve çevresel etkilerinin azaltılması amacıyla hem ulusal hem de uluslararası düzeyde birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaların odak noktası, öncelikle uçucu küllerin mineralojik, morfolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, sınıflandırılması ve potansiyel kullanım alanlarının tespit edilmesidir (Bayat; 1995, 1998; Görhan ve ark.; 2008; Türker ve ark.; 2009). Çevresel ve toplumsal olumsuz etkileri ve bunlara çözüm yolları irdelenmiştir (Kaplan ve Gültekin; 2010). Çalışmalar sonucunda, uçucu küllerin özelliklerine bağlı olarak seramik, çimento, plastik, boya, çevre ve tarım sektörlerinde birçok uygulama alanı tespit edilmiştir (Tütünlü ve Atalay; 2001; Poon ve ark.; 2002; Kayali ve ark.; 2005; Bilici ve ark.; 2022). Ekonomik yöntemlerle senosfer elde edilmesi ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Hirajima ve ark.; 2010; Ramme ve ark.; 2013; Kolay ve Bhusal; 2014; Zyrkowski ve ark.; 2016; Ranjbar ve Kuenzel; 2017; Urunkar ve ark.; 2018). Ek olarak tuğla üretiminde hammadde olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Çiçek ve Tanrıverdi; 2004; Topçu ve Karakurt; 2007; Çiçek ve Çinçin; 2015; Gupta ve ark.; 2017; Onel ve ark.; 2017; Çinçin ve ark.; 2019). Çizelge 1. 1'de görüldüğü üzere yaygın olarak kullanım alanları arasında çimento ve beton üretimi, gazbeton ve tuğla üretimi, zemin ve yol stabilizasyonu ile hafif agrega üretimi sayılabilir (Güler ve ark.; 2005; Görhan ve ark.; 2008).

Çizelge 1.1. Uçucu kül kullanım alanları (Görhan ve ark.; 2008)

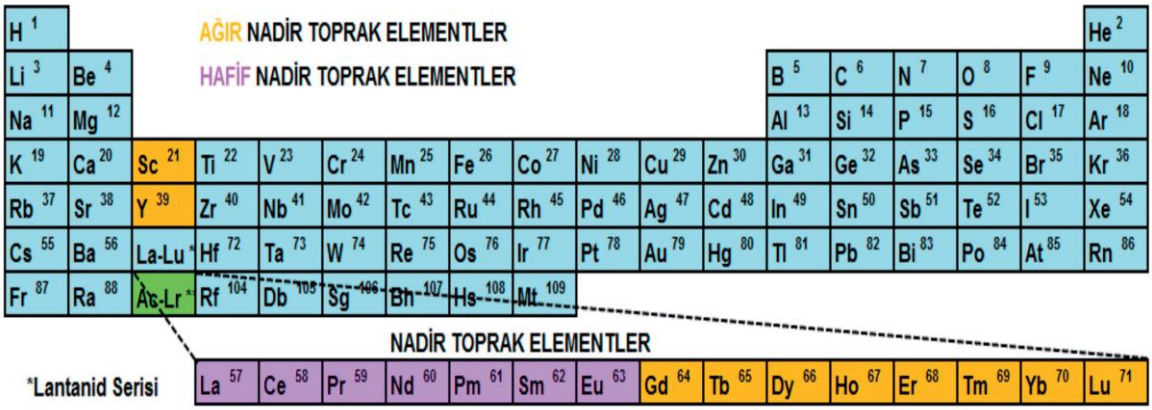
Kullanım Alanı	Açıklama
Çimento ve Beton Üretimi	Betonun dayanıklılığını artırır, çimento üretiminde enerji tasarrufu sağlar.
Yol Yapımı	Yol alt temel malzemesi olarak kullanılır, yol yüzeyinin dayanıklılığını artırır.
Tarımda Toprak İyileştirme	Toprağın su tutma kapasitesini artırır, pH düzenleyici olarak kullanılabilir.
Atık Su Arıtımı	Ağır metallerin ve organik kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili bir malzeme olarak kullanılır.
Seramik ve Cam Üretimi	Yüksek silis içeriği nedeniyle cam ve seramik üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.
Enerji Depolama Sistemleri	Süperkapasitör ve pil üretiminde aktif malzeme olarak kullanılabilir.

1.4. Nadir Toprak Elementleri ve Önemi

Nadir toprak elementlerinin keşfi, 1787 yılında İterbiyum elementi ile başlamış ve 1947 yılında nükleer reaksiyonların keşfi sırasında Prometyum elementi ile son bulmuştur. Adında belirtildiği kadar nadir değildir, yer kabuğunda nispeten bol miktarda bulunurlar. Fakat çıkarıldıkları cevher yataklarında, özellikle de ağır nadir toprak elementlerinin konsantrasyonları azdır. Ticari olarak NTE'ler bastnasit, monazit ve ksenotim cevherlerinden çıkarılmaktadırlar. Oksit bileşenler halinde genelde bir arada olduklarından gruplandırılamamış ve oksitlerin metale indirgenmesinin zor olması ve aynı zamanda bu durumla sık karşılaşılmaması nedenleriyle “nadir toprak elementleri” adını almaktadır (NATEN; 2024b). Genel özellikleri elemental formda parlak, demir grisi ile gümüş metali rengindedir (Şekil 1. 7). Tipik olarak yumuşak, dövülebilir, sünek ve genellikle reaktiftirler. Reaktiviteleri, özellikle yüksek sıcaklıkta veya ince bölündüklerinde dirençlidir (Gupta ve Krishnamurthy; 2005).

Şekil 1.7. Bazı nadir toprak elementlerin görüntüsü (Long ve ark.; 2012)

Yaklaşık 160 yıl süren ve bugüne kadar gelen bilgi aktarımı ile NTE'lerinin ayırt edici fiziko-kimyasal özellikleri, teknoloji, endüstriyel, tıbbi ve tarımsal uygulamalarda kullanımlarını önemli kılmaktadır. Küresel pazarda talebin her geçen gün artmasıyla birlikte kritik öneme sahip olmuştur. Periyodik tabloda atom numaraları 57'den (Lantanyum- La) 71'e (Lutesyum- Lu) kadar olan ve kimyasal olarak benzer özellikler gösteren 15 element grubunu kapsamaktadır (Şekil 2). Bu elementler; Lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb), lutesyum (Lu), itriyum (Y), skandiyum (Sc) nadir toprak elementleri olarak kabul edilmiştir (Haque et al., 2014). Bu elementler aynı zamanda lantanid grubu elementler olarak da adlandırılır. Atom numarası 39 olan itriyum (Y) ve atom numarası 21 olan skandiyum (Sc), benzer iyon çapları ve küçük atomik çapları nedeniyle NTE grubuna dâhil edilir (Şekil 1. 8). Genel olarak bakıldığında NTE'ler hafif ve ağır olarak iki grupta incelenmektedir. 57-64 atom numaraları aralığında yer alan elementler hafif NTE'ler (HNTE), 65-71 aralığında yer alan elementler ise ağır NTE'ler (ANTE) olarak sınıflandırılmaktadır. Lantan, seryum, praseodim, neodimyum, prometyum ve samaryum HNTE olarak kabul edilirken, itriyum, evropiyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbium, tulyum, iterbiyum ve lutesyum ANTE olarak sınıflandırılmıştır (Şahiner ve ark.; 2017; Tanaydın; 2021).



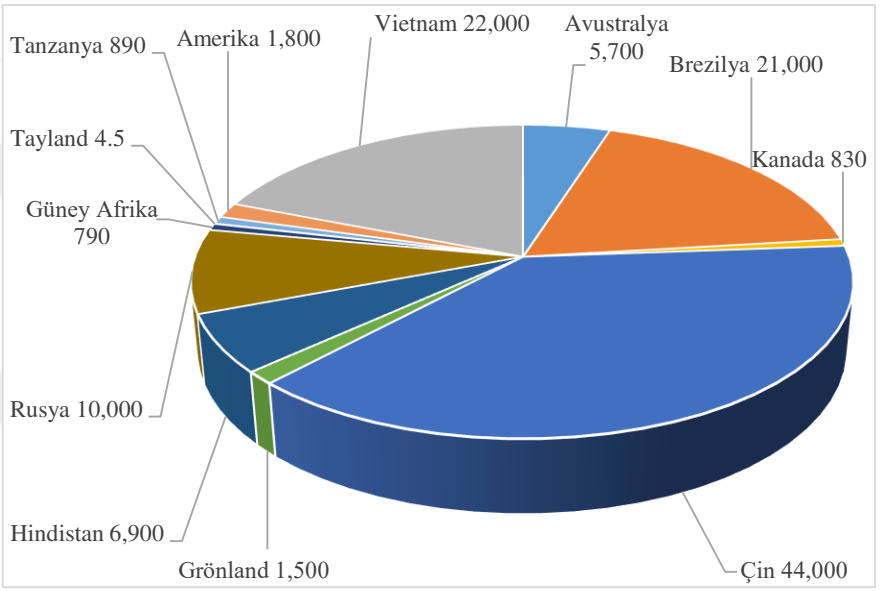
Şekil 1.8. NTE'lerin periyodik tablodaki yeri (Şen ve ark.; 2012).

Nadir toprak elementlerinin mıknatıs üretimi, cam ve seramik sanayi, metalürji, lazer üretimi, katalizör, hibrid araçlar, rüzgâr türbinleri, güneş enerjisi panelleri, MR makineleri, bilgisayar, cep telefonu ve elektronik devreler gibi birçok alanda kullanıldığı görülmektedir (Yıldız; 2016; Zhang ve ark.; 2016). Buna ek olarak, savunma sanayisi için üretilen malzemelerde hammadde olarak kullanılan NTE'ler bu kullanım alanları nedeniyle stratejik hammadde durumundadır (Çizelge 1.2).

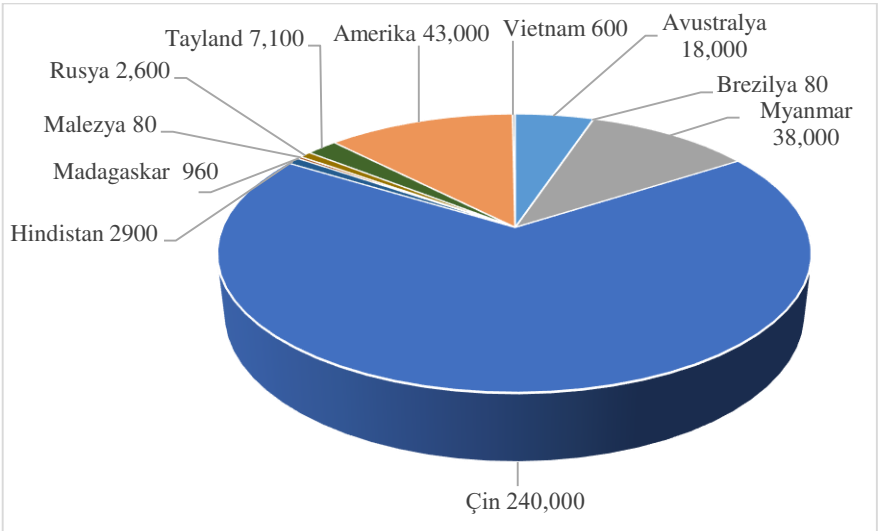
Çizelge 1.2. NTE'lerin kullanım alanları ve uygulamaları (Yıldız; 2016)

NTE Elementi	Kullanım Alanları	Örnek Uygulamalar
Lantanyum (La)	Elektronik, optik, petrokimya	LCD ekranlar, kamera lensleri, katalizörler
Seryum (Ce)	Oto katalizörler, cam ve seramik, kimya endüstrisi	Katalitik konvertörler, cam parlatıcılar, kendiliğinden temizlenen fırınlar
Praseodim (Pr)	Manyetik malzemeler, optik, aydınlatma	NdFeB mıknatısları, hava filtreleri, projektör lambaları
Neodim (Nd)	Manyetik malzemeler, elektronik, enerji üretimi	NdFeB mıknatısları, elektrikli araç motorları, rüzgâr türbinleri
Prometyum (Pm)	Nükleer piller, ışıldayan boya	Uzay araçları güç kaynakları, işaretleme boya
Samaryum (Sm)	Manyetik malzemeler, nükleer reaktörler, lazerler	Samaryum-kobalt mıknatısları, nötron tutucu çubuklar, lazer kristalleri
Europium (Eu)	Fosforlar, lazerler, nükleer reaktörler	Kırmızı ve mavi fosforlar, lazer kristalleri, nötron kontrol çubukları
Gadolinyum (Gd)	Manyetik rezonans görüntüleme (MRI), nükleer reaktörler, manyetik soğutma	MRI kontrast maddeleri, nötron tutucu çubuklar, manyetik soğutucular
Terbium (Tb)	Fosforlar, manyetik malzemeler, sonar sistemleri	Yeşil Fosforlar, NdFeB Mıknatısları, Sonar ve Ultrasonik Cihazlar
Disprosyum (Dy)	Manyetik malzemeler, lazerler, nükleer reaktörler	NdFeB mıknatısları, lazer kristalleri, nötron tutucu çubuklar
Holmium (Ho)	Lazerler, manyetik alaşımlar, nükleer reaktörler	Tıbbi lazerler, manyetik alan ölçüm cihazları, nötron tutucu çubuklar
Erbium (Er)	Fiber optik iletişim, lazerler, nükleer reaktörler	Fiber optik amplifikatörler, lazer cerrahi cihazları, nötron tutucu çubuklar
Tulyum (Tm)	X-ray cihazları, lazerler, nükleer reaktörler	Taşınabilir x-ray cihazları, lazer cerrahi cihazları, nötron tutucu çubuklar
Iterbium (Yb)	Nükleer reaktörler, lazerler, çelik alaşımları	Nükleer kontrol çubukları, lazer kristalleri, metal alaşımları
Lutesyum (Lu)	Tıp, elektronik, kimya endüstrisi	Pet tarayıcılar, led aydınlatmalar, katalizörler
İtriyum (Y)	Fosforlar, seramikler, metal alaşımlar, lazerler	Beyaz led fosforları, zirkonya seramikleri, yüksek sıcaklık süperiletkenler, lazer kristalleri

Şekil 1.9 - 1.10'da görüleceği üzere; Çin, dünyadaki nadir toprak elementleri rezervlerinin yaklaşık üçte birine sahip olup, küresel NTE üretimi, kullanımı, ihracatı ve özellikle NTE teknolojisi konusunda tek başına söz sahibi bir ülkedir (Yıldız; 2016; Iea; 2023). Bu konuda hazırlanan rapor ve üç kritik faktörün analizine dayanarak, NTE'lerin kritiklik seviyesi en yüksek 29 olan puanla en üst sırada yer aldığı belirtilmektedir (Skirrow ve ark.; 2013). Ortaya çıkan bu puanlama, Birleşik Krallık, AB, ABD, Güney Kore ve Japonya'daki son kritik materyal incelemelerindeki her bir mal için bireysel puanların toplanması ile hesaplanmıştır (Haque ve ark.; 2014). Bu durum tekel halinde olan NTE'lerin artan talebin karşısında arzın oluşmasında ülkeler için önemli bir problem olduğu ve gelecekte bu problemin artarak devam edeceği anlamına geldiği anlaşılmaktadır (Franus ve ark.; 2015).



Şekil 1.9. Dünya çapındaki nadir toprak elementleri rezervleri metrik ton olarak grafiği. (Drobniak ve Mastalerz; 2022; USGS; 2024).



Şekil 1.10. 2020 yılına ait ülkelerin nadir toprağı elementi üretiminin metrik ton olarak grafiği (Drobniak ve Mastalerz; 2022; USGS; 2024).

NTE, yerkabuğunda düşük konsantrasyonlarda yaygın olarak bulunmaktadır fakat ekonomik olarak işletilebilir olanları 13 tanedir. Çizelge 1. 3'te görüldüğü üzere dünyada NTE ihtiyacının %95'i bastnazit, monazit ve ksenotim gibi üç mineralden üreterek karşılamaktadır (Yıldız; 2016; Iea; 2023). Bastnazit, nadir toprak oksitlerini içeren bir flor karbonat mineralidir ve ağır ve hafif nadir toprak elementlerini içerir. En büyük bastnazit yataklarının Çin ve Kaliforniya'da bulunduğu bilinmektedir. Monazit ise ağır fosfat bir mineral olup, nadir toprak elementlerini içerir ve bazen diğer ağır minerallerin çıkarılması sırasında yan ürün olarak elde edilir. Monazit genellikle Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, Amerika Birleşik Devletleri, Brezilya ve Çin'de bulunur. Ksenotim ise itriyum fosfat bir mineraldir ve ağır nadir toprak elementleriyle birlikte bulunur. En bol bulunduğu yerler ise Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'dir. NTE'lerin diğer kaynakları arasında uranyum ve apatit madenciliği yer almaktadır (Drobniak ve Mastalerz; 2022)

Çizelge 1.3. Türkiye'deki bazı UK'lerin mineralojik kompozisyonları (Yıldız; 2016)

Grubu	Bastnazit %	Monazit %	Ksenotim %
Lantanyum	33.2	20	-
Seryum	49.1	43	-
Praseodimiyum	4.3	4.5	-
Neodimiyum	12	16	-
Samariyum	0.8	2.5	1.2
Europiyum	0.12	0.1	0.01
Gadoliniyum	0.17	1.5	3.6
Terbiyum	160 mg/l	0.05	1.0
Disprosiyum	310 mg/l	0.6	7.5
Holmiyum	50 mg/l	0.05	2.0
Erbiyum	35 mg/l	0.2	6.2
Tulyum	8 mg/l	0.02	1.27
Yitterbiyum	6 mg/l	0.1	6.0
Lutetiyum	1 mg/l	0.02	0.63
Yitriyum	-	2.5	60.0

Türkiye'de bilinen NTE rezervleri, özellikle Eskişehir ve Kütahya gibi bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Maden Tetkik ve Arama (MTA), bu alanlarda çeşitli araştırmalar yaparak NTE rezervlerinin potansiyelini ortaya koymuştur. Kızılcaören/Eskşehir'de bulunan bastnazit -flüorit-barit yatağı ortalama %3 tenörlü, 4.000.000 ton rezerve sahip olduğu bilinmektedir (Şahiner ve ark.; 2017). Özellikle, Eskişehir-Sivrihisar bölgesindeki Beylikova maden sahası, Türkiye'nin en büyük NTE rezervine sahip alanlarından biridir. Eskişehir-Beylikova NTE sahasında yapılan çalışmalar, bölgedeki madenlerin ekonomik olarak işletilebilir olduğunu göstermiştir. Bu sahada bulunan bastnazit ve monazit mineralleri, NTE üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Dolak; 2020). Aynı zamanda, Bursa ili Orhaneli, Büyükorhan, Sivas-Yıldızeli-Davulalan çevresinde de önemli NTE yatakları bulunmakta olup, bu bölgedeki çalışmalar halen devam etmektedir. Kayseri, Yozgat ve

Sivas illerinde yer alan ruhsat sahalarında jeolojik etüt ve örnek alımı çalışmaları gerçekleştirilmiştir (MTA; 2022, 2023).

Mevcut rezervlerin nadir toprak elementleri ihtiyacını karşılamak için yeterli olmadığı ve ithalatın sürdürülebilir bir çözüm olamayacağı, ani politik kararların fiyat dalgalanmalarına yol açmasıyla anlaşılmaktadır. Yaşanan bu sıkıntılar nedeniyle sahip olunan rezervlerinin dışında ikincil kaynak bulma konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bununla ilgili olarak farklı cevher veya cevher atıkları üzerinden NTE'lerin tespiti ve zenginleştirilmesi yönünde birçok araştırma yapılmıştır. İkincil kaynak olarak; a) uçucu kül, taban külü ve yakma külü gibi kömür yanma ürünlerinde, b) cüruf, fosfojips ve kırmızı çamur gibi endüstriyel yan ürünlerde c) nikel-metal hidrit piller, dizüstü ve masaüstü bilgisayarların sabit diskleri, cep telefonları ve hoparlörler gibi elektronik atıklarda bulunmaktadır (Gaustad ve ark.; 2021) . Binnemans ve ark. yaptıkları çalışmalarında küresel çapta NTE üretiminin %90'ından fazlasını üreten Çin ve giderek daralan ihracat kotası nedeniyle dünyanın geri kalanının NTE tedarik etme konusunda risk altında olduğunu vurgulamaktadır. Üretim denge sorununu çözmek için eski maden ocakları tekrar açılarak yeni teknoloji ile tekrar işleme alarak veya hurdalardan, endüstriyel artıklardan ve NTE içeren ömrünü doldurmuş ürünlerden geri dönüşümü sağlanarak denge sağlanabileceği düşünülmektedir. NTE olmayan elementlerden NTE ayrıştırılması için hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik yolları gözden geçirmişlerdir (Binnemans ve ark.; 2013).

Uçucu kül, endüstriyel üretimde talep edilen metaller için her zaman potansiyel bir kaynak olarak gösterilmektedir. Başlangıçta linyit ve taş kömürü küllerindeki metallerin zenginleştirilmesi üzerine çalışmalar yapılması, ekonomik sıkıntılar, ekipman yetersizliği ve teknolojik eksiklikler nedeniyle pek mümkün görünmüyordu. Buna rağmen uçucu külden Ge, Ga, Be, Mo, Fe elementlerin kazanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır (Kermer ve ark.; 2017). Yeniköy termik santrali uçucu külü ile yapılan bir çalışmada, benzer iz elementlerin tespiti ve sınır değerleri açısından incelenmesi yapılmıştır (Akar ve ark.; 2012).

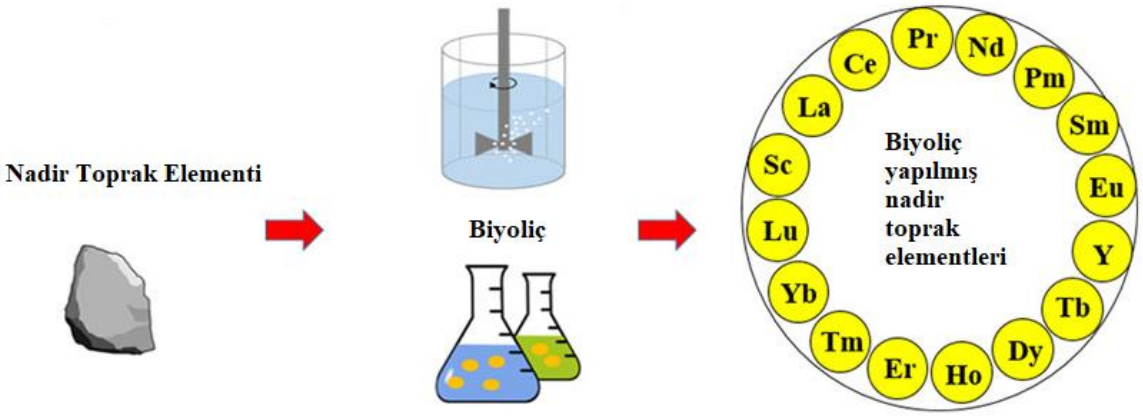
Gelişen teknoloji ve yöntemlerle birlikte yapılan çalışmalarda birçok ilerleme kat edilmiştir. Franus ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmalarında güvenilir bir enerji kaynağı olarak kömürün önemini ve kömür uçucu külünün artan üretimini vurgulayarak, geri dönüşüm ve kullanım ihtiyacını vurgulamaktadırlar. Ayrıca, birçok temiz teknoloji için çok önemli olan NTE kaynağı olarak kömür uçucu külünün potansiyeli de tartışılmaktadır. Çalışma, örneklerin çoğunun nispeten yüksek NTE içeriğine sahip olduğunu ve bu durumun onları umut verici NTE hammaddeleri haline getirdiğini ortaya koymuştur. Makalede ayrıca NTE'lerin sınıflandırılması ve NTE'lerin artan talebi ile azalan arzı arasındaki boşluk nedeniyle alternatif kaynaklar bulmanın önemi tartışılmaktadır (Franus ve ark.; 2015). Sandeep ve ark. Hindistan'ın kömür rezervlerinin, ülkedeki elektriğin %70'ine katkıda bulunarak enerji üretiminde önemli bir rol oynadığını belirtmiştir. Ancak, enerji üretimi sırasında ortaya çıkan büyük miktarlardaki kömür külünün, tehlikeli doğası nedeniyle çevresel bir sorun haline geldiği belirtilmektedir. Yapmış oldukları bu çalışma, kullanılmayan kömür külünün tüketimini

artıracak ve nihayetinde çevresel yükünü azaltacak yeni uygulamaları belirlemeyi amaçlamıştır. Sekiz kömür külü örneği ve iki Hint kömürü toplanmış, asitle çözündürülmüştür ve NTE'ler için miktar tayini yapılmıştır. Sonuçlar, bazı kömür külü örneklerinin kritik NTE içeriği ve görünüm katsayısı nedeniyle nadir toprak elementlerinin çıkarılması için ikincil bir kaynak olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Sandeep ve ark.; 2023).

1.5. Biyoliç Zenginleştirme Yöntemi

Biyoliç, metalik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından çözündürülmesi sürecine dayanan hidrometalurjik süreçtir. Bu yöntem, düşük kaliteli cevherlerden ve maden atıklarından metal kazanımı için kullanılır. Biyoliç işlemi, mikroorganizmaların metal sülfürleri ve diğer mineralleri oksitleyerek veya indirgeyerek çözünür hale getirmesiyle gerçekleşir (Şekil 1. 11). Bu süreç, çevresel açıdan geleneksel madencilik yöntemlerine göre daha sürdürülebilir ve ekonomik olmayı amaçlar (Reed ve ark.; 2016).

- **Biyoliç:** Mikroorganizmalar, cevherdeki metallerin çözünür forma dönüştürmek için kullanılır. Bu yöntem, özellikle düşük kaliteli cevherlerin işlenmesi için uygundur ve çevresel açıdan avantajlıdır. Örneğin, *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi bakteriler, sülfür minerallerini oksitleyerek NTE'leri çözeltiye geçirebilir (Brierley; 2010). Ancak, biyoliç işlemi genellikle daha uzun zaman alır ve verimlilik %40-60 arasında değişir.
- **Biyosorpsiyon:** Mikroorganizmalar veya biyokütle kullanılarak metallerin adsorbe edilmesidir. Bu yöntem, biyokütlenin büyük yüzey alanı ve çeşitli fonksiyonel gruplar içermesi nedeniyle etkili olabilir. Biyosorpsiyon, düşük maliyetli ve çevre dostudur, ancak genellikle %50-70 arasında bir verimlilik sağlar (Gupta ve Rastogi; 2008)



Şekil 1.11. Biyoliç zenginleştirme işleminin temel şematik görüntüsü (Rasoulnia ve ark.; 2021)

Biyomadencilik, cevherlerinden veya atık malzemelerden metallerin ekstraksiyonu ve geri kazanılmasında mikroorganizmaların ticari uygulamasını tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir (Bharadwaj ve Ting, 2011; Brierley, 2008; Johnson, 2014). Bakteriler ve mantarlar gibi mikroorganizmalar, çeşitli cevherlerde bulunan metal bileşiklerini suda çözünür formlarına dönüştürebilir. Bu yetenek, düşük dereceli cevherlerden altın, bakır, nikel ve kobalt dâhil metallerin çıkarılması ve geri kazanılması için biyoteknolojide kullanılmaktadır (Rawlings; 2002, 2011). Mikroorganizmalar kullanılarak mineral cevherlerinden metal zenginleştirme işlemi, metal çıkarma işleminde kullanılan yaklaşıma bağlı olarak biyoliç ve biyooksidasyon olarak ikiye ayrılabilir. Biyoliç, çözünmeyen bir metalin (çoğunlukla metal sülfürler) metal sülfat olan suda çözünür bir forma dönüştürülmesini ifade eder. Örneğin bakır durumunda, bakır sülfür mikrobiyal olarak bakır sülfata oksitlenir, metal değerleri sulu fazda kalır ve kalan katılar atılır (Mishra ve ark.; 2005, 2008). Biyoliç sırasında, metaller cevherden çözündürme işlemi sırasında kullanılan çözeltiye alınır (Behera ve ark.; 2014). Biyooksidasyon, aksine, bir metalin geri kazanımının, mineralin mikrobiyal bozulmasıyla arttırıldığı, ancak hedef metalin mutlaka çözünmediği bir işlemdir. Biyooksidasyon işlemi, metal bileşikleri içeren metal cevherlerinin mikrobiyolojik oksidasyonu ile sonuçlanır. Örneğin, altın cevherlerinin ön arıtımında temel olarak bir ön arıtma adımı olarak kullanılmaktadır (Mishra ve ark.; 2005; Johnson; 2014).

Biyoliç zenginleştirme yöntemi, madencilik sektöründe kullanılan geleneksel yöntemlerin aksine doğal mikroorganizmaların kullanıldığı yenilikçi bir yaklaşımdır (Bosecker; 1997). Cevher içerisinde ihtiva eden metallerin kazanılmasını amaçlar. Böylelikle madenlerden değerli metallerin çıkarılmasını sağlayarak, çevreye daha az zarar veren ve sürdürülebilir bir madencilik pratikleri sunar (Gómez ve Bosecker; 1999; Rawlings ve Johnson; 2007). Biyomadencilik proseslerinde uygulanan mikroorganizmalar esas olarak asidofiliktir ve optimum aktivite pH aralığı 1.2 ile 1.8 arasında ve sıcaklık aralığı 35-45˚C arasındadır (Rawlings; 2011). Biyomadencilik süreçlerinde uygulanan önde gelen mikroorganizma örnekleri arasında *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri bulunmaktadır (Hocheng ve ark.; 2014; Johnson; 2014; Yang ve ark.; 2019).

1.5.1. Biyoliç Mekanizması

Madencilik, hammaddelerin yeryüzünden çıkarılmasını ve işlenmesini kapsayan bir dizi faaliyeti içerir. Bu faaliyetler, çevreye önemli zararlar verebilir. Bu nedenle, madencilik sektöründe sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler geliştirmek oldukça önemlidir. Biyoliç zenginleştirme, madenlerden değerli metallerin ve minerallerin ayrıştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, mikroorganizmaların yardımıyla cevherlerin kimyasal olarak çözülmesine dayanmaktadır. Biyoliç mekanizması, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ana yolla gerçekleşir (Şekil 1. 12).

a. Doğrudan (Direkt) Biyoliç Mekanizması

Bu yöntemde, mikroorganizmalar mineral yüzeyine yapışarak doğrudan oksidasyon veya indirgeme yoluyla metali çözündürür. Bu işlemde bakteriler, minerali doğrudan oksitleyerek 1.1 ve 1.2' de görüldüğü gibi çözünür hale getirirler. Örneğin, *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi bakteriler, demir sülfürü (FeS_2) doğrudan oksitleyerek demir ve sülfat iyonlarına dönüştürür (Schippers ve Sand; 1999). Piritik kükürdün uzaklaştırılması sırasında etkili olan *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar bu oksidasyon sürecinde aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirir (Haddadin ve ark.; 1995).

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Bakteri}} 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1.1)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Bakteri}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (1.2)$$

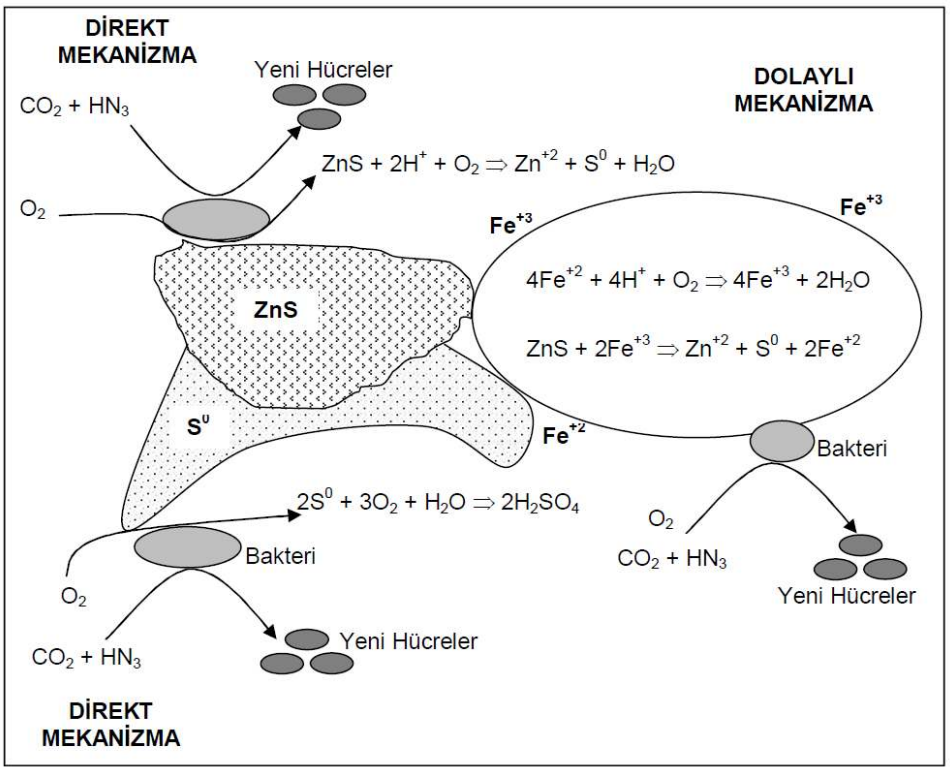
b. Dolaylı (İndirekt) Biyoliç Mekanizması

Dolaylı mekanizmada, mikroorganizmalar, mineralleri çözündürmek için kimyasal aracılar üretir. Bu aracı maddeler, mineral yüzeyinde reaksiyona girerek metali çözünür hale getirir. Örneğin, bazı bakteriler ferrik demir (Fe^{3+}) üreterek sülfür minerallerini oksitleyebilir. Bu süreçte, bakteriler ferrik demiri indirger ve oluşan ferröz demir (Fe^{2+}) tekrar bakteriler tarafından oksitlenir (Haddadin ve ark.; 1995; Rawlings ve ark.; 2003).

$$FeS_2 + Fe_2(S0_4)_3 \xrightarrow{\text{Bakteri}} 3FeSO_4 + 2S^\circ \quad (1.3)$$

Burada elementel kükürt bakteri ile sülfürik asitte yükseltgenir.

$$2S^\circ + 3O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Bakteri}} 2H_2SO_4^\circ \quad (1.4)$$



Şekil 1.12. Doğrudan ve dolaylı biyoliç mekanizmalar (Gilbertson; 2000; Arslan; 2008).

1.5.2. Biyoliçte Etkili Olan Mikroorganizmalar

Biyoliç sürecinde farklı mikroorganizmalar etkili rol oynar. Bu mikroorganizmalar, ekstrem koşullarda yaşamlarını sürdürebilen asidofilik, termofilik ve metalotolerant türlerden oluşur. En yaygın kullanılan biyoliç mikroorganizmaları şunlardır:

- ***Acidithiobacillus ferrooxidans***: Demir ve sülfür oksitleyici bakteriler arasında en yaygın olanıdır. Bu bakteri, pirit (FeS_2) ve diğer sülfür minerallerini oksitleyerek demir ve sülfat iyonlarına dönüştürür (Watling; 2006).
- ***Leptospirillum ferrooxidans****:* Bu bakteri, demir oksitleyici bir mikroorganizmadır ve düşük pH koşullarında aktif olarak çalışır. Demir sülfürlerin oksidasyonunda etkilidir (Schippers ve Sand; 1999)
- ***Sulfolobus acidocaldarius****:* Termofilik bir arkea olan bu mikroorganizma, yüksek sıcaklık ve asidik ortamlarda metal sülfürleri oksitleyerek metallerin çözünmesini sağlar (Rawlings ve ark.; 2003).

1.5.3. Biyoliçi Etkileyen Faktörler

Biyoliç sürecinin etkinliği, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerin anlaşılması, biyoliç işleminin optimize edilmesi ve verimliliğin artırılması için önemlidir:

a. Besi Ortamı

Mikroorganizmaların büyüme ve aktivitesi için gerekli olan besin maddeleri (nütrientler) biyoliç sürecini doğrudan etkiler. Azot, fosfor ve diğer eser elementler, mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri için kritik öneme sahiptir (Chen ve Lin; 2001). Bu besin maddelerinin eksikliği, mikroorganizmaların büyümesini ve biyoliç verimliliğini olumsuz yönde etkiler (Brandl; 2001)

b. Oksijen (O_2) ve Karbondioksit (CO_2)

Oksijen, birçok biyoliç mikroorganizması için elektron alıcısı olarak kullanılır ve bu nedenle biyoliç sürecinde kritik bir rol oynar. Mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri için yeterli miktarda oksijenin sağlanması gereklidir. Karbon dioksit ise bazı ototrofik mikroorganizmalar için karbon kaynağı olarak kullanılır. Bu nedenle, uygun oksijen ve karbondioksit seviyelerinin sağlanması, biyoliç verimliliği açısından önemlidir (Sand ve Gehrke; 2006).

c. pH

Biyoliç sürecinde asidik koşullar (pH 1-3), biyoliç mikroorganizmalarının büyümesi ve metal çözünmesi için idealdir (Watling; 2006). Mikroorganizmalar, düşük pH seviyelerinde metal sülfürlerin oksidasyonunu daha etkin bir şekilde gerçekleştirebilir. Asidik ortam, aynı zamanda metal iyonlarının çözünürlüğünü artırarak biyoliç verimliliğini yükseltir (Schippers ve Sand; 1999).

d. Sıcaklık

Mikroorganizmaların optimum büyüme ve metabolik aktivite sıcaklıkları, biyoliç sürecinin etkinliğini doğrudan etkiler. Termofilik mikroorganizmalar yüksek sıcaklıklarda (45-80°C) en yüksek aktiviteyi gösterirken, mezofilik mikroorganizmalar orta sıcaklıklarda (20-45°C) daha etkili çalışır (Bosecker; 1997). Yüksek sıcaklıklar, biyokimyasal reaksiyon hızlarını artırarak metal çözünmesini hızlandırır, ancak aşırı sıcaklıklar mikroorganizmaların denatürasyonuna neden olabilir (Rawlings ve ark.; 2003).

e. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi

Biyoliç ortamının kimyasal bileşimi, mikroorganizmaların aktivitelerini ve metal çözünmesini etkiler. Özellikle, ortamda bulunan toksik maddeler veya inhibitörler, mikroorganizmaların büyümesini ve biyoliç verimliliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle,

biyoliç sürecinin etkinliğini artırmak için ortamın kimyasal bileşiminin dikkatlice kontrol edilmesi gerekmektedir (Bosecker; 1997).

Cevherin mineralojik yapısı, biyoliç sürecinin etkinliğini önemli ölçüde etkiler. Metal sülfür minerallerinin türü ve yüzey özellikleri, mikroorganizmaların minerallere olan erişimini ve oksidasyon hızını belirler (Schippers ve Sand; 1999). Ayrıca, cevherin tane boyutu ve yüzey alanı da biyoliç verimliliğini etkileyen önemli faktörlerdir. Daha küçük tane boyutları, mikroorganizmaların minerallere daha fazla erişimini sağlar ve çözünme hızını artırır (Watling; 2006).

f. Tane Boyutu

Uygulanacak liç işleminde tane boyutu ve yüzey alanı önemli bir parametredir. Partikül boyutunun küçülmesi toplam partikül yüzey alanının artması sağlamaktadır. Böylece partiküllerin toplam kütlesinde bir değişiklik olmadan daha yüksek metal verimi elde edilebilir. Yaklaşık 42 µm'lik bir partikül boyutu optimum olarak kabul edilir (Bosecker; 1997).

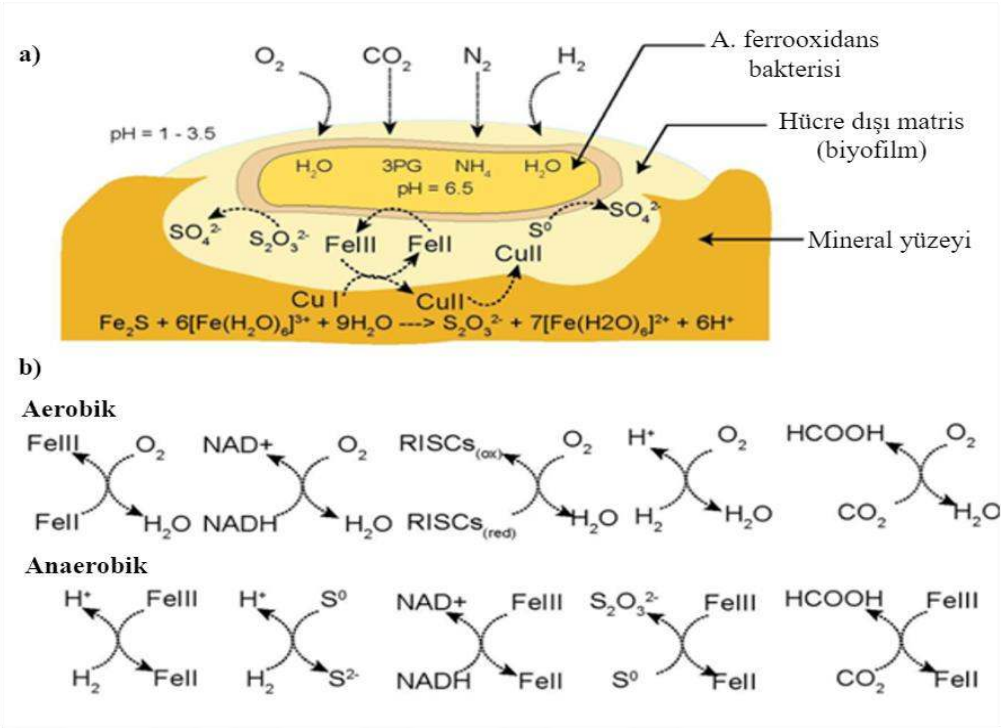
g. Ağır Metal

Cevher içeresinde bulunabilecek ağır metallerin, bazı mikroorganizmalar için olumsuz etki oluşturabilmektedir. Fakat dereceli ağır metal artırımı yapılarak mikroorganizmaların adaptasyonu sağlanabilinir(Bosecker; 1997). Genel olarak bakıldığında biyoliç işleminde kullanılan bakteriler yüksek ağır metal konsantrasyonları tolere edebilmektedir. Bu durumda bakterilerin bu amaçla kullanılmasını kolaylaştırmaktadır. Örneğin: *A. ferrooxidans* gibi biyolojik liç mikroorganizmaları tipik olarak yüksek konsantrasyonlarda çözünebilir ağır metallerin (arsenik, cıva ve gümüş vb.) yanı sıra potansiyel olarak toksik metallerin (bakır ve demir vb.) alışılmadık derecede yüksek konsantrasyonlarının bulunduğu ortamlarda yaşarlar (Valdés ve ark.; 2008).

1.5.4. Biyoliç Teknikleri

Biyoliç, özellikle sülfürlü minerallerin çözünmesi ve metal kazanımı için kullanılan basit ve etkili bir teknolojidir. Endüstriyel ölçekte bakıldığında özellikle bakır cevherlerinde olmak üzere birçok farklı metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Zenginleştirme işleminin en uygun liç koşullarının belirlenmesi, başarılı bir biyoliç işlemi için cevher mineralin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan araştırmalar, metal kazanımında en yüksek verimliliğin oksijen ve karbondioksit geçiş oranlarının yüksek olduğu liç çözeltileri ile elde edildiğini göstermiştir (Torma; 1991; Bosecker; 1997).

Biyoliç işlemlerinin başarıyla uygulanabilmesi için mikroorganizmaların kullanımı oldukça önemlidir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* gibi bakteriler, metal sülfür minerallerinin oksidasyonunu katalize ederek metallerin çözünmesine yardımcı olur (Rawlings, 2002). Bu bakteriler, enerji kaynağı olarak sülfür bileşenlerini okside ederken, ortamdaki ferrik demir ve sülfürik asit konsantrasyonlarını artırır, bu da metal çözünürlüğünü artırır.



Şekil 1.13. *Acidithiobacillus ferrooxidans* biyolojik liç işleminde rolü (Valdés ve ark.; 2008)

A. ferrooxidans'ın metabolizması, demir ve sülfür bileşiklerinin oksidasyonu/redüksiyonu ve bakır ve diğer ticari olarak değerli metallerin biyoliç veya biyomadencilik olarak adlandırılan bir süreçte çözümlemesi ile sonuçlanmaktadır (Şekil 1. 13). a) *A. ferrooxidans* tarafından bakır biyoliç modeli. b) *A. ferrooxidans* tarafından gerçekleştirilen oksidasyon/redüksiyon reaksiyonları. Burada verilen şemada, biyoliç işleminin temel kavramlarını görülmektedir (Valdés ve ark.; 2008).

Laboratuar Şartlarındaki Biyoliç Teknikleri

Laboratuvar şartlarında biyoliç, genellikle küçük ölçekli deneyler ve araştırmalar için kullanılır. Bu yöntemler, süreçlerin anlaşılması ve optimize edilmesi için kritik öneme sahiptir. İki yaygın laboratuvar biyoliç tekniği kolon liçi ve karıştırma liçidir.

a. Kolon Liçi

Kolon liçi, mineral numunelerinin dikey kolonlar içinde yavaşça yıkanmasını içerir. Bu yöntem, doğal koşulları taklit eder ve yerinde liç işlemlerini simüle etmek için kullanılır. Numuneler, mikroorganizmalarla inoküle edilir ve besin solüsyonları ile sürekli beslenir. Bu teknik, farklı parametrelerin etkilerini değerlendirmek için idealdir. Kolon liçi sırasında, sıvının kolon boyunca akışı, mikroorganizmaların cevherle etkileşimini ve metal çözünmesini optimize eder (Rawlings ve Johnson; 2007).

b. Karıştırma Liçi

Karıştırma liçi, mineral numunelerinin ve mikroorganizmaların bir tank veya karıştırıcı içinde sürekli karıştırılmasıdır. Bu yöntem, reaksiyon hızını artırır ve mikroorganizmaların minerallere daha iyi temas etmesini sağlar. Laboratuvar ortamında, farklı mikroorganizma türlerinin ve koşullarının test edilmesi için yaygın olarak kullanılır. Karıştırma liçi, özellikle yüksek yoğunluklu süspansiyonlar ve homojen karışım gerektiren deneyler için uygundur (Watling; 2006).

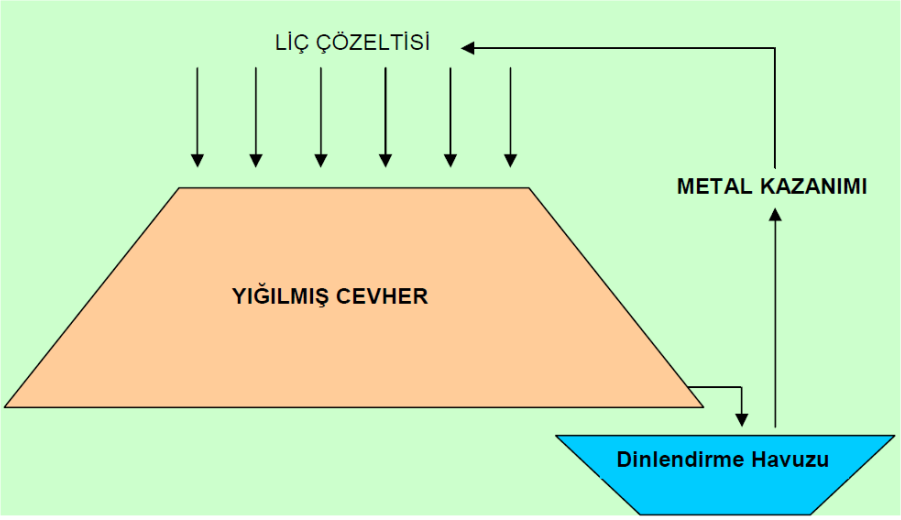
Endüstriyel Biyoliç Teknikleri

Endüstriyel biyoliç, büyük ölçekli ve düşük tenörlü metal zenginleştirme için kullanılır. Biyoliç işlemini yığınlar halinde stoklanan cevherler üzerine liç çözeltisinin püskürülerek metallerin çözeltiye geçmesi sağlanır. Süzülen yüklü liç çözeltisi yeterli miktara ulaşıncaya kadar toplanılır. Bu teknikler, daha yüksek verimlilik ve ekonomik fayda sağlamaktadır. Endüstriyel biyoliçin üç ana yöntemi Yığın (dump) Liçi, Yerinde (in-situ) Liç ve Tank Liçi'dir (Bosecker; 1997).

a. Yığın Liçi

Yığın liçi, büyük miktarlarda düşük tenörlü cevherin büyük yığınlar halinde bir araya getirilip, üzerine mikroorganizmalar ve liç çözeltilerinin püskürtülmesi ile gerçekleştirilir. Yığma yapılacak alanın öncelikle geçirimsiz olması sağlanarak sızıntı yapması engellenir (Torma, 1991). Bu süreç, büyük ölçekli altın, bakır ve uranyum çıkarımında yaygın olarak kullanılır. Yığınlar, liç çözeltilerinin cevheri süzerek metal iyonlarını çözmesini sağlar. Liç işlemi çok yavaş işleyen bir süreçtir. Bu yöntemde, liç süreci genellikle birkaç ay ile birkaç yıl arasında sürebilir ve büyük miktarlarda metal çıkarımı sağlar (Brierley ve Brierley; 2001).

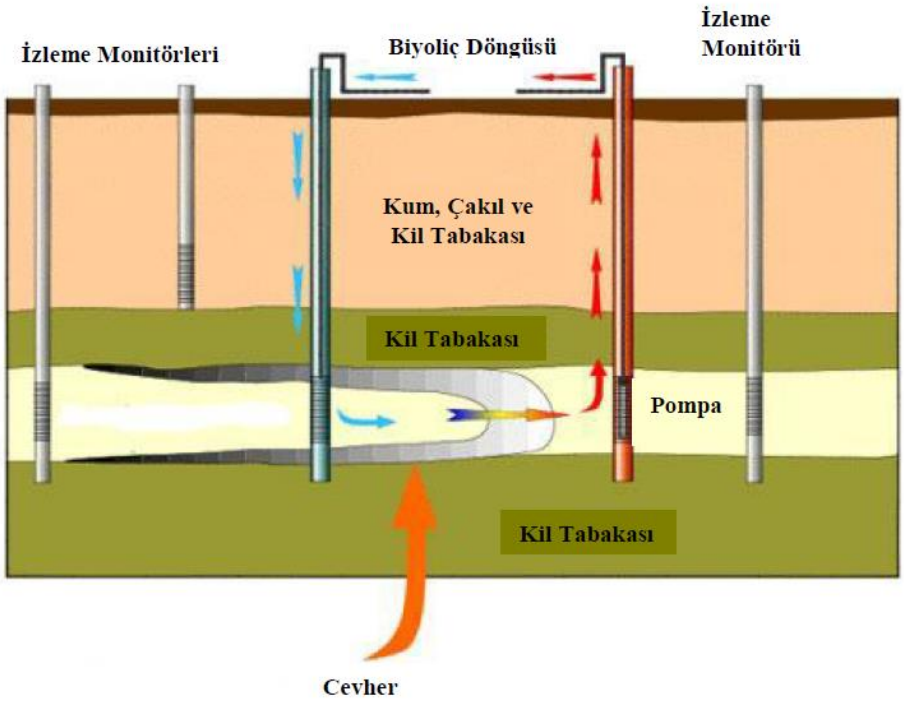
Çözelti olarak asitli su veya ferik sülfat çözeltisi kullanılır. Drenaj sistemi ile toplanan çözelti sıvı belli bir alanda toplanılır. Öncelikle varsa çözünmüş metalin ayrışması sağlanır. Sonrasında pH kontrolleri yapılır gerekli ise sülfürik asit eklenerek pH değerleri istenen seviyelere düşürülür. Bakteri ve ferrik demir, yeniden üretim için oksidasyon havuzuna alınır ve tekrar yığına ulaşmaları sağlanır (Navake; 1986; Bosecker; 1997). Yığın liçinin şematik görünümü Şekil 1. 14'te gösterilmiştir (Bosecker; 1997; Arslan; 2008).



Şekil 1.14. Şematik olarak yığın liçinin görünümü (Bosecker; 1997)

b. Yerinde Liç

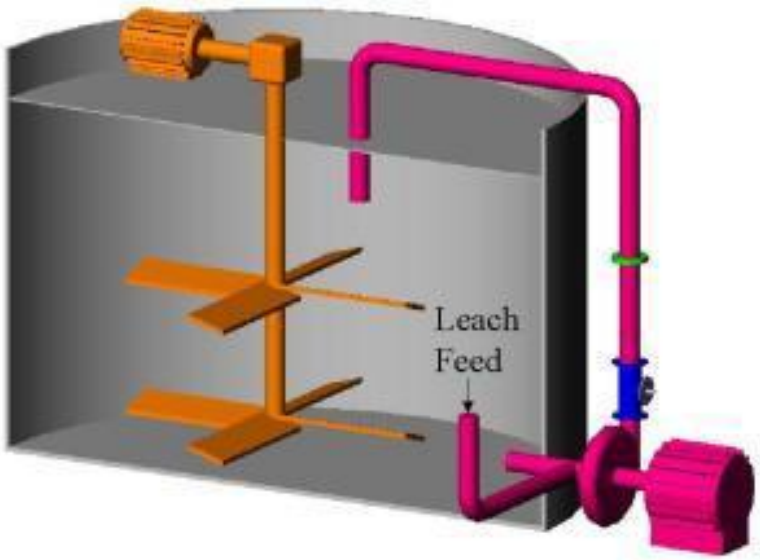
Yerinde liç (in situ liç), maden sahasında doğrudan uygulanarak mineral yataklarının bulundukları yerden çıkarılmasını sağlar. Özellikle yer altı madenlerinde, kuyular aracılığıyla enjekte edilen liç çözeltileri, metallerin çözünmesini sağlarken maden sahasının minimum düzeyde bozulmasına ve çevresel etkilerin azalmasına katkıda bulunur (Bosecker; 1997). Bu yöntem, geleneksel madencilik yöntemleriyle zenginleştirilemeyen düşük tenörlü cevherlerin ekonomik olarak değerlendirilmesine olanak tanır. İşlem sırasında galeriler su ile doldurulup, doğal olarak suya karışmayan cevherler basınçlı su ile yıkanması sağlanır. Zamanla galerilerin en düşük kotlarında biriken su, yüzeye pompalanması sağlanır ve çatlaklı cevher yatağına uygun bakterilerle zenginleştirilmiş liç çözeltisi enjekte edilir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, kuyularda biriken yüklü çözelti yeryüzüne pompalanır. Bu yöntemin etkili olabilmesi için yan kayacının sızdırmasız, cevherin ise yeterince geçirgen olması istenmektedir. Yerinde liç işleminin şematik görünümü Şekil 1. 15'te sunulmuştur (Bosecker; 1997; Arslan; 2008).



Şekil 1.15. Yerinde liçin şematik görünümü (Bosecker; 1997)

c. Tank Liçi

Tank liçi, cevherin büyük tanklar içinde mikroorganizmalar ve liç çözeltileri ile karıştırıldığı bir yöntemdir. Bu işlem, kontrollü bir ortam sağlayarak reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesine olanak tanır ve genellikle yüksek tenörlü cevherlerin işlenmesinde tercih edilir (Schippers ve Sand; 1999). Metal kazanım oranının yüksek olması nedeniyle, karıştırma liçi gibi laboratuvar ölçekli liç uygulamalarının sanayiye uyarlanabilmesi için biyoreaktörler geliştirilmiştir. Tanklarda gerçekleştirilen bu liç işlemi, pH, karıştırma ve havalandırma gibi koşulların kontrol edilebilmesi sayesinde, doğal ortamda gerçekleşen liç işlemine kıyasla daha hızlıdır. Bu yöntem sayesinde, sülfürlü çinko cevher konsantresinden yaklaşık %80 oranında çinko elde edilmiştir. Tank liçi, yığın ve yerinde liç tekniklerine göre daha pahalı olsa da, proses optimizasyonu için ideal olup, zenginleştirme oranı çok daha yüksektir. Altın cevherlerinin biyoliç işlemlerinde de başarıyla uygulanabilir. Liç işlemine ait şematik görünümü Şekil 1. 16'da sunulmuştur (Bosecker; 1997; Arslan; 2008).



Şekil 1.16. Tank liçinin şematik görünümü (Bosecker; 1997)

1.5.5. Biyoliç Yöntemi Kullanan Tesisler

Biyoliç yöntemi, dünya genelinde birçok madencilik tesisinde başarıyla uygulanmaktadır. Bu tesisler, biyoliç teknolojisinin ekonomik ve çevresel avantajlarından yararlanarak metal kazanımını artırmıştır:

Rio Tinto'nun İspanya'daki madeni, doğal süreçlerle yığın biyoliçi tekniğini kullanarak bakır cevheri çıkarmaktadır. Peru'daki Newmont Yanacocha madeni ise 2013 yılında biyoliç yöntemini kullanmaya başlamış olup enargit ve kalkosit türü bakır cevherlerini yığın ve dökme biyoliçleme teknikleriyle işlemektedir. Mezofilik ve termofilik bakteriler kullanılarak yıllık 2670 ton bakır üretilmektedir. Çin'deki Zijin madeni, orta derecede termofilik bakteriler kullanarak bakır cevherini yığın biyoliçleme yöntemiyle işleyerek toplamda yıllık 20.000 ton üretim kapasitesine sahip olup, %80 geri kazanım oranına sahiptir (Dresher; 2004). Lo Aguirre bakır madeni, Santiago yakınlarında yer almakta ve tamamen biyoliç teknolojisi kullanılarak işletilen ilk bakır madeni olarak bilinmektedir. 1980 yılında faaliyete geçen bu maden, ince katman yığın liçi teknolojisini kullanarak bakır üretmiştir. 2002 yılına kadar yılda 14.000 ton ince bakır üretimi gerçekleştirmiştir.

Talvivaara Madeni, Finlandiya'da yer almakta olup nikel, çinko, bakır ve kobalt gibi metallerin biyoliç yöntemiyle kazanımını gerçekleştirmektedir. Maden, 2008 yılında faaliyete geçmiş olup yıllık 30,000 ton nikel üretim kapasitesine sahiptir. Biyoliç süreci, düşük maliyetli ve çevre dostu bir metal kazanım yöntemi olarak öne çıkmaktadır (Watling; 2006). Spence bakır madeni, Şili'nin Atacama Çölü'nde yer almakta ve biyoliç teknolojisi kullanarak bakır üretimi yapmaktadır. Maden, 2006 yılında faaliyete geçmiştir ve yıllık 200,000 ton bakır üretim kapasitesine sahiptir. Spence, düşük maliyetli ve yüksek verimli biyoliç teknolojisi ile dikkat çekmektedir. Quebrada Blanca ve Cerro Colorado madenleri, 1994 yılında faaliyete geçmiştir ve tamamen biyoliç teknolojisi kullanarak işletilmektedir. Bu madenler, bakır üretimi için büyük ölçekli yığın liçi operasyonları yürütmektedir ve bu alanda önemli tesisler arasında yer almaktadır (Rawlings; 1997;

Gentina ve Acevedo; 2016). BacTech Environmental Corporation'ın Ekvador'daki Ponce Enriquez biyoliç tesisi, altın ve arsenik içeren cevherleri işlemek üzere planlanmıştır. 50 ton/gün kapasiteli biyoliç tesisi, yılda yaklaşık 26.000 ons altın üretmeyi hedeflemektedir (2022).

Biyoliç yönteminin etkin ve çevre dostu bir madencilik yöntemi olarak kullanımı, düşük kaliteli cevherlerin ekonomik olarak işlenmesini sağlamakta ve maden atıklarının çevresel etkilerini azaltmaktadır. Bu yöntem, gelecekte madencilik sektöründe daha geniş bir uygulama alanı bulacak ve sürdürülebilir madencilik pratiğinin önemli bir parçası olacaktır.

1.6. Ekstraksiyon

Hidrometalurji, cevherlerden metal kazanımında kullanılan bir dizi kimyasal süreçtir. İki temel aşama olan liç ve ekstraksiyon (çöktürme, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler) proseslerini içermektedir (Zhang ve ark.; 2020). Hidrometalurji, özellikle düşük tenörlü cevherlerin işlenmesinde tercih edilir. Bu yöntemde, metal içeren cevherler su veya sulu çözeltiler ile işlenir ve ardından metal iyonları çözeltilerden ayrılır (Tanaydın; 2021).

Ekstraksiyon, bir maddenin belirli bir çözücü yardımıyla bir karışımdan ayrılması işlemidir. Bu süreç, kimya ve metalürji gibi birçok endüstride önemli bir yer tutar. Ekstraksiyon işlemleri, ham maddelerin saflaştırılması, değerli metallerin kazanılması ve çeşitli kimyasal bileşiklerin ayrılması gibi uygulamalarda kullanılır. Özellikle nadir toprak elementleri gibi kritik maddelerin elde edilmesinde ekstraksiyon teknikleri hayati bir rol oynar. Sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon, bu genel yöntemin iki farklı uygulama biçimidir. Nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu, çevresel açıdan önemli zorluklar içerir. Ekstraksiyon sürecinde kullanılan kimyasallar ve çözeltiler, çevreye zarar verebilir ve atık yönetimi gerektirir. Bu nedenle, çevre dostu ve sürdürülebilir ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşır. Günümüzde, biyohidrometalurjik yöntemler gibi yenilikçi yaklaşımlar, nadir toprak elementlerinin daha sürdürülebilir bir şekilde kazanılmasına olanak tanımaktadır (Castro ve ark.; 2021). Biyohidrometalurji yöntemi, mikroorganizmaların metal kazanımında kullanıldığı bir yöntemdir. Örneğin, *Aspergillus niger* kullanılarak bastnazit mineralinden nadir toprak elementlerinin biyohidrometalurjik yöntemlerle ekstrakte edilmesi üzerine yapılan çalışmalar, bu yöntemin çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif olduğunu göstermektedir (Zhang ve ark.; 2024).

1.6.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon, kimya, çevre mühendisliği ve biyoteknoloji gibi çeşitli bilim dallarında kullanılan önemli bir ayırma ve saflaştırma tekniğidir. Genellikle bir organik faz ve bir sulu faz kullanılır. Bu yöntem, bir bileşiğin iki karışmayan sıvı faz arasında dağıtılması esasına dayanır ve genellikle bir organik faz ile bir sulu faz arasında gerçekleştirilir (Stahl; 1969). Sıvı-sıvı ekstraksiyon, bir çözücü yardımıyla bir veya birden fazla bileşiğin karışım içerisinden seçici bir

şekilde ayrılmasını sağlar. Ekstraksiyon işleminin etkinliği, bileşiğin farklı fazlardaki çözünürlük farklılıklarına bağlıdır ve bu fark, bileşiğin çözücüye olan ilgisiyle belirlenir (Sun ve ark.; 2010).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi, birkaç ana aşamadan oluşur. İlk aşamada, çözücü ve çözünen maddenin bulunduğu iki faz karıştırılır ve bu sayede hedef bileşik çözücü fazına geçer. Bu aşama, kütle transferinin gerçekleşmesi için gerekli olan temas süresinin sağlanması açısından kritik öneme sahiptir (Pospiech ve Kujawski; 2015). Daha sonra, karışımın ayrılması sağlanır ve ekstrakte edilen bileşik, organik fazdan izole edilir. Bu aşama, fazların ayrılma sürecini ve bileşiğin seçici olarak hangi faza geçeceğini belirleyen önemli bir adımdır (Hidayah ve Abidin; 2018). Sıvı-sıvı ekstraksiyonun temel avantajlarından biri, yüksek saflıkta ürün elde etme kapasitesidir. Bu yöntem, doğru çözücüler kullanıldığında oldukça seçici olabilir, bu da istenmeyen bileşiklerin ekstrakte edilmesini önler. Örneğin, NTE'lerin ayrılması sırasında kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon, bu elementlerin diğer metallerden etkin bir şekilde ayrılmasını sağlar (Sun ve ark.; 2010). Ekonomik açıdan da sıvı-sıvı ekstraksiyon, düşük enerji gereksinimi ile avantaj sunar ve birçok durumda çözücülerin geri dönüştürülebilir olması, çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlar (Park ve ark.; 2014). Bununla birlikte, sıvı-sıvı ekstraksiyonun bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Çözücülerin toksik veya yanıcı olması durumunda çevresel ve sağlık riskleri oluşabilir. Bu durum, ekstraksiyon işleminin tasarım ve uygulama aşamalarında dikkatle değerlendirilmelidir. Ayrıca, bazı sistemlerde fazlar arasında yeterli ayrım sağlanamayabilir, bu da karmaşık sistemlerde ekstraksiyon verimliliğini azaltabilir. Özellikle fazlar arasında emülsiyon oluşumu gibi fiziksel problemler, fazların ayrılmasını zorlaştırabilir ve bu durum ekstraksiyon işleminin başarısını olumsuz etkileyebilir (Hidayah ve Abidin; 2018)

Son yıllarda yapılan çalışmalar, sıvı-sıvı ekstraksiyonun uçucu külden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin ayrılması ve geri kazanılmasında etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir (Elbashier ve ark.; 2021). Özellikle, uçucu külden nadir toprak elementlerinin ayrılması için kullanılan organofosforik asit türü çözücüler, bu elementlerin seçici olarak organik faza geçişini sağlamaktadır. Bu tür çözücüler, uçucu külde bulunan diğer metallerle etkileşime girmeyerek nadir toprak elementlerinin etkin bir şekilde ayrılmasına olanak tanır (Danouche ve ark.; 2024). Örneğin, yapılan bir çalışmada, uçucu külden lantanitlerin ayrılması amacıyla di (2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) gibi organofosforik asitlerin kullanımı incelenmiş ve bu yöntemle yüksek verim elde edilmiştir (Traore ve ark.; 2023).

1.6.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon, bir katı materyalden istenilen bileşenlerin sıvı bir çözücü kullanılarak ayrılması işlemi olarak tanımlanır ve birçok endüstriyel ve bilimsel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Houghton ve Raman; 1998). Bu yöntem, özellikle bitkisel bileşiklerin izolasyonunda, metalürjik işlemlerde, farmasötik ve gıda endüstrisinde etkin bir rol oynar. Temel prensibi, katı fazdaki istenilen bileşiklerin çözücüye çözünmesi ve ardından çözücüden geri

kazanılması üzerine kuruludur. Katı-sıvı ekstraksiyon işlemi, çözünürlük, difüzyon ve yüzey etkileşimleri gibi fiziksel kimya prensiplerine dayanır (Zhu ve ark.; 2012). Katı-sıvı ekstraksiyonun uygulanması, üç temel aşamadan oluşur: temas, çözünme ve ayırma (Hidayah ve Abidin; 2017). İlk aşama olan temas, katı materyalin sıvı çözücü ile uygun bir şekilde etkileşime girmesini sağlar. Çözünme aşamasında, hedef bileşenler çözücü içinde çözünür ve bu aşamanın verimliliği, çözücünün polaritesi, sıcaklık ve karıştırma gibi faktörlerle doğrudan ilişkilidir (Zhao ve ark., 2019). Son aşama olan ayırma ise çözücü içindeki çözünmüş bileşenlerin geri kazanılmasıdır. Bu adımların etkin bir şekilde uygulanması, ekstraksiyonun verimini belirleyen en önemli unsurlardandır.

Katı-sıvı ekstraksiyonun başarısı, seçilen çözücünün özelliklerine bağlıdır. Çözücünün polaritesi, uçuculuğu ve çözücülüğü gibi özellikler, hedef bileşenlerin ekstrakte edilmesinde kritik öneme sahiptir (Hidayah ve Abidin; 2017). Ayrıca, çözücünün ekonomikliği ve çevreye olan etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Polar çözücüler, polar bileşenlerin ekstraksiyonunda daha etkili olabilirken, apolar çözücüler genellikle apolar bileşenler için tercih edilir (Zhu ve Chen; 2011). Katı-sıvı ekstraksiyonunun çeşitli yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler, ekstraksiyon sürecinin ölçeğine ve uygulama alanına göre değişiklik gösterir. En yaygın kullanılan yöntemlerden biri Soxhlet ekstraksiyonu olup, bu yöntem özellikle laboratuvar ölçekli ekstraksiyon işlemlerinde kullanılır. Soxhlet ekstraksiyonu, sürekli bir ekstraksiyon döngüsü sağlayarak çözünür bileşenlerin verimli bir şekilde ekstrakte edilmesine olanak tanır (Chen ve ark.; 2023). Bir diğer yöntem ise ultrasonik ekstraksiyon olup, bu yöntem ultrason dalgaları kullanarak çözünme hızını artırır ve daha kısa sürede daha yüksek verim elde edilmesini sağlar (Godbole ve ark.; 2024). Katı-sıvı ekstraksiyonun avantajları arasında düşük enerji tüketimi, yüksek saflık ve verimlilik, geniş uygulama alanı ve proses koşullarının esnekliği bulunur. Bununla birlikte, bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Örneğin, çözücü seçimindeki yanlışlıklar, ekstraksiyon verimliliğini olumsuz etkileyebilir ve emülsiyon oluşumu gibi istenmeyen durumlara yol açabilir. Ayrıca, ekstraksiyon sonrası çözücünün geri kazanımı ve atık yönetimi de önemli bir maliyet unsuru olabilir (Liao ve ark.; 2013).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, katı-sıvı ekstraksiyon yönteminin nadir toprak elementlerinin geri kazanımında etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu elementlerin geri kazanımı hem ekonomik değerleri hem de stratejik öneme sahip olmaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir (Xie ve ark.; 2014). Uçucu külden nadir toprak elementlerinin geri kazanımında katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, çözücünün yüksek seçiciliği ve prosesin verimliliği nedeniyle sıkça tercih edilir. Özellikle asidik çözücüler kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri, nadir toprak elementlerinin uçucu külden ayrılmasında etkili sonuçlar vermektedir (Ogata ve ark.; 2015). Örneğin, Li ve ark. (2024), külden nadir toprak elementlerinin geri kazanımında kullanılan farklı çözücülerin etkinliğini karşılaştırmış ve asidik çözücülerin bu elementlerin seçici ekstraksiyonunda daha etkili olduğunu belirtmiştir (Li ve ark.; 2024). Pan ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada, Panbei liç çözeltisindeki kömür uçucu külünden NTE ekstraksiyonunu, P204 ekstraktantını kullanarak

incelemişlerdir (Pan ve ark.; 2022). Çalışmada, pH, yağ-su oranı, ekstraksiyon süresi, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi deney koşullarının değişmesinin ekstraksiyon oranını etkilediğini belirlemişlerdir. Uçucu ve taban kömür külü örneklerinden NTE kazanmak için ultrasonik ekstraksiyon ve ardından mikrodalga asit liçi içeren iki aşamalı bir metodoloji kullanılmış ve başarılı sonuçların elde edildiği bir çalışma da yapılmıştır (Stojković ve ark.; 2024). Ultrasonik ekstraksiyon yönteminin, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha yüksek verim sağladığı ve proses süresini önemli ölçüde kısalttığını ortaya koymuştur. Katı-sıvı ekstraksiyonunun uçucu kül üzerindeki etkisini inceleyen bir diğer çalışma ise Kabay ve ark. (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir (Kabay ve ark.; 2010) Bu çalışmada, uçucu külden nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu için solvent emprenye edilmiş reçineler (SIR) kullanılmıştır. Sonuçlar, SIR yönteminin, REE'lerin seçici ekstraksiyonunda yüksek verim sağladığını ve bu yöntemin geleneksel çözücülere göre daha çevre dostu olduğunu göstermektedir. NTE'lerin membran prosesleri kullanılarak kazanımı mümkündür (Elbashier ve ark.; 2021). Kose Mutlu ve ark. (2018) kömür uçucu kül liçinden NTE'lerin geri kazanımı için nanofiltrasyon prosesinin performansını değerlendirmiştir (Kose Mutlu ve ark.; 2018). Katı-sıvı ekstraksiyonun uçucu külden nadir toprak elementlerinin geri kazanımında kullanılmasına dair yapılan araştırmalar, bu yöntemin sadece ekonomik değil, aynı zamanda çevresel faydalar sağladığını da göstermektedir. Termik santrallerden elde edilen uçucu küllerin değerlendirilmesi hem atık yönetimi hem de değerli metallerin geri kazanımı açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Hidayah ve Abidin; 2017). Uçucu külden REE geri kazanımı için yapılan katı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları, özellikle Çin ve Hindistan gibi ülkelerde yaygındır, çünkü bu ülkeler, büyük miktarlarda uçucu kül üreten önemli termik santrallere sahiptir (Pan ve ark.; 2022).

Gelecekte, katı-sıvı ekstraksiyonun daha çevre dostu çözücüler ve daha verimli yöntemler ile geliştirilmesi, bu yöntemin daha geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlayacaktır. Özellikle biyolojik çözücüler ve yeşil kimya prensipleriyle uyumlu ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi, bu sürecin sürdürülebilirliğini artıracaktır (Dodson ve ark.; 2015). Katı-sıvı ekstraksiyon hem endüstriyel hem de akademik araştırmalarda geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir ve gelecekte de önemli bir araştırma alanı olmaya devam edecektir. Nadir toprak elementlerinin geri kazanımı gibi stratejik öneme sahip uygulamaların yanı sıra, bu yöntem, gıda ve ilaç endüstrilerinde de değerli bileşenlerin izolasyonu için kullanılmaya devam edecektir. Dolayısıyla, katı-sıvı ekstraksiyonun avantajları ve sınırlamaları göz önünde bulundurularak yapılan yeni çalışmalar, bu alandaki bilimsel ve teknolojik gelişmeleri destekleyecektir.

1.6.3. Ekstraksiyon Yöntemleri

Solvent ekstraksiyonu, bir karışımın içindeki istenen bileşeni çözebilen bir çözücü vasıtasıyla çözünürlük farklarını kullanarak ayrılması işlemidir. Genellikle organik veya inorganik bileşiklerin saflaştırılması ve ayrılması için kullanılır. Bu işlemde, bir çözücü (solvent) kullanılarak hedef bileşen çözülür ve ardından karışımdan ayrılır. Solvent ekstraksiyonu, gıda, ilaç, kozmetik ve

Raman, A kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır (Skoog ve ark.; 2017). Bu teknik, bitkisel ekstraktlar, uçucu yağlar, lipitler ve farmasötik bileşiklerin izolasyonunda kritik bir rol oynar (Houghton ve Raman; 1998; Chemat ve ark.; 2019). Bu yöntem, özellikle metallerin çözeltiden ayrılması ve saflaştırılması için idealdir. Örneğin, monazit ve bastnazit gibi minerallerin hidrometalurjik yöntemlerle işlenmesi yaygındır (Tanaydın; 2021). Solvent ekstraksiyonu, nadir toprak elementlerinin çözeltiden ayrılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüksek verimlilik ve saflık sağlayan bu yöntemde, NTE içeren çözeltiler, organik çözücülerle işlenir ve istenen elementler çözücü fazına geçirilir. Daha sonra, çözücü fazından elementlerin geri kazanılması sağlanır.

a. Solvent Ekstraksiyon aşamaları

Solvent ekstraksiyonu genellikle birkaç temel aşamadan oluşur:

Ön Hazırlık: Ekstrakte edilecek materyal, fiziksel veya kimyasal işlemlerle ekstraksiyona hazırlanır. Bu, öğütme, kurutma veya parçalama gibi işlemleri içerebilir. Materyalin yüzey alanını artırarak solventin daha etkili bir şekilde nüfuz etmesini sağlar.

Ekstraksiyon: Seçilen solvent, ekstrakte edilecek materyal ile karıştırılır. Çözücü, hedef bileşenleri çözer ve bir çözelti oluşturur. Bu aşama, karıştırma, çalkalama veya ısıtma ile desteklenebilir (Houghton ve Raman; 1998).

Ayrıştırma: Çözelti, katı materyalden ayrılır. Bu genellikle süzme veya santrifüjleme ile gerçekleştirilir. Ayrıştırma işlemi, çözeltiyi saflaştırmanın ilk adımıdır (Chemat ve ark.; 2019).

Konsantrasyon: Elde edilen çözelti, hedef bileşenlerin konsantrasyonunu artırmak için buharlaştırma veya distilasyon gibi işlemlerle yoğunlaştırılır. Konsantrasyon işlemi, çözücünün buharlaştırılmasıyla gerçekleştirilir ve kalan çözelti hedef bileşenleri içerir (Johnson ve Lusas; 1983).

Saflaştırma: Ekstrakt, istenmeyen bileşenlerden ayrıştırılır. Bu, kromatografi veya kristallendirme gibi tekniklerle yapılabilir. Saflaştırma, hedef bileşenin yüksek saflıkta elde edilmesini sağlar (Skoog ve ark.; 2017).

Kurulama ve Depolama: Son ürün kurutulur ve uygun koşullarda depolanır. Kurutma işlemi, ekstraktın stabilitesini artırır ve depolama süresini uzatır.

b. Kullanılan Ekstraktlar

Solvent ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan bazı ekstraktlar şunlardır:

Bitkisel Ekstraktlar: Bitkilerden elde edilen çeşitli bileşikler (örneğin, flavonoidler, alkaloidler) bu yöntemle izole edilebilir. Bu tür ekstraktlar genellikle tıbbi ve aromatik bitkilerden elde edilir. Bitkisel ekstraktlar, antioksidan, antienflamatuvar ve antimikrobiyal özellikleriyle bilinir (Houghton ve Raman; 1998; Yadav ve ark.; 2023).

Yağlar ve Lipitler: Bitkisel veya hayvansal kaynaklardan elde edilen yağlar, solvent ekstraksiyonu ile ayrılabilir. Örneğin, soya fasulyesi yağı veya balık yağı bu şekilde ekstrakte

edilebilir. Lipit ekstraksiyonu, gıda ve beslenme bilimlerinde önemli bir uygulamaya sahiptir (Johnson ve Lusas; 1983).

Farmasötik Bileşikler: İlaç aktif bileşenlerinin izole edilmesi ve saflaştırılması için solvent ekstraksiyonu sıkça kullanılır. Örneğin, alkaloidlerin bitkilerden elde edilmesi bu yöntemle gerçekleştirilir. Farmasötik ekstraktlar, ilaç geliştirme ve üretiminde kritik bir rol oynar (Chemat ve ark.; 2019).

Gıda Bileşenleri: Gıda endüstrisinde aroma bileşenleri, renk vericiler ve antioksidanlar gibi bileşiklerin ekstraksiyonu için solventler kullanılabilir. Gıda ekstraktları, gıda ürünlerinin lezzetini, rengini ve besin değerini artırmak için kullanılır (Özdestan ve Demircan; 2020)

Solvent ekstraksiyonu, çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan etkili bir ayrıştırma ve saflaştırma yöntemidir. İşlem, doğru solvent seçimi ve uygun ekstraksiyon teknikleri ile hedef bileşenlerin etkin bir şekilde izole edilmesini sağlar. Bu yöntem, gıda, ilaç, kozmetik ve kimya endüstrilerinde yüksek kaliteli ürünlerin elde edilmesine katkıda bulunur.

Asit Baz Ekstraksiyonu

Asit baz ekstraksiyonu, belirli iyonların çözeltiden ayrılmasında kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, genellikle metallerin asidik veya bazik çözeltilerle liç edilmesi ve ardından çöktürme işlemi ile metallerin geri kazanılması esasına dayanır. Bu teknik, özellikle bakır, çinko ve alüminyum gibi metallerin üretiminde kullanılır.

İyon Değişimi

İyon değişimi, çözeltideki iyonların katı bir reçine ile yer değiştirmesi prensibine dayanır. Bu yöntem, özellikle su arıtma ve metal saflaştırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. İyon değişimi, metal iyonlarının reçine üzerindeki aktif bölgelerle etkileşime girerek çözeltiden ayrılmasını sağlar.

Elektrokimyasal Ekstraksiyon

Elektrokimyasal ekstraksiyon, metallerin elektroliz yoluyla çözeltiden ayrılması işlemidir (Joffe ve Knieper; 2000). Madencilikte ve metal sanayinde atıksuların arıtılmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, özellikle bakır, nikel ve çinko gibi metallerin saflaştırılmasında kullanılır. Elektrokimyasal ekstraksiyon, yüksek saflıkta metal elde etmek için etkili bir yöntemdir.

Koagülasyon yönteminde çözeltiye uygun bir koagülant ilave edilip oluşan kolloidin sediment olarak çöktürülmesi sağlanır (Overbeek; 1977). Koagülasyon, genellikle kolloidal parçacıkların elektrostatik itme kuvvetleriyle stabilize edildikleri durumdan net yüzey yüklerinin azalması sonucu Van der Waals kuvvetleriyle birleşerek daha büyük parçacıklar oluşturması olarak tanımlanır. Yüzey yükünün azalması, zıt yüke sahip bir elektrolitin elektriksel çift katmanın itici

potansiyelini azaltmasıyla gerçekleşir (Gregory; 2005). Elektrokoagülasyon (EC) sürecinde, koagülant maddeler uygun bir anot malzemesinin elektrolitik oksidasyonu yoluyla doğrudan oluşturulur. Bu süreçte, atık sudaki yüklü iyonlar ya karşıt yüklü iyonlarla ya da atık su içinde üretilen metal hidroksit flokları ile reaksiyona girerek sudan uzaklaştırılır (Holt ve ark.; 2005).

Geleneksel madencilik ve rafinasyon yöntemleri çevresel sorunlar yaratabilirken, elektrokoagülasyon yöntemi, NTE'lerin sürdürülebilir ve çevre dostu bir şekilde geri kazanılması için umut verici bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, NTE'lerin atık sulardan ve endüstriyel yan ürünlerden etkin bir şekilde ayrıştırılmasını ve geri kazanılmasını sağlar. Bu süreç, özellikle NTE'lerin oksit ve hidroksit formlarının sulu çözeltilerden ayrılmasında etkilidir. EC'nin etkili bir şekilde çalışabilmesi için pH, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve anot malzemesi gibi faktörler dikkatlice kontrol edilmelidir (Mollah ve ark.; 2001). NTE'lerin elektrokoagülasyon yöntemiyle geri kazanılmasında en yaygın kullanılan anot malzemeleri arasında alüminyum ve demir bulunur (Zhang ve ark.; 2015). Bu metaller, elektrokoagülasyon sırasında çözünerek metal hidroksit floklarının oluşumunu teşvik eder ve NTE'lerin bu floklarla birlikte çökelmesini sağlar.

Birçok çalışma, elektrokoagülasyonun nadir toprak elementlerinin verimli bir şekilde geri kazanılmasına olanak tanıdığını göstermektedir. Jiao ve Zhu (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, CsCl tabanlı bir eriyik sisteminin lantanın çözünürlüğünü artırmak için destekleyici bir elektrolit olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Jiao ve Zhu; 2011). Araştırmada, CsCl çözeltisinde dağılmış olan La (III) iyonlarının katottaki indirgeme süreçleri sayesinde etkili bir şekilde geri kazanıldığı belirlenmiştir. Elektrokoagülasyonun avantajlarından biri, işlem sırasında zararlı kimyasalların kullanılmamasıdır. Bunun yerine, anodun çözünmesi sonucu oluşan metal hidroksit flokları, NTE'lerin katı formda çökelmesine yardımcı olur. Bu yöntem, atık suların yanı sıra elektronik atıkların ve endüstriyel yan ürünlerin işlenmesinde de başarılı bir şekilde uygulanabilir (Mollah ve ark.; 2001).

Choudhary ve ark. uçucu külden NTE zenginleştirilmesi amacıyla yaptıkları çalışmalarında HCl (hidroklorik asit) ve oksalik asit kullanılarak yapılan zenginleştirme sonuçlarını karşılaştırmaktadır. HCl ile zenginleştirme seviyesi 705 mg/kg iken, oksalik asit ile zenginleştirme seviyesi 605 mg/kg olarak bulunmuştur. HCl'nin zenginleştirme performansı oksalik asite göre biraz daha yüksek olmasına rağmen, oksalik asidin daha ucuz ve çevre dostu olması, onu zenginleştirme işlemlerinde HCl'ye alternatif olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir (Choudhary ve ark.; 2024).

1.7. Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi

Deney tasarımı kavramının, 1920'lerde Londra'daki Rothamsted Tarım Bölgesi Araştırma Merkezi'nde Ronald Aymler Fisher tarafından gübreler üzerine yapılan araştırmalar ile temelleri atılmıştır. Fisher'ın bu çalışmaları, toprak özelliklerinin yanı sıra nem ve bakteri türlerinin de etkili faktörler olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, deney tasarımı kavramının biyoloji ve tarım

alanlarında öncü bir rol üstlenmesine yol açmıştır (Montgomery; 2017). Deney tasarımı, bir sistem üzerinde gözlemlenmek istenen özellikleri analiz etmek için farklı veri kombinasyonlarını kullanarak anlamlı sonuçlar elde etmeyi amaçlar. Bu süreç, faktörlerin kontrollü değişimleriyle sistemin etkilerinin incelenmesi, verilerin toplanıp ve analiz edilmesi şeklinde özetlenebilir. Gelişmiş bir örnek olarak, Genichi Taguchi'nin faktöriyel tasarım kullanarak Japon telefon sistemi projesini kısa sürede tamamlaması gösterilebilir. 20 yıl sürmesi öngörülen bu proje, Taguchi'nin metodolojisi sayesinde sadece 4 yılda tamamlanmış ve Taguchi bu alanda önemli bir isim olarak tanınmıştır. Deney tasarımı metodolojisi, az sayıda deneyle optimum sonuçlar elde etme ve istatistiksel tahminleme yoluyla modele dahil edilmeyen deneyler hakkında bilgi edinme fırsatı sunmaktadır (Kapçak; 2022).

Taguchi metodu, 1950'li yıllarda Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilen en iyi sonuçları elde etmeye yönelik bir teknik olarak bilinmektedir (Taguchi; 1987). Bu yöntem, istatistiksel metotları mühendislik sorunlarıyla farklı bir bakış açısıyla birleştirerek sorun çözme yaklaşımı sunmaktadır. Taguchi yöntemi, kesirli faktöriyel tasarımın bir türü olarak kabul edilmekte ve parametreler girildikten sonra tüm parametre kombinasyonlarının test edilmesi yerine, ortogonal dizin çizelgeleri kullanılarak deney sayısını azaltarak en iyi sonucu verecek deney parametrelerini belirlemeyi amaçlamaktadır. Ortogonal dizinler, bir sayı matrisi olarak tasarlanmakta olup, her bir seviye ve faktörün dengeli bir şekilde dikkate alınmasını sağlar. Bu dizinler, Latin kare tasarımından türetildiği için "La(b^c)" şeklinde gösterilir. Burada, "L" Latin kare tasarımını, "a" deney sayısını, "b" her sütundaki seviye sayısını ve "c" ise faktör sayısını ifade etmektedir. Çok parametreli çalışmalar için özellikle S/N (sinyal/gürültü) oranı kullanılarak, deneysel sonuçlarındaki değişim dikkate alınarak en uygun parametre grubu belirlenir. Bu tez çalışmasında yürütülen deneyler (Çizelge 1. 4), Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, 3-seviye ve 3-faktörlü bir yapıda 9 deney olarak (L9) tasarlanmıştır (Mezarcioöz ve Oğulata; 2010; Düzyol; 2016; Ağaçayak ve Aras; 2018).

Çizelge 1.4. L9 için ortogonal deney tasarımı

No	Parametreler		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	3	1	2
5	3	2	3
6	3	3	1
7	5	1	3
8	5	2	1
9	5	3	2

Deneylerde elde edilen sonuçlar, uzaklaştırma ve verim değerleri sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmiştir. S/N oranında, "S" sinyal faktörünü, "N" ise gürültü faktörünü temsil etmektedir. Uygulamada, sinyal faktörü sistemden alınan gerçek değeri ifade ederken, gürültü faktörü deney tasarımına dâhil edilmeyen ancak deney sonuçlarına etki edebilecek faktörleri ifade etmektedir (Serencam ve Uçurum; 2019; Poyraz ve Yandi; 2021). Yapılan çalışmada, "en büyük en iyidir" yaklaşımı benimsenmiş ve en iyi sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu yaklaşımda, S/N oranında gürültü faktörünün sinyal değerine göre daha küçük olması hedeflenmiştir.

Taguchi metoduna dayalı olarak yapılan çalışmada, deney sonuçları sinyal-gürültü (S/N) oranına dönüştürülür. S/N oranı, yanıtın kontrol edilebilmesine ve yanıtla ilgili değişkenliğin azaltılmasına olanak tanır. Taguchi metodunda, performans kriterleri üç başlık altında incelenir: minimum "en küçük en iyidir", maksimum "en büyük en iyidir" ve ortalama "nominal en iyidir". Bu çalışmada, maksimum performans kriterleri olarak ekserji verimliliği, büzülme katsayısı ve ekserjetik gelişme potansiyeli, minimum performans kriteri olarak ise nem içeriği belirlenmiştir. Maksimum ve minimum performans değerlerini hesaplamak için kullanılan eşitlikler şu şekildedir:

Maksimum Performans için S/N Oranı

$$\frac{S}{N}_{\max} = -10\,x\,\log\left(\frac{1}{n}\,x\,\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{y_i^2}\right)\right) \tag{1.5}$$

Minimum Performans için S/N Oranı

$$\frac{S}{N}_{\min} = -10\,x\,\log\left(\frac{1}{n}\,x\,\sum_{i=1}^{n}\left(y_i^2\right)\right) \tag{1.6}$$

Bu formüllerde n test sayısını, i ise performans karakteristikleri için gözlenen deneysel veri sayısını temsil eder. Bu yaklaşımla, sistem performansı optimize edilmeye çalışılır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Biyoliç zenginleştirme yöntemi kullanılarak metallerin zenginleştirilmesi üzerine birçok akademik çalışma bulunmaktadır. Biyoliç yönteminin tek başına uygulanmasının yanı sıra diğer zenginleştirme yöntemlerinin de birlikte uygulamasının irdelendiği çalışmaların da olduğu görülmektedir. Bu konuda yapılan bazı çalışmalar sırası ile aşağıda verilmiştir.

Sever (2006) Tez çalışmasında, İskenderun Demir Çelik Fabrikası'ndan elde edilen atık malzemeye biyoliç ve kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç işlemi için kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterisi, DSMZ kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Bu çalışmada, biyoliç süreci üzerinde katı oranı, bakteri yoğunluğu ve tane boyutunun etkileri incelenmiştir. Her bir parametre için pH, elektrik iletkenliği, sıcaklık, bakteri sayıları, ve Fe ile Zn konsantrasyonları ölçülmüştür. Kimyasal liç deneylerinde ise, ANOVA-Yates test yöntemi kullanılarak katı oranı, sıcaklık, tane boyutu ve asit oranının Fe-Zn ekstraksiyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyoliç sürecinde katı oranının artması Fe ve Zn çözünme verimlerini azaltırken, bakteri yoğunluğunun artması ve tane boyutunun küçülmesi bu verimlerin artmasına neden olmuştur. Kimyasal liçte ise sıcaklık ve asit oranı en etkili parametreler olarak belirlenmiştir. Biyoliç yöntemi ile %37 Fe ve %35 Zn giderimi/kazanımı elde edilirken, kimyasal liçte %51 Fe ve %85 Zn giderimi/kazanımı sağlanmıştır. Ayrıca, biyoliç işleminden elde edilen reaksiyon hız katsayısı (k) değerleri Zn ve Fe için sırasıyla 0.0009 ve 0.0007 gün^{-1} olarak belirlenmiştir. (Sever; 2006).

Akçıl ve ark. (2007) çalışmalarında, kalkopiritin biyoliç uygulamasında katı-sıvı oranının etkisi ve saf ve karışık kültürler arasındaki performans değişimini deneysel olarak tespit etmiştir. Mikroorganizma olarak mezofilik *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterilerini kullanmışlardır. Bu bakteriler hem tek başlarına hem de MixA (*A. ferrooxidans+L. ferrooxidans+A. thiooxidans*) ve MixB (*L. ferrooxidans+A. thiooxidans*) olarak karışık kültür şeklinde kullanmıştır. Katı-sıvı oranı %1-5 aralığında denenmiştir. Deneyler sonucunda karışık kültürler saf kültürlere kıyasla daha iyi sonuç elde edilmiştir. En yüksek bakır ekstraksiyonu (%62,1 Cu) Mix A ile elde edilmiştir. En iyi verim %1 katı-sıvı oranında elde etmiştir. Ayrıca katı-sıvı oranı arttıkça biyoliç performansının düştüğü gözlemlenmiştir (Akcil ve ark.; 2007).

Arslan doktora tez çalışmasında kaolen, feldspat ve kuvars kumunda biyoliç ve kimyasal liç yöntemlerini uygulamıştır. Biyoliç işlemlerinde *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* bakterileri ve *Aspergillus niger* mantarını kullanılmıştır. Yapılan biyoliç deneylerinde pH, katı oranı ve bakteri yoğunluğunun, mantarla yapılan deneylerinde ise sadece katı-sıvı oranının biyoliç işlemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler, Aspergillus niger'in etkili olduğunu ve katı oranı azaldıkça, bakteri yoğunluğu arttıkça Fe çözünme veriminin yükseldiğini göstermiştir. Kimyasal liç işlemlerinde ise sıcaklık ve katı oranının önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. Aspergillus niger ile yapılan biyoliç deneylerinde Fe_2O_3 giderim verimleri; kaolen için %77,13,

feldspat için %60,05 ve kuvars kumu için %47,70, kimyasal liç deneylerinde ise; kaolen için %94,89, feldspat için %67,23 ve kuvars kumu için %97,02 olarak tespit edilmiştir (Arslan; 2008).

Çiftçi ve Akçıl (2011); karışık asidofilik mezofilik (*A. ferrooxidans, A. thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*), orta derecede termofilik (*Sulfobacillus acidophilus* ve *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) ve yüksek derecede termofilik (*Acidianus brierleyi* ve *Sulfolobus metallicus*) kültürler kullanılarak sülfürlü altın cevherinin biyooksidasyon süreci ve bu süreç boyunca çevresel koşulların mikroorganizmaların aktivitelerine etkileri incelenmiştir. Bu testlerde demir ve arsenik çözünme verimleri, sülfür oksidasyonu ve bakteri/arke gelişimi gözlemlenmiştir. Yüksek katı oranlarında, karışık mezofilik bakterilerin daha iyi oksidasyon performansı sergilediği belirlenmiştir. Yüksek derecede termofilik karışık kültürün, düşük katı oranında (%5 ağırlık/hacim) diğer kültürlere göre daha yüksek oksidasyon verimliliği gösterdiği; ancak katı oranı arttıkça bu mikroorganizmaların oksidasyon performansı ve gelişme oranlarının düştüğü tespit edilmiştir. Oksidasyon performanslarının, bakteri ve arkelerin gelişim verimleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Biyooksidasyon testleri sonucunda, %5 katı oranında %77,11 ile %87,35 arasında sülfür oksidasyonu sağlanmış olup, %20 katı oranında bu değerlerin %37,95 ile %55,22 arasında değiştiği belirlenmiştir. (Çiftçi ve Akçil; 2011)

Demirci (2013) yüksek lisans tezinde, Koza Altın İşletmeleri Ovacık Madeninden elde edilen altın cevheri üzerinde yürütülen çalışmalar kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Biyooksidasyon deneylerinde, farklı katı oranlarına sahip altın örnekleri, demir içeren ve içermeyen besiyerlerine eklenmiş ve UV ışınları ile mutasyona uğratılmış bakteri kültürleri kullanılmıştır. Bu deneylerde, saf mezofilik bakteri kültürü olan *Acidithiobacillus ferrooxidans* altın cevherinin oksitlenmesinde kullanılmıştır. Testlerde, demir çözünme verimleri belirlenmiştir. Düşük katı oranlarında mezofilik bakteri kültürlerinin daha etkin oksidasyon performansı sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, demir içeren sıvı besiyerinde yapılan biyooksidasyon, demirsiz sıvı besiyerine kıyasla daha yüksek verim elde edilmiştir. FeTSB katı besiyerinde 10 dakika süreyle pozitif mutasyona uğramış bakteri kültürlerinin kullanıldığı deneyde, demir içeren sıvı besiyerindeki Fe çözünme verimi %99,17 olarak tespit edilmiştir. (Demirci; 2013).

Atik (2015) tez çalışmasında, Çaldağ (Manisa, Türkiye) lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demirin çözünme verimliliği, asidofilik bakteriler (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) ve *Aspergillus niger* fungusu kullanılarak araştırılmıştır. Biyoliç deneyleri, 135 devir/dakika çalkalama hızında ve 30°C sıcaklıkta erlenmeyer flakonlarında gerçekleştirilmiştir. En yüksek çözünme verimleri, %1 katı oranında ve %7 kükürt ile 2,22 g/l Fe^{+2} içeren ortamda karışık bakteri kültürü kullanılarak yapılan biyoliç işleminde sırasıyla nikel için %97, kobalt için %95 ve demir için %85,7 olarak elde edilmiştir. *Aspergillus niger* ile yapılan deneylerde ise, %1 katı oranı ve %30 sükroz içeren ortamda nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri sırasıyla %95,3, %74,3 ve %50,3 olarak bulunmuştur. Katı oranının artmasıyla

birlikte metal çözünme verimlerinin düştüğü gözlemlenmiş ve bu durumun hem bakteri kültürlerinin hem de *A. niger* fungusu liç aktivitelerini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. (Atik; 2015)

Kocaman (2016) tarafından yapılan çalışmada, pirit (Huanzala, Peru), pirotit (Virginia, USA) ve kalkopirit (Durango, Mexico) mineralleri üzerinde hem biyoliç hem de kimyasal (kontrol) liç işlemleri uygulanmıştır. Biyoliç süreçlerinde, American Type Culture Collection (ATCC) koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATCC 23270) bakteri kültürü kullanılmıştır. Minerallerin çözünme kinetiklerini incelemek amacıyla, biyoliç çözeltilerinin pH, bakteri yoğunluğu, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ölçülmüştür. *A. ferrooxidans* bakteri kültürünün, mineral çözünme hızlarını kimyasal liç uygulamasına kıyasla 6-13 kat artırdığı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, pirit, pirotit ve kalkopirit minerallerinin *A. ferrooxidans* bakterisi ile çözünme kinetikleri incelenmiş ve tüm minerallerin çözünürlüklerinin kimyasal kontrollü süreçlerde gerçekleştiği ortaya konmuştur. Çözünme hızları, minerallerin özelliklerine göre sırasıyla kalkopirit, pirit ve pirotit şeklinde sıralanmıştır. Ayrıca, mineral yüzeylerine tutunan bakteri sayısının artmasının çözünme hızlarını artırdığı sonucuna varılmıştır. Pirit mineralinin asitte çözünebilen, pirotit ve kalkopirit minerallerinin ise asitte çözünebilirlik göstermediği özelliklerinin, minerallerin liç çözeltilerinin pH değerlerini etkilediği gözlemlenmiştir. (Kocaman; 2016).

Çetinkaya (2020), Çan (TKİ), doktora tez çalışmaları kapsamında Çanakkale bölgesinden elde ettiği kömür numuneleri üzerinde araştırmalar yapmıştır. Çalışmasında, yüksek kül ve kükürt içeriğine (%36,29 kül ve %7,02 S) sahip linyit kömüründen piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla fiziksel (ağır ortamda yıkama), kimyasal (hümik asit) ve biyolojik (*A. ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Pseudomonas putida*) liç yöntemleri kullanılmıştır. Kömür numuneleri, belirli tane boyutlarına (30-20 mm, 20-10 mm, 10-0,5 mm) göre sınıflandırılmış ve ağır ortamda yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi sonrası, temiz kömür üzerinde atmosferik basınç altında kolon liçi ve biyoliç deneyleri yapılmıştır. Ayrıca, bu yöntemlerin çeşitli kombinasyonları da uygulanmıştır. Sonuç olarak, Çan linyit kömürüne ağır ortamda (1,6 g/cm³) yapılan yıkama sonrası (-10+0,5 mm, %16,46 kül ve %6,14 S) kimyasal ve biyolojik kükürt uzaklaştırma işlemleri gerçekleştirilmiş ve %4,40 kül ve %2,09 S içeren temiz kömür elde edilmiştir (Çetinkaya; 2020).

Mısır monazitinden, NTE'lerin %75,4'ü ve %63,5'i sırasıyla 30°C'de *Aspergillus ficuum* ve 35°C'de *Pseudomonas aeruginosa* ile biyoliç yöntemiyle ayrıştırılmıştır (Hassanien ve ark.; 2014). Benzer bir çalışmada, benzer şekilde *A. ficuum* suşunun kullanımı ile, toryum-uranyum konsantresinde %20 La, %33 Ce ve %2,51 Y'yi çözme işlemleri gerçekleştirilmiştir (Desouky ve ark.; 2016).

2.1. Uçucu Küllerden NTE'lerin Zenginleştirmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Uçucu küllerden nadir toprak elementleri zenginleştirmesi üzerine yapılan çalışmamalarda uygulanan yöntemler genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri içermektedir. Bu yöntemlerin her biri, uçucu külde bulunan NTE'lerin özelliklerine ve işlem maliyetlerine göre farklı avantajlar ve dezavantajlar sunmaktadır. Uçucu kül ile yapılmış bazı çalışmalara aşağıda yer verilmiştir.

2.1.1. Fiziksel Zenginleştirme Uygulamaları

Fiziksel zenginleştirme yöntemleri, partiküllerin fiziksel özelliklerini kullanarak NTE'leri ayırmayı amaçlar. Bu yöntemler genellikle düşük maliyetli ve basit uygulamalardır, ancak nadir toprak elementleri için verimlilikleri sınırlı olabilir. Manyetik Ayırma: manyetik alan kullanarak manyetik özellik gösteren mineralleri ayırır. NTE'ler genellikle manyetik değildir, ancak uçucu kül içindeki bazı demir oksitler gibi manyetik mineraller ayrılabilir. Bu yöntem, özellikle ön zenginleştirme aşamasında etkili olabilir (Gupta ve Krishnamurthy; 2005).

Elektrostatik ayırma, partiküllerin elektriksel iletkenliğine dayanarak ayrılmasını sağlar. NTE içeren mineraller genellikle düşük iletkenlik gösterdiği için, bu yöntemin verimliliği düşüktür. Ancak, elektrostatik ayırma, diğer metallerin ayrılması için kullanılabilir (Pan ve ark.; 2020; Opare ve ark.; 2021). Lin ve ark., 2017 yılında yaptıkları çalışmada, fiziksel ayırma yöntemleri kullanılarak temiz kömür, uçucu kül, uçucu kül ve taban külü karışımları, kil ve şeyl numunelerinden NTE zenginleştirilmesini araştırmıştır. Sonuçlar, NTE konsantrasyonlarının tüm kül numuneleri için daha ince fraksiyonlarda daha yüksek olduğunu, ancak partikül boyutu azaldıkça azaldığını göstermiştir (Lin ve ark.; 2017). Pan ve ark. (2020) tarafından yoğunluk farkıyla ayırma ile ilgili yapılan çalışmada, NTE minerallerinin kullanılan ağır sıvıdan daha yüksek yoğunlukta olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, yoğunluk farkıyla ayrıştırma dışında yöntemler de araştırılmıştır, en yüksek NTE zenginleşmesi yoğunluk farkıyla ayrıştırmada tespit edilmiştir. Farklı yöntemlerin bir arada kullanılması ile NTE konsantre değerlerinin de iyileştireceği belirtilmiştir (Pan ve ark.; 2020).

Fiziksel ayrıştırma yöntemlerinden biri de gravite ayırma yöntemi uygulayarak, partiküllerin yoğunluk farklarına dayanarak ayrılma işlemi yapılmasıdır. Bu yöntem, özellikle büyük partiküller için daha etkilidir. Peiravi ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, uçucu küllerin gravite ayırma yöntemi ile işlenmesi sonucunda, NTE'lerin başarılı bir şekilde zenginleştirildiği belirtilmiştir. Çalışmada, özellikle gadolinyum ve samaryum gibi elementlerin gravite ayırma ile yüksek saflıkta elde edilebileceği gösterilmiştir. NTE'ler yüksek yoğunluklu olduklarından, yoğunluk bazlı ayırma ile belirli bir verim elde edilebilir. Bu yöntem, özellikle büyük ölçekli işlemlerde ekonomik olabilir (Peiravi ve ark.; 2021).

2.1.2. Kimyasal Liç Zenginleştirme Uygulamaları

Yapılan literatür araştırmalarına göre; termik santral uçucu küllerine yönelik TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) ve ASTM yöntemi kullanılarak çeşitli liçleme çalışmalarına ulaşılmıştır. Muğla'daki Kemerköy Termik Santrali'ne ait uçucu külün liçlenme özelliklerini incelemiştir (Baba; 2018). Baba ve Türkman, yaptıkları çalışmada Muğla'daki Yeniköy Termik Santrali'ne ait uçucu külün TCLP ve ASTM yöntemleriyle liçleme kapasitelerini incelemişlerdir (Baba ve Türkman; 2001). Bir başka çalışmada, Seyitömer, Yatağan ve Soma B Termik santrallerine ait uçucu küllerde liç yöntemi uygulanarak iz elementlerin elde edilebilirliği araştırılmıştır. Liç testleri, TCLP ve ASTMD 3987 standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Küllerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve morfolojik özelliklerin yapılan testler karşısında farklıkları tespit edilmiştir (Yılmaz; 2015). Afşin Elbistan Termik Santrali uçucu külü ve cürufu, Kangal Termik Santrali uçucu külü ve Malatya Atıksu Arıtma Tesisi Arıtma Çamurunda ağır metallerin (Cu, Cr, Zn) liçlenebilirliği çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla, atıkların liçlenmesiyle açığa çıkan bazı ağır metallerin konsantrasyonlarının tehlikeli atıkların düzenli depolanabilme kriterleri ile karşılaştırılması yapılmıştır (Topal ve ark.; 2011). Singh, yaptığı çalışmada Hindistan'da enerji üretiminde termik santrallerin önemli yer tuttuğunu ve biriken uçucu küllerin ciddi çevresel sorunlar ortaya çıkardığını, özellikle içerdikleri iz elementler nedeniyle yeraltı su kaynaklarının kirlenmesine sebep olduğunu belirmiştir. Uçucu külün TCLP analiz metoduna göre bazı ağır metallerin liçleme davranışını çalışmasında incelemiştir (Singh; 2005).

Peiravi ve ark, tarafından yapılan çalışmada, toplamda 14 kömür numunesi incelenmiş ve içlerinden toplam nadir toprak element değeri en yüksek olan (700 ppm) antrasit kömürün külü kullanılmıştır. Uyguladıkları yöntemde, nitrik asit ile yüksek sıcaklıkta liç işlemi, ardından çeşitli organik ekstraksiyon maddeleri, yani tribütil fosfat, Cyanex 572, di- (2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ve bunların kombinasyonlarını kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, hafif nadir toprak elementleri için %90 ve ağır nadir toprak elementleri için %94'lük en yüksek geri kazanım oranları elde edilirken, çözelti suyunun kirlilik kazanımının %40'ın altında olduğu tespit edilmiştir. D2EHPA, çözücü ekstraksiyon test serisinde en iyi çözücü olarak bulunmuştur ve yaklaşık %99'luk bir NTE geri kazanım oranı sağlamışlardır (Peiravi ve ark.; 2017). Pan ve ark., Pan ve ark., gerçekleştirdikleri çalışmada, kömür uçucu külünde nadir toprak elementlerinin ve itriyum elementinin oluşum şekillerini istatistiklerle ve sıralı bir kimyasal ekstraksiyon prosedürüyle incelemiştir. Partikül büyüklüğü sınıflandırmasının sonuçları, ayrı ayrı bileşenlerin yanı sıra toplam NTE içeriğinin, partikül boyutunda bir düşüşle arttığını ve NTE'lerin daha küçük partiküllerde orta derecede bir zenginleşme derecesi sonuçları verdiğini gözlemlemişlerdir. NTE'lerin ve Si / Al arasında bir matematiksel model oluşturulmuştur ve bu bilinen Si ve Al içeriğiyle nadir toprak elementleri ve itriyum elementinin içeriğini tahmin etmek için kullanılabilirliği araştırılmıştır (Pan ve ark.; 2018).

Cao ve ark. yaptıkları çalışmalarında, çalışmalarında, Çin'in Guizhou Eyaletindeki Panbei Santrali'nden temin edilen ve NTE içeriğinin 489 ppm olduğu tespit edilen uçucu kül örnekleri kullanmıştır. Kül örneğindeki en yüksek içeriğe sahip olan üç NTE (lantanyum (La), seryum (Ce) ve neodimyum (Nd)) dikkate alınmıştır. Çeşitli faktörlerin liç verimliliği üzerindeki etkileri sistematik olarak incelendiği çalışmada hidroklorik asit çözücü olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, karıştırma hızının ihmal edilebilir etkisi dışında, sıcaklık, asit konsantrasyonu, sıvı-katı oranı ve reaksiyon süresinin, NTE'lerin kazanımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Optimum koşullar altında, La, Ce ve Nd için liç verimi sırasıyla %71,9, %66,0 ve %61,9 olarak elde edilmiştir. Bu verim, 200 rpm karıştırma hızı, 120 dakikalık liç süresi, 60 °C sıcaklık, 3 M HCl konsantrasyonu ve 10 (v/m) sıvı-katı oranı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Cao ve ark.; 2018).

Pan ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Çin'deki termik santrallerden temin edilen uçucu küller üzerinde detaylı bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın amacı, uçucu küller içerisindeki nadir toprak elementlerinin fiziksel ve kimyasal liç yöntemleri birleştirilerek geri kazanılmasıdır. Bu kapsamda, ilk olarak NTE'lerin uçucu küller içindeki oluşum biçimleri incelenmiş, ardından çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri ve kimyasal liç işlemleri uygulanmıştır. Araştırma sonuçları, NTE'lerin boyutlarına, yoğunluk farklarına ve manyetik duyarlılıklarına dayanarak, ince, orta yoğunluklu ve manyetik olmayan fraksiyonlarda zenginleştirme işleminin uygulanabileceğini ortaya koymuştur. Kimyasal liç süreci, çeşitli parametrelerin optimizasyonu için Taguchi deney tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir. Son olarak, uçucu küllerden NTE'lerin geri kazanımı için bir proses akış şeması geliştirilmiş ve yapılan deneysel çalışmalar sonucunda %79,85 verim elde edilmiştir (Pan ve ark.; 2020).

Liu ve ark. çalışmalarını yeşil uygulama olarak tanımlamaktadırlar. Amerika Birleşik Devletleri'nde gerçekleştirdikleri çalışmada, uçucu kül içerisindeki NTE'lerin önemli bir potansiyele sahip olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında, organik asitler olan sitrik asit ve oksalik asit kullanılarak kimyasal zenginleştirme yöntemleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda %40-70 saflıkta zeolit elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Liu ve ark.; 2023).

2.1.3. Biyoliç Zenginleştirme Uygulamaları

Biyoliç zenginleştirme yöntemleri, uçucu külden NTE'lerin geri kazanımı için çevre dostu ve ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Bu literatür taraması, biyoliç zenginleştirme uygulamalarının uçucu külden NTE'lerin değerlendirilmesi üzerindeki etkilerini inceleyerek, mevcut araştırmaların genel bir bakışını sunmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, biyoliç sürecinin temel prensiplerine, kullanılan mikroorganizmalara, optimize edilmiş parametrelere ve mevcut uygulamalara değinilmiştir.

Park ve Liang, çalışmalarında, üç mikrobik suş (*Candida bombicola*, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Cryptococcus curvatus*) kullanarak iz elementlerin ve NTE'lerin uçucu küllerden elde edilme performansları üzerine çalışmıştır. Mineral kazanımı karşılaştırarak ve dolaylı ayrıştırma veya kültür süpernatantının kullanımından kaynaklanan kazanma verimi, *C. bombicola*'nın üç

element arasında iz elementlerinin ve NTE'lerin en yüksek mineral kazanıma ve ekstre etme verimlerine yol açan en iyi suş olduğu tespit edilmiştir. Bu maya suşunun süpernatantı kullanılarak gözlenen en yüksek mineral kazanımı %59,7 olarak bulunmuştur. Tüm iz elementler arasında As ve Mo, sırasıyla %80,9 ve %79,5 oranında en yüksek liç verim verimliliğine sahip olmuştur. Aynı liç testi Yb'nin %67,7'sine ve %64,6'sının Er elementlerin külden çözülmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, uçucu külden metallerin biyoliç uygulanmasının elverişli olduğunu göstermiştir (Park ve Liang; 2019).

Farklı bir çalışmada, Jadhav ve Hocheng, *Aspergillus niger* kültür süpernatantının, biyoliç yönteminde uçucu küllerden metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmıştır. Biyoliç işlemi boyunca, krom %93 (± 1.18), nikel %83 (±0.32), arsenik %78 (± 0.52) ve kurşun %70 (± 0.20) dışındaki tüm metaller için 4 saatte yaklaşık %100 metal uzaklaştırma işlemini başarmışlardır. Sıcaklık, çalkalama hızı ve katı / sıvı oranı gibi proses parametreleri optimize edilmiştir. Çalışma sonucunda, toksik metallerin uçucu külden ayırmak için etkili bir işlem geliştirmeye yardımcı olacağı sonucuna varılmıştır (Jadhav ve Hocheng; 2015).

Kermer ve ark., yaptıkları çalışmada, Almanya'nın en büyük linyit kömür külünü bulunduran Lusatia bölgesinden alınan örnekler kullanmıştır. Zenginleştirme için, değerli metallerin linyit küllerinden ayrıştırılması ve mobilizasyonu, mekanik ve termal ön arıtma yöntemlerinin yanı sıra kimyasal ve biyoliç yaklaşımları uygulanmıştır. İşlenmemiş ve ısıl işlem görmüş küle HCl kullanılarak liç işlemi uygulanmıştır. Al, Ca, Fe, Mg metallerinin en yüksek değerlerde zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Alternatif olarak, biyoliç işlemi asidofilik Fe / S-metabolize edici ve heterotrofik mikroorganizmalar kullanılarak uygulanmıştır. Benzer şekilde yüksek ve kısmen spesifik metal mobilizasyonlarının, (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, V, Zn, Zr) yanı sıra bazı NTE'lerin kazanımı için uygun olduğu tespit edilmiştir (Kermer ve ark.; 2017).

Seidel ve ark. Çalışmasında, kömür uçucu külünün metal biyolojik liçinde kullanılan *Thiobacillus thiooxidans* bakteri kültürleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Araştırmanın başlangıcında, NTE'lerin varlığı nedeniyle bakteriyel enerji kaynağının seyreltildiği ve bu durumun bakterilerin büyümesini engellendiği gözlemlenmiştir. Ancak, bakterilerin adaptasyon süreci sonrasında büyüme oranlarını yeniden kazandıkları tespit edilmiştir. Dikkate değer bir bulgu olarak hem sülfürik asit hem de *T. thiooxidans* kullanılarak NTE'lerden karşılaştırılabilir metal liç oranlarına ulaşıldığı rapor edilmiştir (Seidel ve ark.; 2001). Ayrıca, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *thiooxidans* bakterilerinin, sülfürlü cevherlerden veya malzemelerden metal zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bakteriler olduğu bilinmektedir. Bu bakterilerin, termik santral uçucu küllerinin içerdiği metallerin zenginleştirilmesinde de etkili bir şekilde kullanılabileceği öne sürülmektedir (Zhang, Yan, ve ark.; 2018; Yang ve ark.; 2019)

2.1.4. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemlerin Karşılaştırılması

Zenginleştirme yöntemlerinin verimliliklerini ve uygulanabilirliklerini karşılaştırırken, her bir yöntemin avantajları ve dezavantajlarını değerlendirmek önemlidir. Yapılan literatür araştırması neticesinde uçucu külden NTE'lerin zenginleştirilmesinde uygulanan biyoliç ve kimyasal liç yöntemlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Kimyasal liç;

a. Yatırım maliyeti yüksek,

b. Süzme işleminden sonra ortaya çıkan atık, doğası gereği oldukça asidiktir,

c. Süzme işleminin çıkış suyu çevreye zararlıdır,

d. Süzme işleminin verimliliği tamamen sıcaklığa bağlıdır.

Biyoliç yöntemi;

a. Büyük ölçekte; pH, oksijen konsantrasyonu ve mikrobiyal dengenin uygun koşullarını sağlamak zor olduğundan, uygulaması zordur. Bu sebeple sınırlı miktarlarda cevherin zenginleştirilmesi için daha elverişlidir.

b. Düşük reaksiyon hızına sahip olması,

c. Sıcaklığın dikkatlice ayarlanma gereksinimi,

d. Düşük pH değerinden dolayı korozyona sebep olması,

e. Ekonomik düzeyde metal çıkarımı elde etmek için uzun sürelere ihtiyaç olması,

f. Yine aynı şekilde bakterinin NTE zenginleştirilmesi için adaptasyonu sağlanması gerekmektedir.

g. Bakteri temin edilmesi zordur ve saf kültür elde edilmek için ayrıca çalışma yapmak gerekmektedir (Crundwell; 2003; Çelik; 2005; Johnson; 2014; Gao ve ark.; 2021).

Biyoliç yöntemi kolay deneysel koşulları, düşük maliyetleri ve düşük enerji ihtiyacı nedeniyle kimyasal yöntemlere göre avantajlıdır. Fakat yukarda belirttiğimiz nedenlerden dolayı biyolojik yöntemler potansiyel kapasitesi açısından genellikle düşük kalmaktadır. Ancak bu yöntemlerin ekonomik verimliliği, yığın liçi uygulamalarıyla artırılabilinir (Gonsalvesh ve ark.; 2008). Metal liçi için mikroorganizmaların kullanımı, biyoliç işlemi olarak adlandırılan bir süreçte, metal yüklü atıkların arıtılması için çevre dostu ve ekonomik bir yoldur (Ramanathan ve Ting; 2016). Biyoliç yöntemi kullanılarak birçok madencilik faaliyeti sürdürülmeye devam etmektedir. Başlangıçta düşük dereceli cevherlerden, atıklardan ve diğer maden atıklarından metallerin çıkarılması için bir araç olarak görülmüştür. Geleceğe yönelik bir yöntem olmakla birlikte nispeten düşük sermaye ve işletme maliyetli gerektirmesi tercih edilmesi için gereken sebepler arasında sayılabilir. Ayrıca, çevresel etkisi açısından küçük karbon ayak izleri içermesi nedeniyle daha çevreci bir yaklaşım olarak algılanmaktadır (Brierley; 2008; Gahan ve ark.; 2012; Johnson; 2014). Kimyasal

ve biyoliç yöntemleri bir arada uygulanması verimi yüksek ve çevreye duyarlı sistemler geliştirilmesine katkıda bulunabilir.

Uçucu küllerden nadir toprak elementlerin zenginleştirilmesi, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle mümkündür. Her yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Kimyasal yöntemler, özellikle solvent ekstraksiyonu, yüksek verimlilik ve seçicilik sunarken, maliyet ve çevresel etkiler açısından daha zorlu olabilir. Fiziksel yöntemler genellikle düşük maliyetli ve basittir, ancak verimlilikleri sınırlıdır. Biyolojik yöntemler ise sürdürülebilirlik ve çevre dostu özellikleriyle dikkat çeker, ancak verimlilik ve işlem süresi açısından sınırlamalar içerir.

Optimum yöntemin seçimi, spesifik uygulama ihtiyaçlarına, ekonomik koşullara ve çevresel hassasiyetlere bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, uçucu küllerden NTE'lerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerin sürekli olarak iyileştirilmesi ve adapte edilmesi önemlidir. Gelecekte, biyoteknolojik ilerlemeler ve daha çevre dostu kimyasal proseslerin geliştirilmesiyle, NTE geri kazanımında daha etkili ve sürdürülebilir yöntemlerin ortaya çıkması beklenmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak Türkiye'de üretime devam eden çeşitli termik santrallerden çıkan uçucu kül atıkları kullanılmıştır. Enerji üretiminde kullanılan kömürün yanması sonucu oluşan uçucu küller, stratejik metaller, metaloitler ve nadir toprak elementleri içerir ve bu nedenle endüstriyel olarak talep edilen metallerin potansiyel bir kaynağı olabilir. Hazırlanan çalışmada bu potansiyel hammaddenin zenginleştirilmesine odaklanılmıştır. Öncelikle uçucu küllerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve morfolojik özelliklerinin tespiti yapılmıştır. Daha sonrasında uçucu küller içerisinde bulunan NTE'lerin tespitinin yapılması amaçlanmıştır. Elde edilen analiz verileri ile NTE'lerin zenginleştirilmesi amaçlanmıştır.

Şekil 3.1. Santrallere ait uçucu küllerden analiz için alınan numuneler

Deneysel çalışmalar için altı farklı santralden uçucu kül örnekleri temin edilmiştir (Şekil 3. 1). Numuneler alınan termik santrallerin seçiminde, yakıt olarak kömür kullanmasına, enerji üretiminin yüksek olmasına ve kullanılan yakıtın Türkiye'de üretilmesine dikkat edilmiştir. Uçucu kül miktarları, her termik santral için yaklaşık 20 kg'dır. Kül örnekleri homojen olacak şekilde karıştırılmıştır. Konileme/dörtleme metodu kullanılarak temsili numuneler alınmıştır. Şahit numune (arşiv) olarak geriye kalan kısım paketlenmiş ve ağızları kapatılarak saklanmıştır. Altı farklı termik santralden alınan uçucu kül numuneleri; Çatalağzı Termik Santrali (UK1), Tunçbilek Termik Santrali (UK2), 18 Mart Çan Termik Santrali (UK3), Yatağan Termik Santrali (UK4), Kemerköy Termik Santrali (UK5) ve Afşin - Elbistan B Termik Santrali'nden (UK6) oluşmaktadır.

3.2. Metot

Doktora tezi kapsamında, altı farklı uçucu kül numunesinin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda, biyoliç yöntemi ile NTE zenginleştirilmesinde uygun olacağı düşünülen külün tespiti yapılmıştır. Biyoliç yöntemleri ile zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda optimum uçucu kül miktarı, tane boyutu ve ortama eklenmesi gereken bakteri miktarı tespiti yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en iyi

parametre dikkate alınarak kimyasal+biyoliç yöntemi uygulanarak konsantre verimini artırmak üzere deneysel çalışmalar yapılmıştır. Zenginleştirme sonrası NTE verimini hesaplaması için uygulanan formül aşağıda denklem 3.1'de belirtilmektedir (Muddanna ve Baral; 2021).

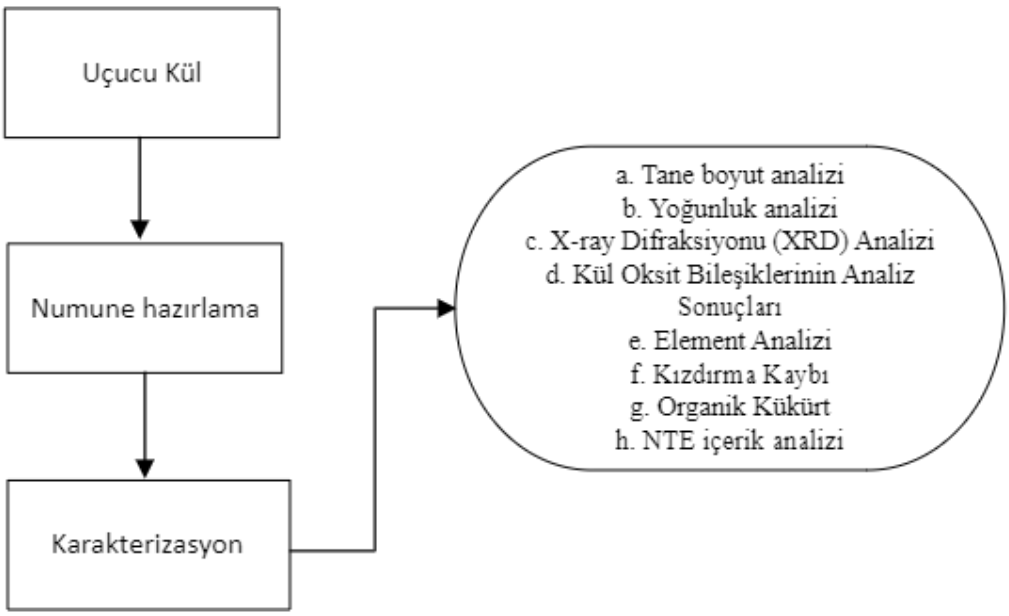
$$\text{Liç \% NTE} = \frac{\text{Ham uçucu kül içerisinde bulunan NTE miktarı}}{\text{Biyoliç çözeltisine alınan NTE miktarı}} \text{X100} \qquad (3.1)$$

Deneysel çalışmalar, Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Mikrobiyoloji Laboratuvarı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKÜM laboratuvarları ve Pamukkale Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Uçucu Kül Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda, öncelikli olarak termik santrallerden temin edilmiş uçucu kül numunelerinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon analizleri, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Ç.Ü. Merkez Araştırma Laboratuvarı (ÇÜMERLAB) ve Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü Bünyesindeki laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ait akım şeması Şekil 3. 2'de görülmektedir.

Temsili uçucu kül numuneleri analizler ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında tane boyut analizi, kimyasal analiz, mineralojik analiz, yoğunluk analizi, kızdırma kaybı, organik kükürt içerik analizi yapılmıştır. Uçucu küllerin CaO salınımları tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak tüm numunelerin NTE içerik analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.2. Karakterizasyon çalışmalarına ait akım şeması

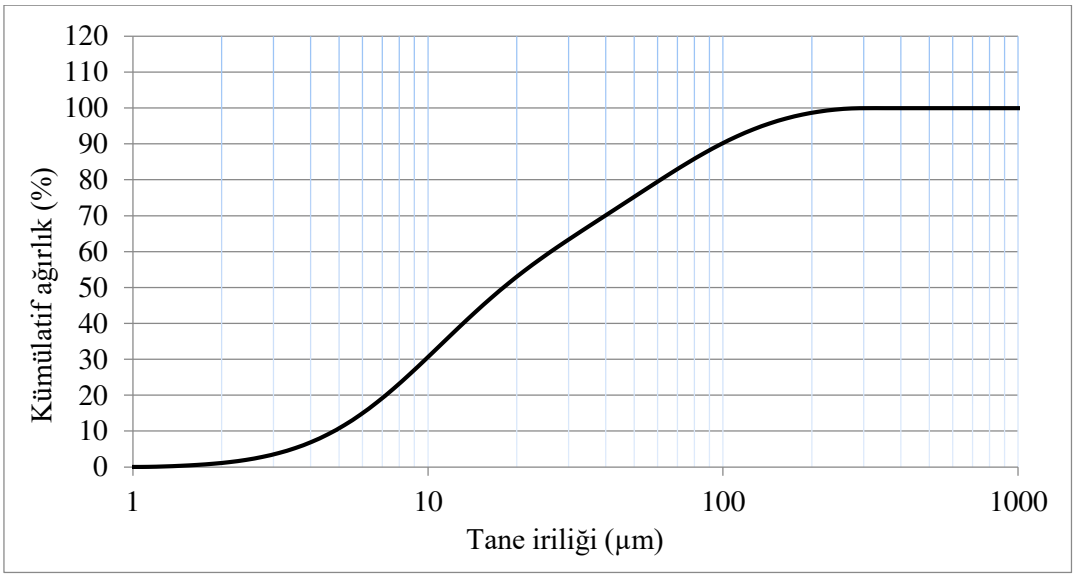
Tane boyut analizi

Kül numunelerin tane boyut analizlerini Alparslan Türkeş Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Analizler, parçacık boyut analiz cihazı Malvern Mastersizer 3000 kullanılarak yaş yöntem ile yapılmıştır (Şekil 3. 3).

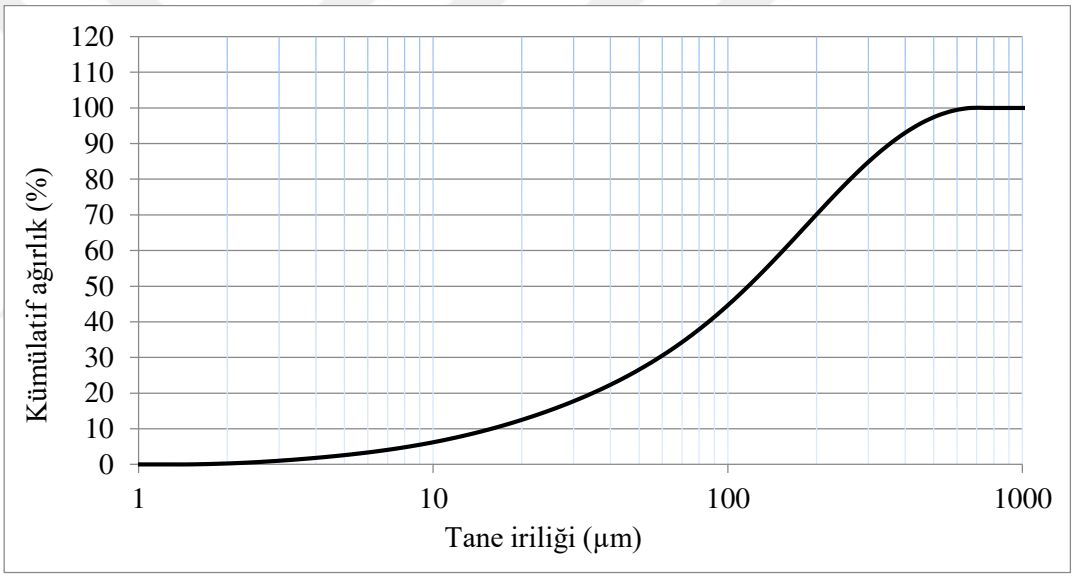
Şekil 3.3. Malvern Mastersizer 3000 cihazının görüntüsü (ATÜ, 2021)

Numunelerin tane boyutu numunenin tanımlanmasında önem arz etmektedir çünkü bu özellik uygulanacak olan zenginleştirme yönteminin verimi ile doğrudan ilişkilidir. Zenginleştirme işleminin verimini artırmak amacıyla numunenin belirli tane boyutu aralığında olması gerekmektedir. Bu sayede, numune içeresindeki minerallerin serbestleşmesi artırılarak, uygulanacak biyoliç ve kimyasal liç işlemlerinin verimi yükseltilebilecektir. Ayrıca, cevher hazırlama tesislerinde harcanan enerjinin önemli bir kısmı kırma ve öğütme aşamalarında tüketilmektedir. Bu nedenle, ön hazırlık aşamasında öğütme işlemi ve süresi, ham malzemenin tane boyutuna bağlı olarak belirlenmektedir.

Şekil 3.4 incelendiğinde UK1 külüne ait tane boyut dağılımı görülmektedir. Uçucu külün %50'sinin yaklaşık olarak 18 µm'nin altında, %90'ının ise 100 µm'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık %10'unun ise 100 µm'nin üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. UK2 numunesi incelendiğinde ise %50'sinin yaklaşık olarak 111 µm'nin altında olduğu görülmektedir. Bu durum, UK2 numunesinin UK1 numunesine göre daha iri tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. Numunenin tamamının (%100'ünün) ise yaklaşık olarak 665 µm'nin altında olduğu grafiğe bakılarak anlaşılmaktadır (Şekil 3.5).

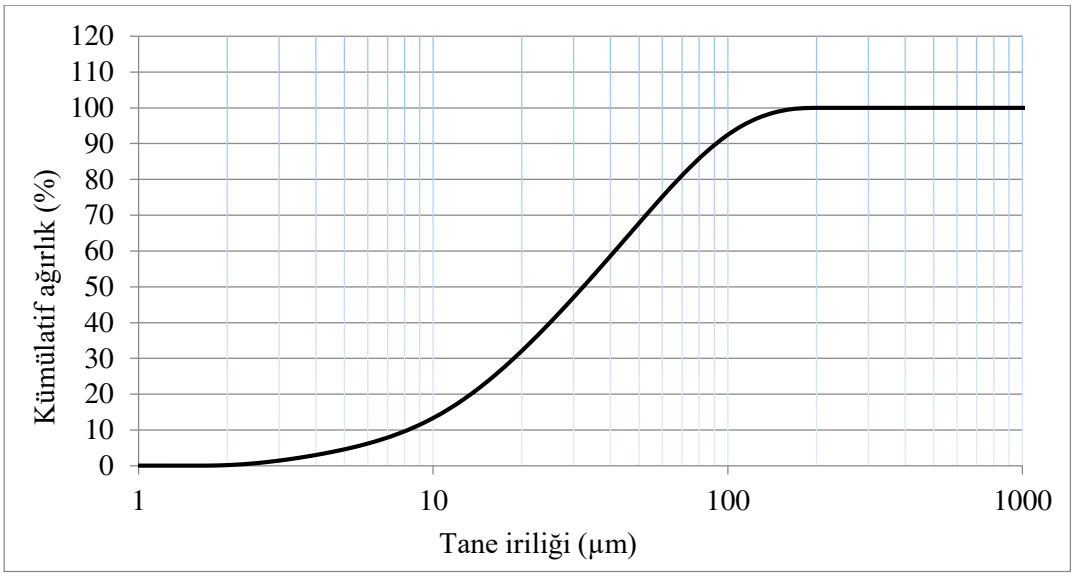


Şekil 3.4. UK1 numunesinin tane boyut analizi

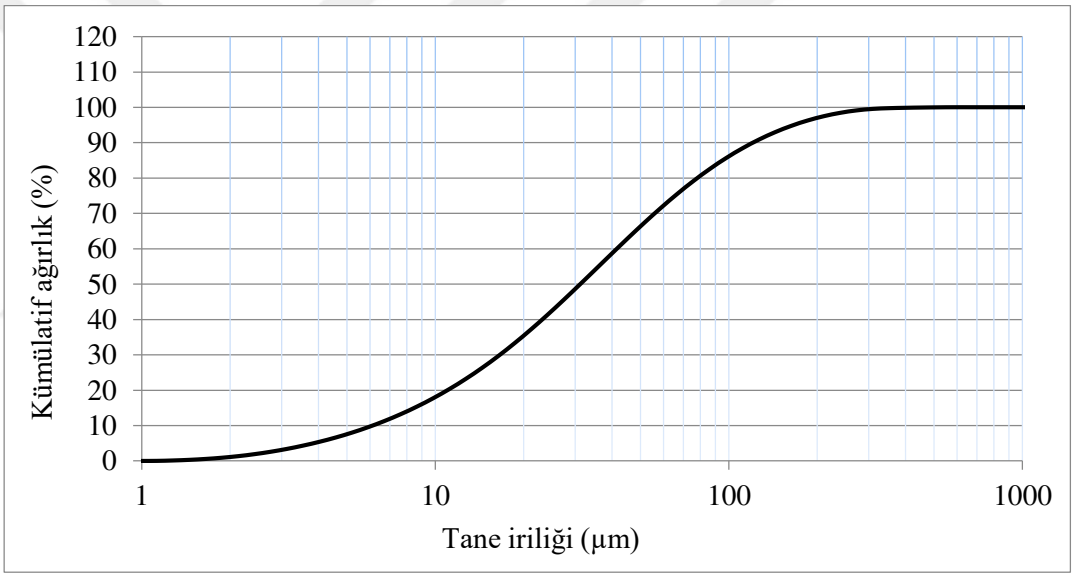


Şekil 3.5. UK2 numunesinin tane boyut analizi

UK3 numunesinin tane boyut dağılımı incelendiğinde uçucu külün %50'sini yaklaşık olarak 48 µm'nin altında olduğu görülmektedir. Numunenin %100'ünün ise yaklaşık olarak 211 µm'nin altında olduğu grafiğe bakılarak anlaşılmaktadır (Şekil 3. 6). UK4 uçucu külü tane boyut dağılımı için Şekil 4. 7 incelendiğinde ise %92'sini 100 µm'nin altında olduğu görülmektedir. Numunenin tamamının ise yaklaşık olarak 351 µm'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3. 7). UK4 numunesinin UK3 numunesine göre daha iri tane boyut dağılımına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

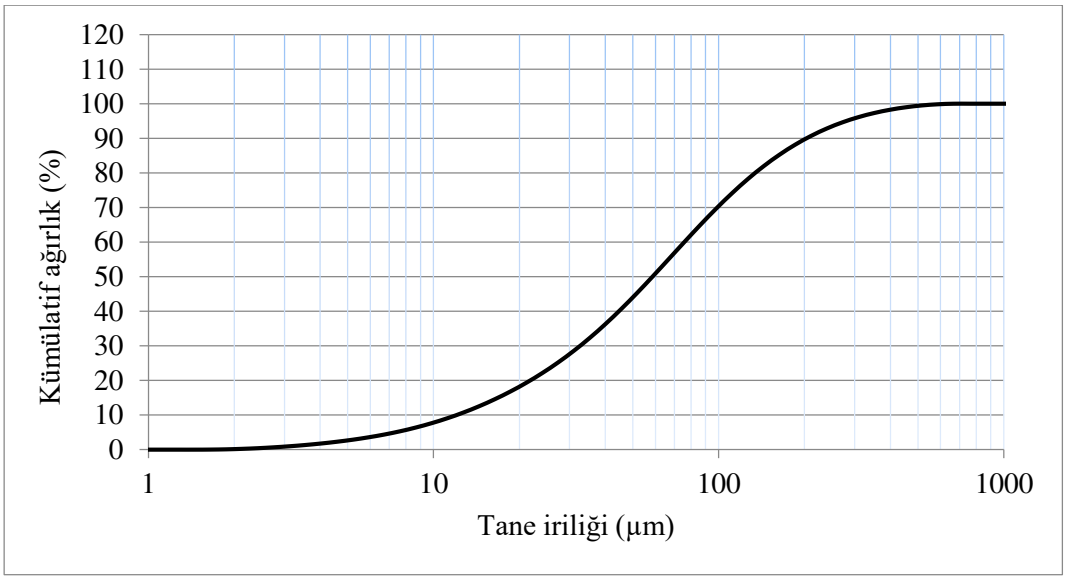


Şekil 3.6. UK3 numunesinin tane boyut analizi

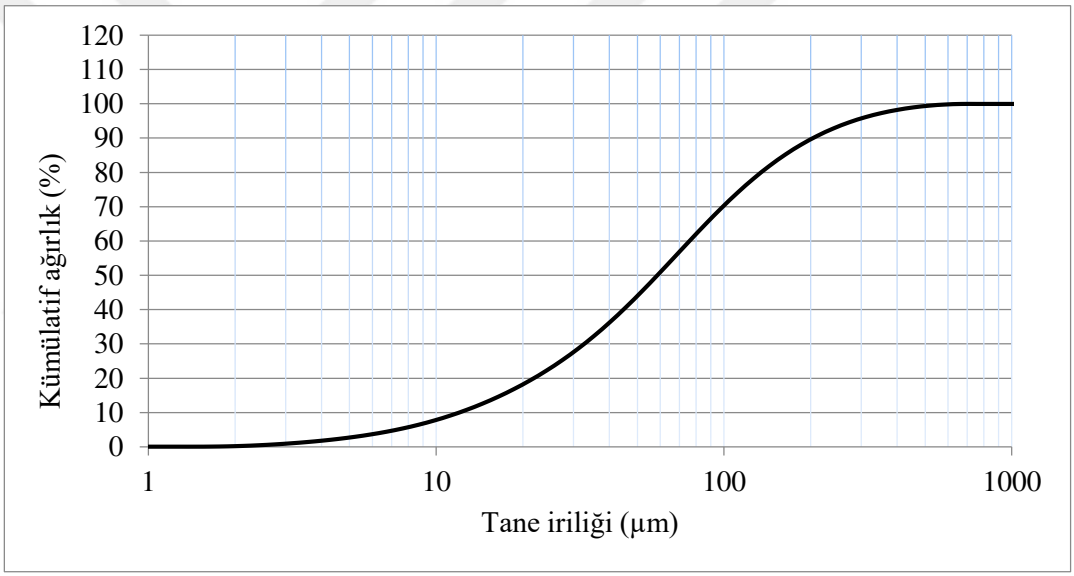


Şekil 3.7. UK4 numunesinin tane boyut analizi

Şekil 3.8'de bulunan tane boyut dağılım grafiğinde, UK5 numunesinin tane boyut dağılımı görülmektedir. Uçucu külün %50'sinin yaklaşık olarak 58 µm'nin altında olduğu görülmektedir. %100'ünün ise yaklaşık olarak 586 µm'nin altında olduğu tespit edilmiştir. UK6 uçucu külüne ait tane boyut dağılımı grafik incelendiğinde ise yaklaşık %50'sinin yaklaşık olarak 50 µm'nin altında olduğu görülmektedir. Numunenin %100'ünün ise yaklaşık olarak 666 µm'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.8. UK5 numunesinin tane boyut analizi



Şekil 3.9. UK6 numunesinin tane boyut analizi

Altı farklı termik santrale ait uçucu küllerin tane boyutları karşılaştırıldığında, UK2 numunesinin en iri tane boyutuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. En ince uçucu küller ise UK1 ve UK3 uçucu külleri olarak tespit edilmiştir. UK5 ve UK6 uçucu külleri %70 oranında, UK4 uçucu külü ise yaklaşık %85 oranında 100 µm'nin altında tane boyutuna sahiptir. Tane boyutu en düşük olan kül, UK3 olup ikinci en düşük tane boyutuna sahip olan kül ise %44'ü 100µm'nin altında olan UK1 olarak belirlenmiştir. Tane boyutları incelendiğinde, UK1 ve UK3 uçucu küllerinin, ön hazırlık ve liç işlemleri için avantajlı özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Yoğunluk analizi

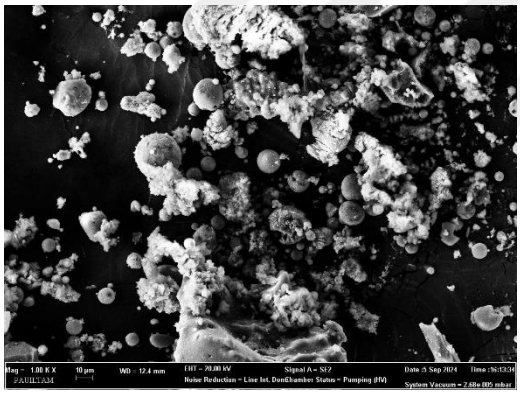
Yoğunluk analizleri, Çukurova Üniversitesi Maden Bölümü laboratuvarında piknometre yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir Yoğunluk özellikleri, numuneler için önemli derecede ayrıt edici bir özelliktir. Laboratuvar ortamında yapılan testler sonucunda, en yüksek yoğunluk değerine sahip numunenin UK5 olduğu belirlenmiştir. En düşük yoğunluğa sahip kül ise UK2 numunesi olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3. 1).

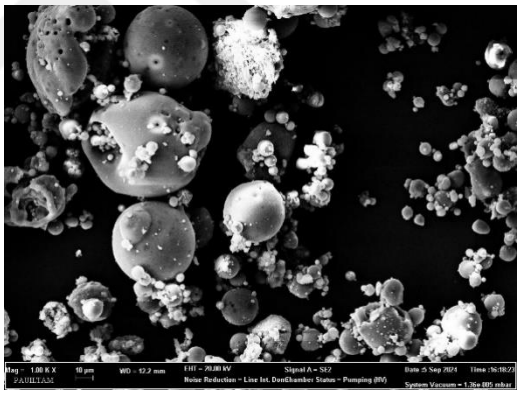
Çizelge 3.1. Uçucu küllerinin yoğunluk (gerçek) analiz sonuçları (g/cm^3)

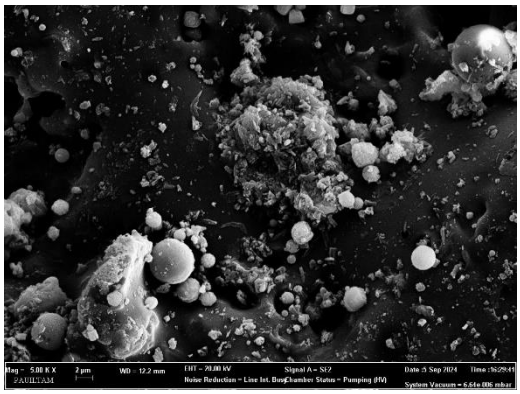
	UK1	UK 2	UK 3	UK 4	UK 5	UK 6
Yoğunluk	2,01	1,77	2,38	2,30	2,45	1,98

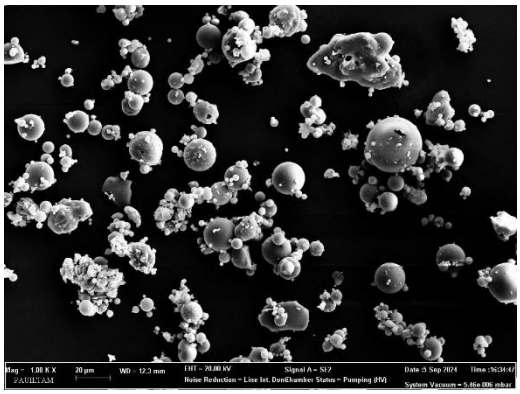
SEM analizi

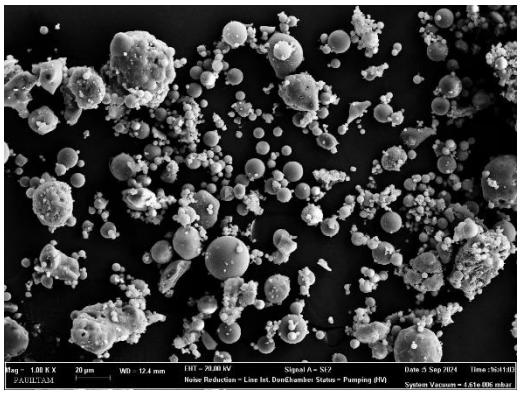
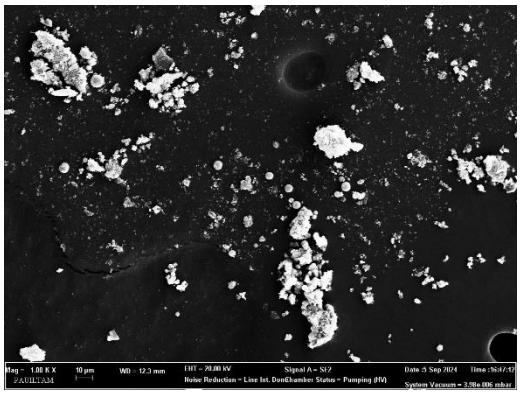
SEM analizleri, Pamukkale Üniversitesi, İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında yapılmıştır. Morfolojik analiz Quanta 150RS Alan Emisyon SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen görüntüler, farklı boyut ve şekillerde küresel yapılar ortaya koymaktadır (Şekil 3.10).

a) 

b) 

c) 

d) 

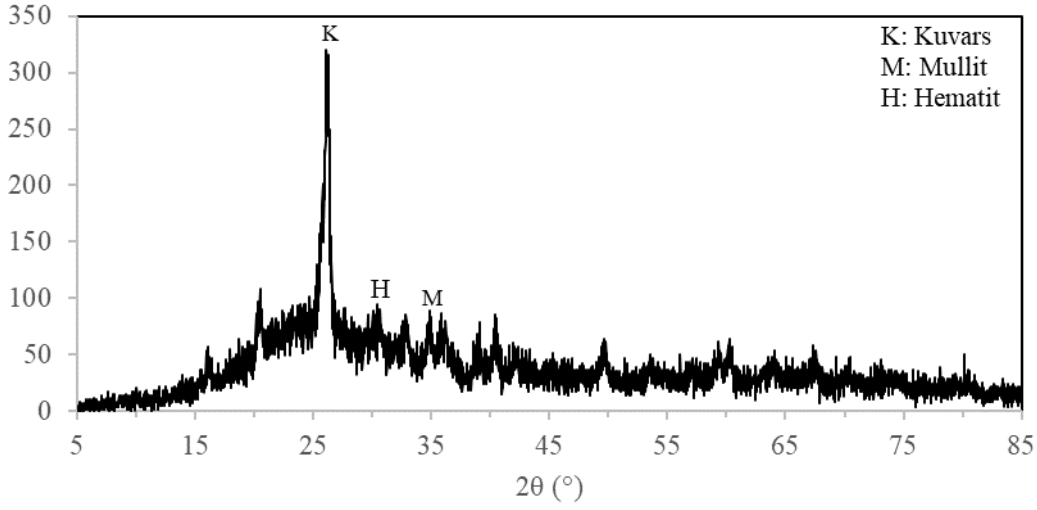
e)  f) 

Şekil 3.10. Uçucu kül numunelerinin SEM görüntüleri (a: UK1, b: UK2, c: UK3, d: UK4, e: UK5, f: UK6)

X-ray Difraksiyonu (XRD) Analizi

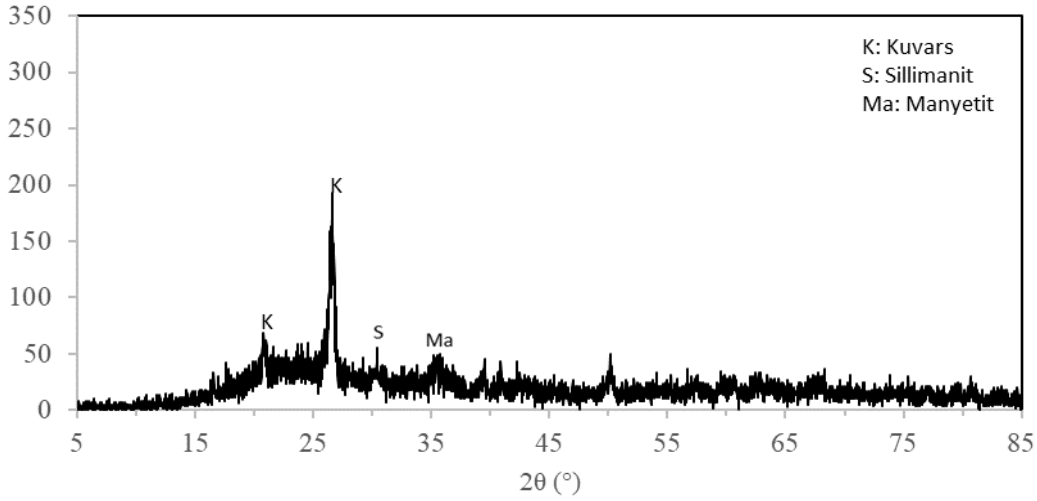
Kül numunelerinin mineralojik analizi, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan *Malvern Panalytical* marka *X'Pert³X' Pert Powder* model XRD spektroskopisi cihazı kullanılmıştır ve ölçümler 2-70 derece aralığında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, öğütülmeye gerek kalmadan tablet haline getirildikten sonra mineral piklerini içeren X-ışını paternleri elde edilmiştir. XRD analizi, minerallerin kristal yapılarını ve bileşenlerini belirlemek amacıyla yapılmakta olup numunelerin tanımlanmasında önemli bir yol gösterici olmaktadır.

Yapılan analiz sonuçlarına göre sırası ile uçucu küllere ait XRD sonuçları incelenmiştir. UK1 numunesinde başlıca kuvars, mullit ve hematit içerikleri tespit edilmiştir (Şekil 3. 11).

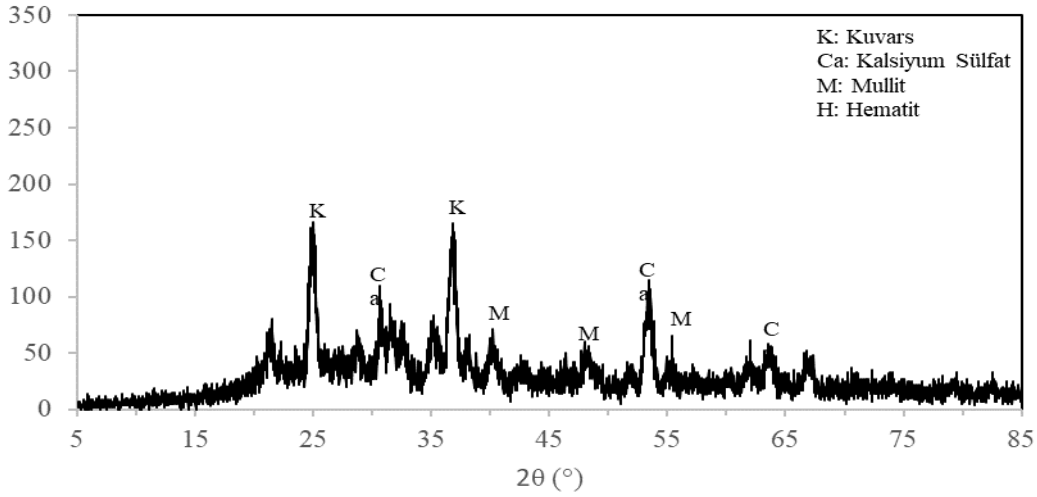


Şekil 3.11. UK1 numunesinin X-Işınları difraktogramı

UK2 numunesinde başlıca sillimanit, kuvars ve magnetit içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3. 12).

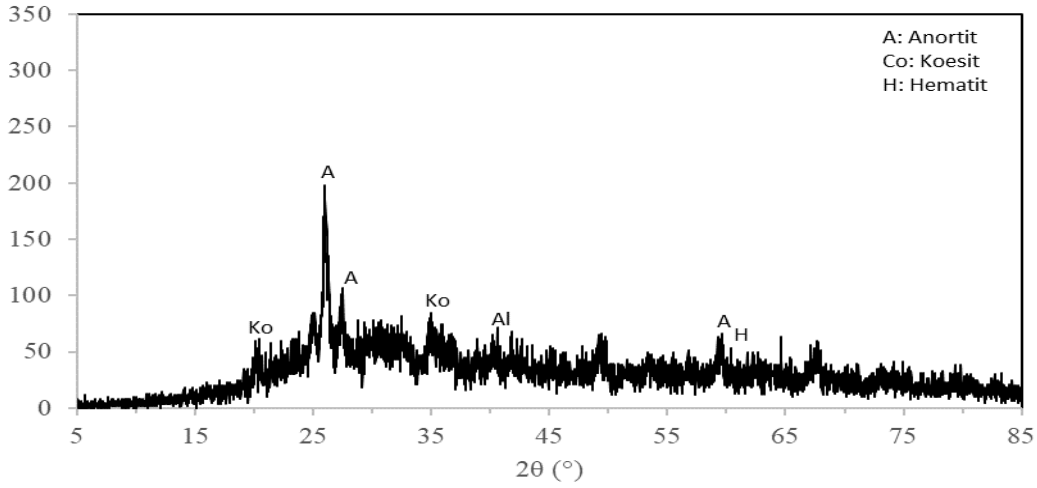


Şekil 3.12. UK2 numunesinin X-Işınları difraktogramı



Şekil 3.13. UK3 numunesinin X-Işınları difraktogramı

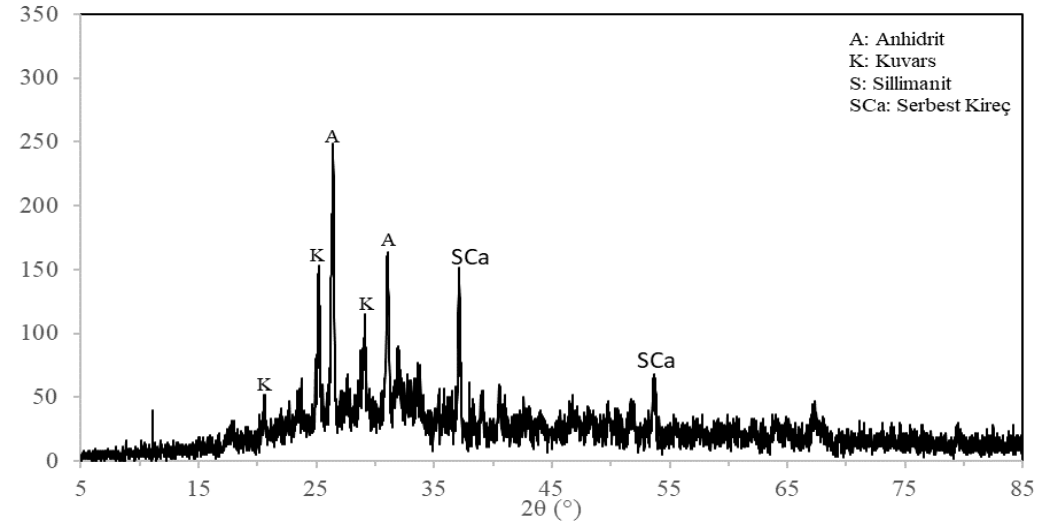
UK3 numunesinde başlıca kalsiyum sülfat, kuvars, mullit ve hematit içerikleri tespit edilmiştir (Şekil 3.13).



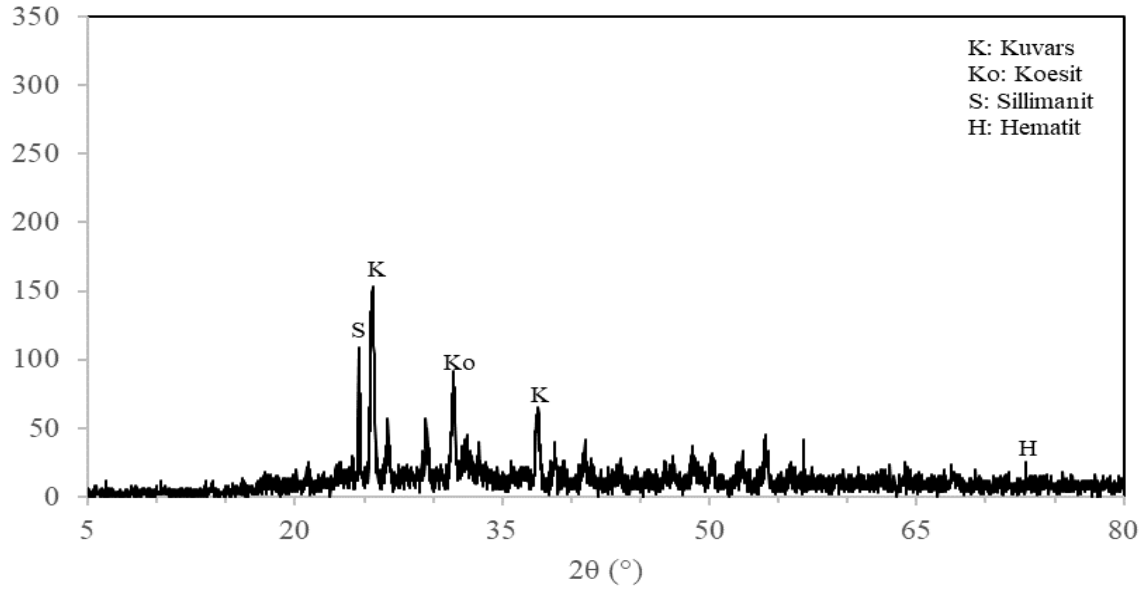
Şekil 3.14. UK4 numunesinin X-Işınları difraktogramı

UK4 numunesinin başlıca anortit, koesit ve hematit tespit edilmiştir (Şekil 3.14).

UK5 numunesinin başlıca anhidrit, sillimanit, kuvars ve serbest kireç içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. UK5 numunesinin X-Işınları difraktogramı



Şekil 3.16. UK6 numunesinin X-Işınları difraktogramı

UK6 numunesinin başlıca anhidrit, sillimanit, kuvars ve hemait içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.16). Tüm küllere ait mineral içeriklerini Çizelge 3. 2'de görülmektedir. Genel olarak bakıldığında numunelerin kuvars, hematit ve anhidrit minerallerini içerdikleri görülmektedir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Uçucu kül numunelerine ait mineral içerikleri

UK1	UK2	UK3	UK4	UK5	UK6
Kuvars, Mullit Hematit	Kuvars Sillimanite Magyetit	Kalsiyum Sülfat, Kuvars Mullit Hematit	Anortit Koezit Hematit	Anhidrit Sillimanit Kuvars Serbest kireç Maghemit	Kuvars Sillimanit Koesit Hemait

Kül Oksit Bileşiklerinin Analiz Sonuçları

Termik santrallere ait uçucu küller numuneleri tablet haline getirilerek kimyasal analizi standartlarına uygun olacak şekilde X-ışınları Floresans (XRF) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler Ç.Ü. Maden Bölümü laboratuvarında ve Maden Teknik Arama (MTA) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3'te görüldüğü üzere uçucu küllerin büyük kısmı SiO_2 ve Al_2O_3'ten oluşmaktadır. Bu, kuvars ve kil içeren minerallerin bulunduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 3.3. Uçucu küllerde bulunan oksit bileşiklerinin analiz sonuçları

Bileşik	UK1	UK2	UK3	UK4	UK5	UK6
Al_2O_3	25,00	19,20	18,00	19,60	16,20	9,90
SiO_2	56,70	58,90	33,40	48,00	32,00	15,00
Fe_2O_3	6,30	9,60	9,10	8,3	5,40	6,80
CaO	1,60	2,70	24,90	15,10	34,50	38,70
SO_3	1,10	0,90	11,30	2,10	5,50	15,00
K_2O	3,80	1,60	0,30	2,20	1,70	0,60
MgO	2,70	4,30	0,80	2,60	2,20	1,90
Na_2O	1,30	0,80	1,10	0,90	0,90	0,40
$P2O_5$	0,10	0,20	0,10	0,20	0,30	0,30
TiO_2	0,90	0,80	0,50	0,70	0,70	0,50
MnO	0,10	0,20	0,10	0,00	0,10	0,10
V_2O_5	0,09	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08
Cr_2O_3	0,03	0,23	-	0,04	0,50	0,05
NiO	0,01	0,46	-	0,02	0,01	0,02
CuO	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04	0,04
ZnO	0,04	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02
Rb_2O	0,05	0,04	-	0,04	0,03	-
SrO	0,09	0,11	0,08	0,13	0,27	0,13
ZrO_2	0,08	0,12	0,04	0,05	0,05	0,03
MnO_3	0,01	0,02	-	-	-	1,70
In_2O_3	-	-	0,89	0,70	1,50	0,09
BaO	0,32	0,21	0,12	0,20	0,10	0,09
Eu_2O_3	0,08	0,10	0,04	0,07	0,05	0,05

Uçucu küllerin sınıflandırılmasında SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 toplam değerleri dikkate alınmaktadır. Ayrıca, CaO değeri de sınıflandırma için önemli bir kriter olarak değerlendirilir. TS EN ve ASTM C16 standartlarına göre çalışmada kullanılan uçucu küllerin sınıflandırmaları Çizelge 3.4'te bulunmaktadır.

Çizelge 3.4. Uçucu kül sınıflandırmaları

Bileşik	UK1	UK2	UK3	UK4	UK5	UK6
TS EN 197-1	V	V	W	W	W	W
ASTM C618	F	F	F	F	C	C

Uçucu küllerin içeriğinde bulunan yüksek CaO değerlerinin, pH seviyelerinde önemli sapmalara neden olabileceği öngörülmektedir. Kimyasal içerikleri incelendiğinde, CaO değeri en yüksek olan uçucu külün UK6 numunesi olduğu görülmektedir. Bunu UK3 ve UK5 numuneleri takip etmektedir. En düşük CaO içeriğine sahip olan küller ise UK1 ve UK2 numuneleridir.

Element Analizi

Kül numunelerinin element analizi, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarları'nda atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kimyasal elementlerin kantitatif değerleri elde edilmiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. Uçucu küllerinin kimyasal analiz sonuçları

	Al (%)	Fe (%)	Zn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Mn (%)	Ni (%)	K (%)	Na (%)	Pt (%)	Ga (%)	Pb (%)
UK1	3,34	2,40	0,21	0,13	0,08	0,06	0,01	2,00	2,51	0,14	0,01	0,02
UK 2	2,73	2,21	0,31	0,01	0,99	0,22	0,23	0,42	1,71	0,09	0,01	0,01
UK 3	2,59	1,54	0,05	0,28	1,80	0,08	-	0,19	1,53	0,11	0,00	0,01
UK 4	2,83	1,82	0,26	0,01	1,94	0,07	0,02	0,58	1,47	0,07	0,01	0,01
UK 5	2,75	0,87	0,17	0,01	1,10	0,10	0,01	0,43	1,76	0,08	0,01	0,01
UK 6	2,34	1,31	0,25	0,08	1,66	0,05	0,01	0,47	1,85	0,11	0,00	0,00

Kızdırma Kaybı

Kızdırma kaybı analizi, Ç.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda, uçucu küllerin içerdiği karbon miktarları belirlenmiştir. UK5 ve UK4 numuneleri en düşük karbon değerlerine sahipken en yüksek karbon değerine sahip olan UK6 numunesidir (Çizelge 3.6).

Organik Kükürt

Ç.Ü. Maden Bölümü Kimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen testler, uçucu küllerin organik kükürt içeriklerinin oldukça düşük olduğunu ortaya koymuştur (Çizelge 3. 6).

Çizelge 3.6. Uçucu küllerin kızdırma kaybı ve organik kükürt değerleri

	Kızdırma Kaybı (%)	Organik Kükürt (%)
UK1	1,09	0,007
UK 2	0,50	0,127
UK 3	2,99	0,008
UK 4	0,18	0,020
UK 5	4,34	0,001
UK 6	5,78	0,002

NTE içerik analizi

NTE analizleri Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı ve Maden Teknik Arama Laboratuvarları'nda ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Metal zenginleştirme biyoliç sürecinde kullanılan bakteriler, asidik ortamda gelişim göstermektedir. Bu nedenle bazik ortam oluşturan CaO bileşiği önem arz etmektedir aksi takdirde asit tüketimi artmaktadır. Bu çalışmada, CaO değerleri düşük olan UK1 ve UK2 numunelerinde NTE içerik analizi gerçekleştirilmiştir.

Literatür taraması sonucu farklı ülkelerde bulunan termik santrallere ait uçucu küllerin NTE değerlerini gösteren bir çizelge oluşturulmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında, NTE içeriğinin ortalama değerlerde olduğu görülmüştür. Bu durumun zenginleştirme yöntemi seçiminde önemli bir faktör olacağı düşünülmektedir (Çizelge 3.7). Karakterizasyon çalışmaları sırasında yapılan analizler sonucunda, en verimli olacağı düşünülen UK1 uçucu kül numunesi ile çalışmaya devam edilmesine karar verilmiştir. UK1 numunesinin deney şartlarına uygun hale getirilmesi için öğütme işlemi yapılmıştır.

Çizelge 3.7. NTE içerik analiz sonuçları ve literatürdeki uçucu kül NTE değerleri (ppm)

NTE	UK1 Türkiye (Bu çalışmada)	UK2 Türkiye (Bu çalışmada)	Hindistan (Sandeep ve ark.; 2023)	ABD (Lin ve ark.; 2017)	Çin (Wang ve ark.; 2019)	Dünya Geneli (Ketris ve Yudovich; 2009)
Ce	53,6	72,2	88,2-218	246	266,4	130
Dy	4	6,3	6,9-12,2	20	20,4	14
Er	2,3	3,5	3,6-5,7	14	12,0	5,5
Eu	1,3	2	1,6-2,8	4	4,1	2,5
Gd	4,7	7,7	7-,12,7	25	22,9	16
Ho	0,9	1,8	1,1-2,0	5	2,9	4
La	29	39	28,9-92,7	115	134,44	69
Lu	0,4	0,5	0,5-0,8	2	1,6	1,2
Nd	24,3	36	29,2-66	113	114,7	67
Pr	3,9	5,5	8-19,9	29	29,8	20
Sc	15,9	25,5	21,8-27,7	83	25,9	23
Sm	5	8	8,9-17,2	24	21,9	13
Tb	0,8	1,1	1,1-2	4	3,37	2,1
Tm	0,4	0,5	0,5-0,8	2	1,6	2
Y	20,4	32	22,8-48,3	132	105,2	51
Yb	2	3,3	3,7-5,4	13	11,0	6,2

NTE'ler atom numaraları dikkate alınarak sınıflandırılmaktadır. Atom numarası 57-71 arasında olan NTE'ler hafif ve ağır olarak iki grupta incelenir. Atom numarası 57-64 arasında yer alan elementler hafif NTE'ler (HNTE), 65-71 arasında yer alan elementler ise ağır NTE'ler (ANTE) olarak adlandırılır (Şahiner ve ark.; 2017; Tanaydın; 2021). Çizelge 3.8'de görüldüğü üzere, ΣHNTE değeri La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu elementlerinin toplamından elde edilmektedir. Ağır NTE'ler ise Gd,

Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y elementlerinin toplamından hesaplanmaktadır (Çizelge 3.9). NTE'lere Y ve Sc elementlerinin eklenmesiyle NTEY değeri elde edilmektedir (Dai ve ark.; 2007; Sandeep ve ark.; 2023).

Çizelge 3.8. UK1 uçucu külü HNTE içeriği (ppm)

Ce	La	Pr	Nd	Sm	Eu	HNTE
53,5	29	3,9	24,3	5	1,3	117

Çizelge 3.9. UK1 uçucu külü ANTE içeriği (ppm)

Dy	Er	Gd	Ho	Tb	Lu	Tm	Y	Yb	ANTE
4	2,3	4,7	0,9	0,8	0,4	0,4	20,4	2	35,9

Uçucu küldeki NTE'lerin farklı kategorilerde sınıflandırılması Çizelge 3.10'da gösterilmektedir. Bulgular, ΣHNTE miktarının UK1 örneğinde ΣANTE miktarından daha fazla olduğunu göstermektedir. Farklı endüstrilerdeki kullanımlarından kaynaklanan taleplere göre üç kategori geliştirilmiştir. Bunların kritik olmayan (La, Pr, Sm ve Gd), kritik (Nd, Eu, Tb, Dy, Y ve Er) ve çok kritik (Ce, Ho, Tm, Yb ve Lu) olanlar olarak belirtmektedir (Seredin; 2010)

Çizelge 3.10. UK1 uçucu külü NTE içeriği (ppm)

	ΣHNTE	ΣANTE	ΣNTE	ΣNTEY	Çok Kritik	Kritik	Kritik Olmayan
UK 1	117	35,9	152,9	168,8	57,2	53,1	42,6

3.2.2. Taguchi Deney Tasarımı

Bu tez çalışmasında yürütülen deneysel çalışmaların uygulanmasında deneysel tasarım metotlarından yararlanılmıştır. Deney tasarımı ve analiz yöntemi olarak Taguchi yöntemi tercih edilmiştir. Yöntem uygulamasında izlenen adımlar sırayla: (a) sabit ve değişken faktörlerin belirlenmesi, (b) her bir değişken faktörün seviyelerinin belirlenmesi, (c) uygun ortogonal matrisin tespit edilmesi, (d) belirlenen faktör ve etkileşimlerin ortogonal matris sütunlarına aktarılması, (e) belirlenen koşullar doğrultusunda deneylerin gerçekleştirilmesi, (f) deney sonuçlarının analiz edilmesi ve optimal seviyelerin tespit edilmesi, ve (g) son olarak doğrulama deneylerinin yapılması şeklinde sıralanabilinir.

Yapılan literatür araştırmaları ve deneysel çalışmalar sonucunda, deney tasarımında kullanılacak parametreler belirlenmiştir. Deney düzeneğinde sabit tutulması planlanan ortam koşulları sırası ile ortam sıcaklığı 30 °C, karıştırma hızı 160 dev/dk ve ortam pH değeri *A. ferrooxidans* bakterisi için 2,5 olarak ayarlanmıştır. Deneyde değişken parametreler ise katı/sıvı oranı, bakteri konsantrasyonu ve tane boyutudur. Bunlara ek olarak her parametre deneyi için 21 gün süresince, 3 günde bir numune alınarak değişkenlerin verime etkisi incelenmiştir (Çizelge 3.11). Deneyler 250 ml'lik cam erlenlerde 100 ml hacimde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.11. Biyoliç zenginleştirilmesinde uygulanan sabit parametreler

No	Parametreler	Birimi	Miktarı
1	Sıcaklık	°C	30
2	Karıştırma Hızı	dev/dk	160
3	pH	-	2,5
4	Liç Süresi	gün	21

Katı oranı, tane boyutu ve bakteri miktarı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Parametrelere ait belirlenen seviyeler Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Biyoliç zenginleştirmesinde uygulanan değişken parametreler

No	Parametreler	Birimi	Seviye		
			1	2	3
1	Katı Oranı	%	1	3	5
2	Tane Boyutu (d_{100})	µm	38	53	75
3	Bakteri Miktarı	%	5	10	15

Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, 3 faktörlü ve her faktör için 3 seviyeli bir deney tasarımı oluşturulmuştur. Bu tasarım, L9 (3^3) ortogonal dizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve Minitab programı yardımıyla oluşturulmuştur. Taguchi metodu, deneylerin ve analizlerin minimum kaynak kullanılarak en verimli şekilde yapılmasını hedeflemektedir. Deney parametreleri Çizelge 3.13'te belirtilmiştir. Her bir deney koşulu, belirlenen kontrol şartları altında gerçekleştirilmiştir. Optimum parametreler belirlendikten sonra, en doğru sonuca ulaşmak için doğrulama deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 3.13. Taguchi yöntemiyle belirlenmiş deney koşulları

No	Katı Oranı (%)	Tane Boyutu (d_{100})	Bakteri Miktarı (%)
1	1	38	5
2	1	53	10
3	1	75	15
4	3	53	5
5	3	75	10
6	3	38	15
7	5	75	5
8	5	38	10
9	5	53	15

3.2.3. Bakteri Temini ve Bakteri Gelişiminin Takibi

Biyoloji bölümünden temin edilen *A. thiooxidans* ve *A. ferrooxidans* bakterileri ile eş zamanlı olarak besiyer ortamı oluşturulmuş ve bakteri gelişimleri takip edilmiştir. Mikroskop altında bakteri gelişimi ve bulanıklık ölçümleri ile bakterilerin gelişimi izlenmiştir. Ancak, süreç içerisinde *A. thiooxidans* bakterisinin gelişiminin istenilen seviyeye ulaşamadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle deneylere *A. ferrooxidans* bakterisi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

A. thiooxidans bakterisi ile yapılan çalışmalar

Biyoloji bölümünden temin edilen *A. thiooxidans* (DMSZ 14887) ve steril hale getirilen uçucu kül numuneleri ile ön çalışmalar yapılmıştır. DSMZ 71 besiyer ortamı uygulanmıştır. Ortam pH'ı sülfürik asit eklentisi ile 2,5 olarak ayarlanmış ve 15 dakika boyunca 121°C sıcaklıkta otoklavda steril edilmiştir. Bakteri sayımı ve bulanıklık ölçümleri için belirli aralıklarla numune alınmıştır. Belirli bir süre sonrasında, çözelti ortamına uçucu kül eklenerek bakterilerin adaptasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Ancak, bakteri stabilizasyonunun sağlanmasının oldukça güç olduğu anlaşılmıştır.

A. ferrooxidans ile yapılan çalışmalar

Acidithiobacillus ferrooxidans (DMSZ 583) bakterileri biyoloji bölümü laboratuvarın temin edilmiştir. Bakterilerin periyodik olarak ekimleri yapılmıştır. Besiyer ortamı için aşağıda belirtilen reçete uygulanmıştır (DSMZ GmbH; 2024).

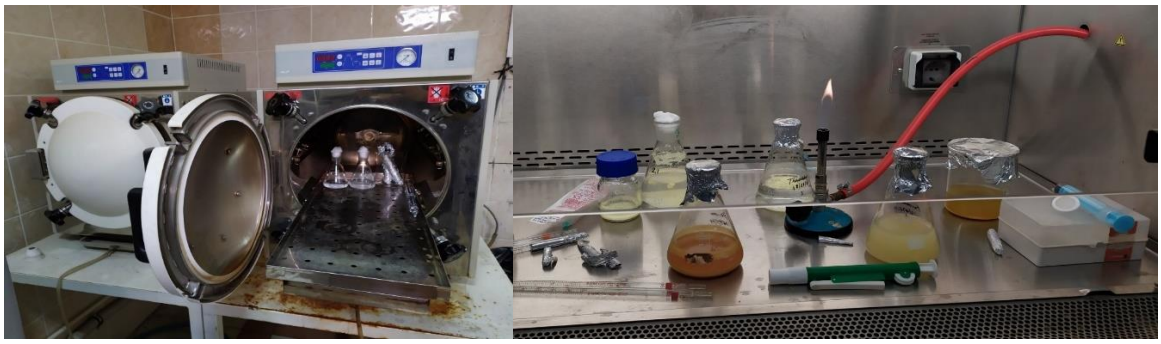
Besiyeri ortamı olarak;

A. ferrooxidans için DSMZ 71 kodlu reçetesi uygulanmaktadır.

- KH_2PO_4 3,00 g
- $MgSO_4$ x 7 H_2O 0,50 g
- $(NH_4)_2SO_4$ 3,00 g
- $CaCl_2$ x 2 H_2O 0,25 g
- Sülfür 10,00 g/l
- Distile su 1000,00 ml

Sülfürik asit kullanılarak pH değeri 2,5'e ayarlanmış ve çözeltinin 121 °C'de 15 dakika boyunca otoklav ile sterilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmalardan elde edilen deneyimler ve gözlemler doğrultusunda biyoliç çalışmalarına geçilmiştir. Bakteri yoğunluğu, bulanıklık ölçümü ile izlenmiştir. Biyoliç süresince her 3 günde bir numune alımı yapılmış olup 21 günlük deney süresi boyunca 7 adet numune alımı gerçekleştirilmiştir. Bir set deneyleri tamamlandıktan sonra ikinci sete geçilmiştir. Biyoliç çözeltisinin pH kontrolü düzenli olarak gerçekleştirilmiş ve her 3 günde bir 5 ml'lik numune alınmıştır. Bu numunenin 3 ml'si ICP-MS analizi için kullanılmış, 2 ml'si ise şahit

numune olarak -4 °C'de saklanmıştır. KSU, ÜSKÜM laboratuvarlarında yapılan deneysel çalışmalara ait görüntüler Şekil 3.17'de sunulmuştur.



Şekil 3.17. Laboratuvar çalışmaları sırasında çekilen görüntüler

3.2.4. Bakteri Miktarı Belirleme Yöntemi ve Ölçümleri

Bulanıklık yöntemi kullanılarak bakteri sayısına ulaşılmıştır. Öncelikle Spektrofotometre cihazı ile 600 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır. Elde edilen bulanıklık ölçümü ile McFarland tablosuna göre bakteri sayısı hesaplanmıştır (Çizelge 3.14).

Çizelge 3.14. McFarland Nephelometer standardı (Delta ve ark.; 2020)

McFarland standardı	0,5	1	2	3	4
1% baryum klorür (ml)	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4
1% sülfürik asit (ml)	9,95	9,9	9,8	9,7	9,6
Yaklaşık hücre yoğunluğu (10^8 mikroorganizma/ml)	1,5	9,0	6,0	9,0	12,0
% geçirgenlik %	74,3	55,6	35,6	26,4	21,5
Absorbans	0,08 ile 0,1	0,257	0,451	0,582	0,669

Bakteri yoğunluğunun tespiti için gerekli olan ölçümler her set öncesinde yapılmıştır. Bakteri yoğunluğu beklenilen değerleri ulaşması durumunda setlere başlanmıştır. Bulanıklık testleri için Hach Lange DR5000 UV spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.18). McFarkand Nephelometre Standartından yararlanılarak ekim yapılacak bakterinin yeterli yoğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. İlk sette kullanılan bakterinin bulanıklığı spektrofotometre cihazı ile 0,089 olarak tespit edilmiştir. Standarda göre, 0,08 ile 0,1 arasındaki absorbans değerleri $1,5x10^8$ (mikroorganizma/ml) yaklaşık hücre yoğunluğuna denk gelmektedir.

İkinci sette ise bakteri bulanıklığı 0,1 olarak ölçülmüştür. Aynı hücre yoğunluğuna sahip olduğu için seyreltme yapılmadan deney ortamına aktarılmıştır

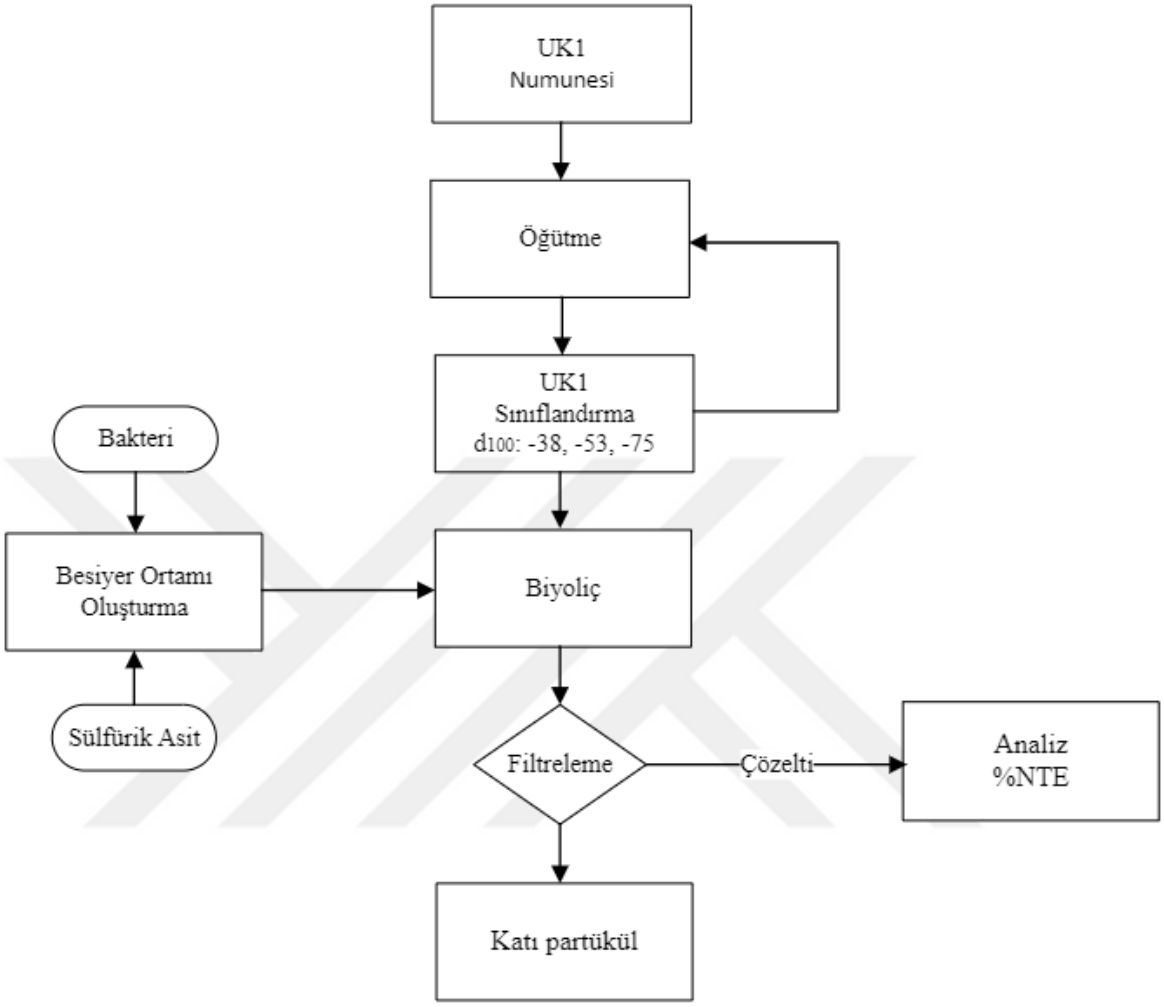
Şekil 3.18. Hach Lange DR5000 UV spektrofotometre cihazı görüntüsü

3.2.5. Biyoliç Yöntemi Kullanarak NTE Zenginleştirme Uygulanması

Karakterizasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda biyoliç zenginleştirme yönteminin UK1 kodlu kül numunesi için uygulanmasına karar verilmiştir. Numunenin Taguchi parametrelerinde belirlenen tane boyutlarına indirilmesi amacıyla numuneye öğütme işlemi uygulanmıştır. Uçucu külün tane boyutları, d_{100} = 38µm, 53µm ve 75 µm olacak şekilde ayarlanmış; bu işlemler kuru öğütme ve yaş eleme yöntemleriyle yapılmıştır. Deney çalışmaları için üç farklı fraksiyonda numune hazırlanmıştır (Şekil 3.19).

Şekil 3.19. Öğütme sonrası yaş eleme esnasında alınan görüntü

Biyoliç deneysel çalışmalarına ait oluşturulmuş akım şeması Şekil 3.20'de görülmektedir. Bu aşamada hazırlanmış olan UK1 numunesinin sınıflandırılması ile başmaktadır.



Şekil 3.20. Biyoliç deneysel çalışmalarına ait akım şeması

Biyoliç çalışmalarına başlamadan önce, deney sırasında kullanılan tüm malzemeler ve uçucu kül numuneleri steril edilmiştir. Uçucu küller, cam tüplerde deney parametrelerine uygun miktarlarda tartılarak sterilizasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.21). Aynı sterilizasyon işlemi besiyerinde kullanılan kükürt için de uygulanmıştır (Şekil 3.22).

Şekil 3.21. Numune ve ekipmanların sterilizasyon öncesi hazırlıklar

Şekil 3.22. Velp marka Are model manyetik karıştırma cihazı

Bakteri üretiminde ve biyoliç işlemlerinde, iki adet orbital çalkalamalı kullanılmıştır (Şekil 3.23). Biosan Environmetal Shaker Incubator ES-20 model çalkalayıcı bakteri üretiminde ve Daiki Marka KBLee-1001 model çalkalayıcı ise biyoliç zenginleştirme uygulanmasında kullanılmıştır.

Şekil 3.23. Orbital çalkalamalı inkübatör görüntüleri

İlk yapılan deney süreçleri optimum besiyer ortamının oluşturulması bakteri seçimine karar verilmesi ve besiyer ortamının reçetesinin oluşturulması üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen deneyimler, gözlem ve ölçümler sonucunda, uygun bir besiyer ortamının oluşturulması amaçlanmıştır. Yapılan ön çalışmalarda, ortam hacmi 500 ml olarak belirlenmiş ve besiyer ortamı 400 ml olarak hazırlanmıştır. Fakat süreç içinde bakterilerin yaşam süresinin azaldığı tespit edilmiştir. Ortam pH değerinde bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Oluşturulan besiyer ortamının oksijen miktarının yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, besiyer ortamının bakteri gelişimi için yetersiz olduğu ve bakteriden verim elde edilemediği sonucuna varılmıştır. Deney sürecine son verilmeyip numune alımı 21 gün boyunca devam edilmiştir. Yeni yapılması planlanan ortam için besiyer ortam miktarının azaltılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, kullanılan şişeler yerine erlenmeyer kullanılmasına karar verilmiştir (Şekil 3.24).

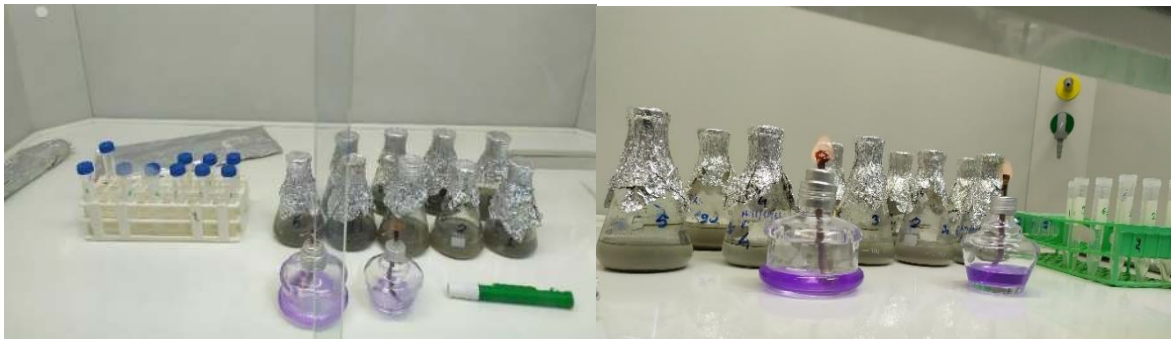
Şekil 3.24. Ön deneysel çalışma görüntüleri

Yapılan ön çalışmalar sonrasında elde edilen veriler doğrultusunda, besiyer ortamının şişeler yerine 250 ml'lik erlenlerde oluşturulmasına karar verilmiştir. Besiyer ortamının hacmi 100 ml olarak belirlenmiştir. Bakterilerin yeni ortamda takibi yapılmış ve bakteri yoğunluğunun biyoliç işlemine uygun olduğu tespit edilmiştir. Çalışmaların bu aşaması, Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda devam ettirilmiştir. Uygulamanın yapılacağı ortam uygun hale getirilmiş ve sterilizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma öncesi ve sonrasında UV cihazı kullanılarak ortamın düzenli olarak steril tutulması sağlanmıştır (Şekil 3.25).

Şekil 3.25. Çalışma ortamı (PAU Çevre Mühendisliği)

Yeni oluşturulan deney şartlarında daha önce uygulandığı şekilde deney sırasında kullanılacak tüm malzemeler ve uçucu kül numuneleri steril edilmiştir. 250 ml'lik erlenlerde 100 ml besi ortamında biyoliç işlemi yapılmıştır (Şekil 3.26). Bakteri olarak *A. ferrooxidans* kullanılmıştır. Planlandığı gibi 3'er gün arayla 7 adet numune alımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.27). Numune alımına 21 gün boyunca devam edilmiştir.

Şekil 3.26. Steril edilmiş besiyer ortamı ve deney seti ilk aşamasında çekilen görüntüler



Şekil 3.27. Numune alma sırasında çekilen görüntüler

Çözeltiden alınan numunelere içeresinde olabilecek partiküllerin ayrışması için Hettich zentrifugen-Universal 320 marka santrifüj kullanılmıştır. 10 dk süreyle 9000 devir/dk. hızda uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sırasında, numunede eser miktarda bulunan partiküller dibe çökmüştür. Üst su filtrelendikten sonra numune alımı tamamlanmıştır (Şekil 3.28).

Şekil 3.28. Santrifüj uygulaması esnasında çekilen görüntü

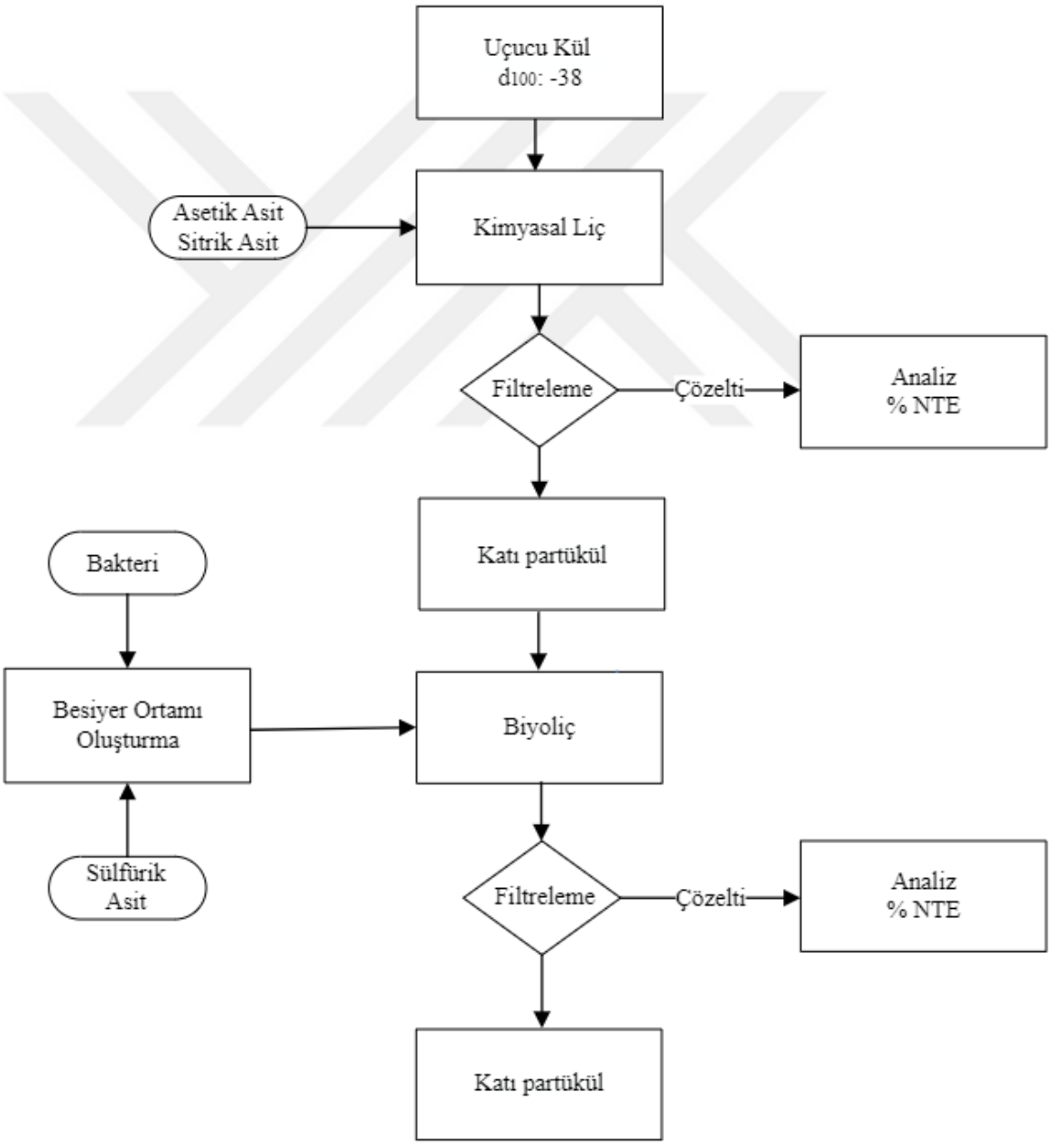
İlk üç gün pH değerlerinde CaO içeriğinden dolayı artışlar tespit edilmiştir. Üç gün boyunca pH takip edilerek asit ilavesi ile 2,5'nin altında kalması sağlanmıştır. Üçüncü günden sonra pH değerlerinin azalarak devam ettiği tespit edilmiştir. Bu durum bakterilerin gelişimi için gerekli ortamın sağlandığı ve yaşamsal faaliyetlerini sürdürdüklerini göstermektedir. Deney sırasında alınan numunelerin NTE değerlenin ICP-MS cihazı ile okunması sağlanmıştır (Şekil 3.29).

Şekil 3.29. Biyoliç deneyleri sonrasında alınan numuneler

Taguchi deney tasarımı ile yürütülen deneylerde elde edilen pH verileri, deney tasarımının doğruluğunu değerlendirmek amacıyla analiz edilmiştir. Bu kapsamda, varyans analizi (ANOVA) ve regresyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemleri Kullanarak NTE Zenginleştirme Uygulanması

Biyoliç zenginleştirme yöntemi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, uçucu külden NTE zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Element bazında verimli sonuçlar elde edilmiştir. Zenginleştirme veriminin daha üst seviyelere çıkarılması amacıyla kimyasal ve biyoliç yöntemlerinin bir arada kullanılması hedeflenmiştir (Şekil 3.30). Elde edilen en yüksek NTE verimini sağlayan deney setine uygulaması yapılmıştır. Böylelikle ön zenginleştirme işlemi (kimyasal liç) sonrasında katı fazda kalan NTE'lerin biyoliç yöntemi ile zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda kimyasal liç ile biyoliç zenginleştirme yöntemlerinin karşılaştırılması da mümkün olmuştur.



Şekil 3.30. Kimyasal liç ve biyoliç deneysel çalışmalarına ait akım şeması

Kimyasal liç işleminde, asetik asit (CH_3COOH) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$) olmak üzere iki farklı çözücü tercih edilmiştir. Her iki çözücüde organik asit olup karboksil gurubunda (–COOH) yer almaktadır. Asetik asit, etanoik asit olarak da adlandırılır. Sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir ve bu yüzden halk arasında sirke asidi olarak tabir edilmektedir. Keskin kokulu ve ekşi tatlı zayıf bir asittir. Gıda koruma, sentetik elyaf ve plastik üretiminde çözücü olarak ve ilaç üretiminde kullanılır (Flick; 1998). Antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip sentetik bir asittir. Renksiz bir sıvı veya kristal şeklinde bir katıdır. Normalitesine göre pH değeri 2,5 ile 3,5 arasında değişiklik gösterir (Vikipedi; 2024b).

Sitrik asit, halk arasında limon tuzu da bilinmektedir. Renksiz, kristal yapılı organik bir bileşiktir. Çoğu bitkide ve birçok hayvanın vücut sıvısında bulunur. Yağların, proteinlerin ve karbonhidratların oksidasyonla karbondioksit ve suya dönüştüğü fizyolojik süreçlere katılır. pH değeri yaklaşık 3,5'tir. (Vikipedi; 2024c). Koruyucu, tatlandırıcı ve temizlik ürünlerinde şelatlama özelliği nedeniyle geniş çapta kullanılır (Krebs; 1970). Bu asitlerin tercih edilme nedenleri doğal kaynaklı olmaları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve görece düşük toksisiteleridir. Sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asit (HCl) gibi daha güçlü asitlere kıyasla, asetik ve sitrik asitler çevreye daha az zarar verir. Daha kolay parçalanır ve daha az korozif etkilere sahiptirler, bu da onları endüstriyel kullanım ve bertaraf için daha güvenli hale getirir (Brandl ve ark.; 2001).

Uçucu külden NTE zenginleştirilmesi, son yıllarda artan çevresel kaygılar nedeniyle önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Binnemans ve ark.; 2013; Xie ve ark.; 2014). Asetik asit ile sitrik asit bu amaçla kullanılabilecek organik asitler arasındadır. Sitrik asit, özellikle metal iyonları ile güçlü kompleksler oluşturması nedeniyle, NTE'lerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu asidin uçucu külde bulunan metal iyonlarını etkili bir şekilde çözerek zenginleştirme sürecine katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Asetik asit ise daha zayıf bir kompleks oluşturucu olmasına rağmen, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve düşük toksisitesi nedeniyle çevre dostu bir seçenek olarak değerlendirilebilir (Binnemans ve ark.; 2013). Bu, özellikle büyük ölçekli uygulamalarda çevresel ayak izini azaltır ve daha sürdürülebilir bir çözüm sunar (Brandl ve ark.; 2001). Diğer organik asitlerin kullanımı da araştırılmaktadır. Örneğin, glikolik asit ve laktik asit gibi organik asitler de NTE'lerin uçucu külden zenginleştirilmesinde potansiyel olarak etkili olduğu gösterilmiştir (Xie ve ark.; 2014).

Araştırmalar sonucunda, uçucu külden NTE zenginleştirme uygulamasında çözücü olarak asetik ve sitrik asit kullanılmıştır. Asit molariteleri 0,5, 1 ve 2 M olarak belirlenmiştir. Kimyasal liç uygulamasına ait deney şartları Çizelge 3.15'te görülmektedir.

Çizelge 3.15. Kimyasal liç uygulaması parametreleri

Deney No	Çözelti	Katı oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Asit (M)
1		1	38	0,5
2	Asetik asit	1	38	1
3		1	38	2
4		1	38	0,5
5	Sitrik asit	1	38	1
6		1	38	2
7	H_2SO_4	1	38	-
Süre: 2 saat, pH: <2,5 sıcaklık: 30 °C, karıştırma hızı: 160 dev/dk, çözelti hacmi: 200ml				

Kimyasal ve biyoliç yöntemlerinin bir arada kullanıldığı, deneyler sırasında alınan numunelerin ICP-MS cihazı ile NTE içeriklerinin tespit edilmesi sağlanmıştır (Şekil 3.31).

Şekil 3.31. Kimyasal +Biyoliç deney çalışmaları sonrası alınan numunelerin görüntüsü

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Yapılan doktora tezi çalışmasında, altı farklı termik santral külü içerisindeki NTE'lerin zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle biyoliç yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra, kimyasal liç ve biyoliç yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla zenginleştirme veriminin artırılması amaçlanmıştır. Çözeltiye alınan NTE'lerin ekstraksiyon yöntemi ile kazanımı hakkında literatür araştırılması yapılmıştır.

4.1. Biyoliç Yöntemi Kullanarak NTE Zenginleştirme Deney Sonuçları

Zenginleştirme yönteminin uygulanmasında *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterisi kullanılmıştır. Bakteri yoğunluğu belirli aşamaya geldikten sonra biyoliç ortamına eklenmiştir. Bu yoğunluğun 12. günde pik yaptığı tespit edilmiştir.

4.1.1. *Acidithiobacillus Ferrooxidans* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

Belirlenen deney parametrelerine uygun olarak hazırlanan numunelerle gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları öncelikle pH kontrolü ile takip edilmiştir. Minitab programı kullanılarak istatiksel analizler yapılmış ardından ICP-MS ile sonuçlar elde edilmiştir. 1. Deney setleri ve her üç günde bir alınan numunelerin pH değerleri Çizelge 4.1'de görülmektedir. Kontrollerde, ilk üç gün boyunca pH değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum, kül içerisindeki CaO içeriğinin pH değerini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bakteri ortamının sağlanabilmesi için pH değerlerinin rutin kontrollerle 2,5'in altında tutulması sağlanmıştır.

İlk üç günden sonra pH değerinin artışı önemli ölçüde azalmıştır. Süreç ilerledikçe bakterilerin etkisiyle pH değerlerinin 1'in altına kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, bakterilerin canlılığını koruyarak popülasyonunu artırdığını ve ortam pH'ını verimli şekilde düşürdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.1. Deney parametreleri ve deney setlerinin pH ölçüm değerleri

No	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	3. gün	6. gün	9. gün	12. gün	15. gün	18 gün	21. gün
1	1	38	5	3,06	2,16	1,61	1,33	1,13	0,99	0,95
2	1	53	10	2,38	1,85	1,3	1,09	0,99	0,87	0,85
3	1	75	15	2,16	1,8	1,41	1,18	1,05	0,95	0,9
4	3	38	10	4,86	2,49	1,81	1,37	1,19	1,01	0,98
5	3	53	15	2,83	2,11	1,6	1,28	1,14	0,95	0,91
6	3	75	5	5,36	3,19	2,1	1,58	1,4	1,18	1,12
7	5	38	15	4,82	2,95	2,08	1,64	1,37	1,22	1,12
8	5	53	5	5,83	4,76	3,05	2,11	1,69	1,37	1,21
9	5	75	10	5,38	3,18	2,02	1,62	1,36	1,21	1,16

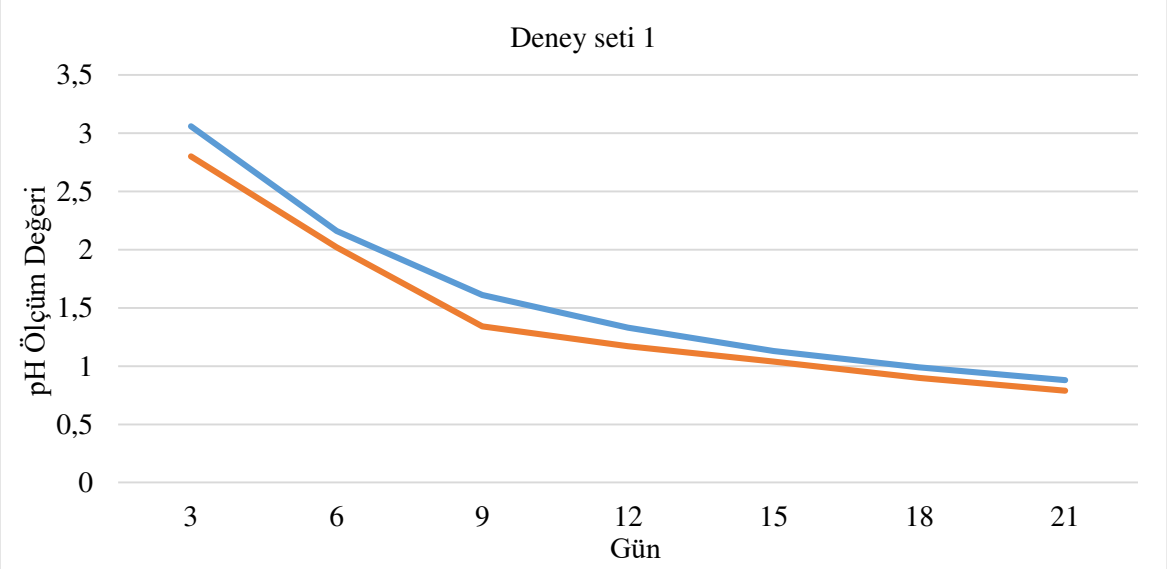
İlk deney çalışmaları sonrasında doğrulama deneyi gerçekleştirilmiştir. 2. Deney setlerinde ilk setlerde olduğu gibi pH ölçüm değerleri takip edilerek kontrol edilmiştir. Yapılan 2 deneylerde ölçülen pH değerlerinde birbirini doğrulayan sonuçlar gözlenmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Deney parametreleri ve 2. deney setlerin pH ölçüm değerleri

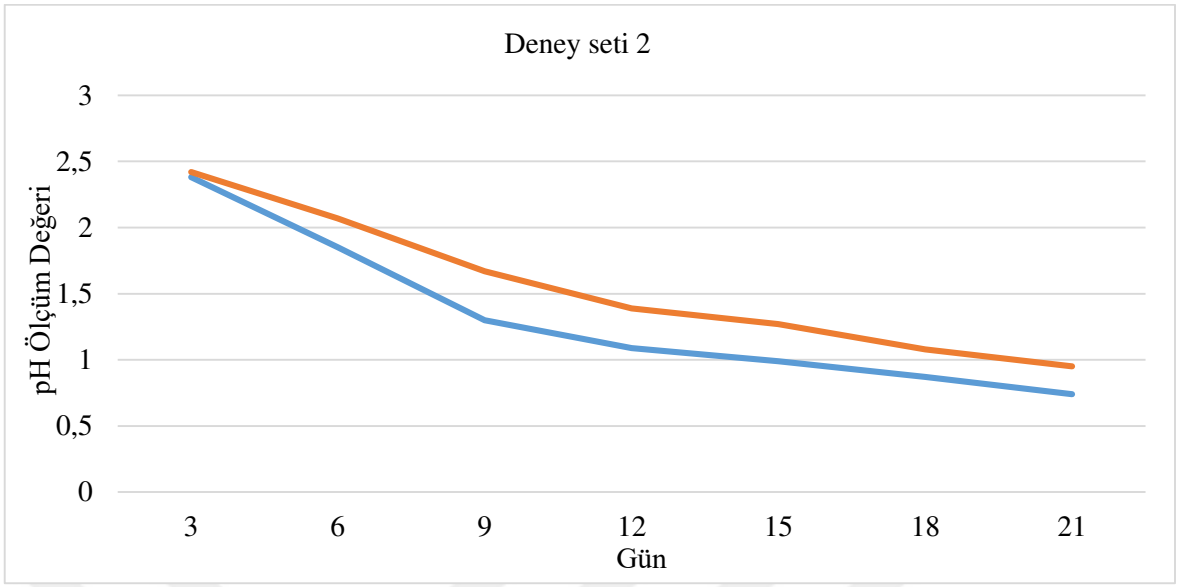
No	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	3. gün	6. gün	9. gün	12. gün	15. gün	18 gün	21. gün
1	1	38	5	2,8	2,02	1,34	1,17	1,04	0,9	0,79
2	1	53	10	2,42	2,07	1,67	1,39	1,27	1,08	0,95
3	1	75	15	2,23	1,6	1,27	1,12	1,07	0,92	0,73
4	3	38	10	3,38	2,22	1,59	1,35	1,2	1,02	0,87
5	3	53	15	2,94	2,2	1,62	1,39	1,22	1,08	0,94
6	3	75	5	4,07	2,7	1,87	1,57	1,33	1,13	0,96
7	5	38	15	4,16	2,8	2,12	1,83	1,6	1,36	1,18
8	5	53	5	5,32	3,68	2,3	2,07	1,77	1,49	1,26
9	5	75	10	4,3	2,38	1,74	1,43	1,25	1,09	0,92

Deneyler ile elde edilen pH değerlerinin gün bazında değişimi gözlemlenmiştir. İki tekrarlı deneyde ölçülen pH değerlerinin grafiksel karşılaştırmaları, her deney seti için ayrı ayrı yapılmıştır (Şekil 4.1). Değişken parametrelerden olan uçucu küllerin tane boyutunun pH değerinin düşmesinde önemli bir değişken olduğu gözlenmiştir.

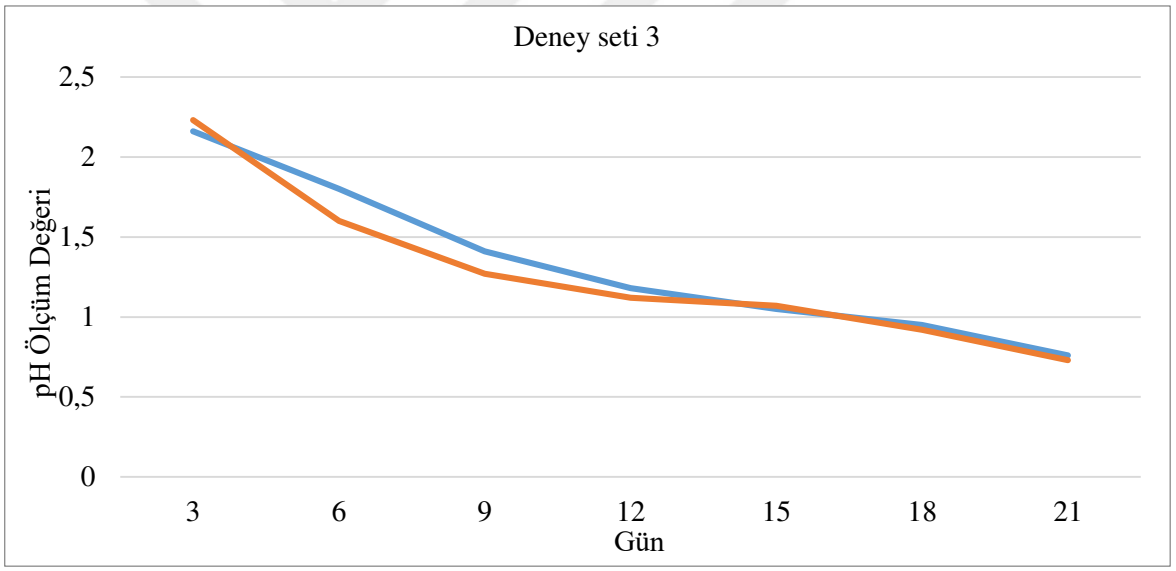
(a)



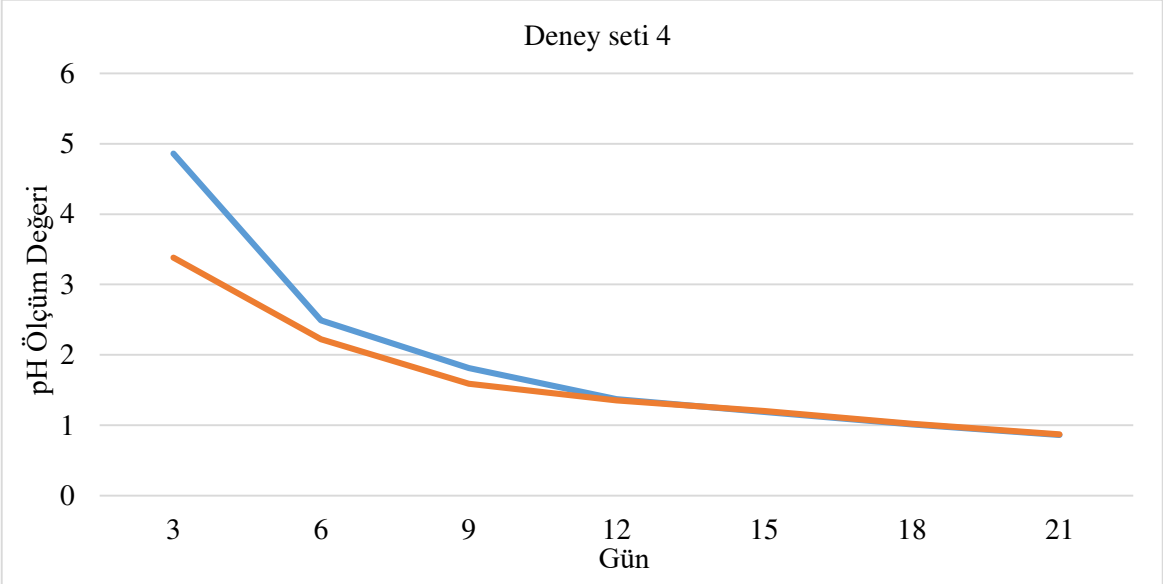
(b)


Deney seti 2
pH Ölçüm Değeri
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

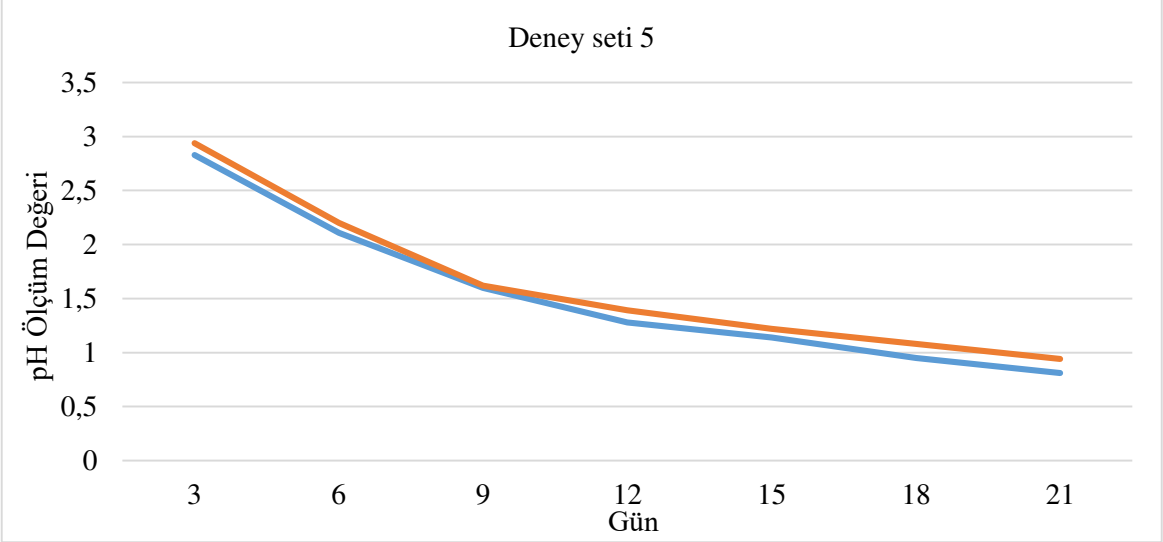
(c)


Deney seti 3
pH Ölçüm Değeri
2,5
2
1,5
1
0,5
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

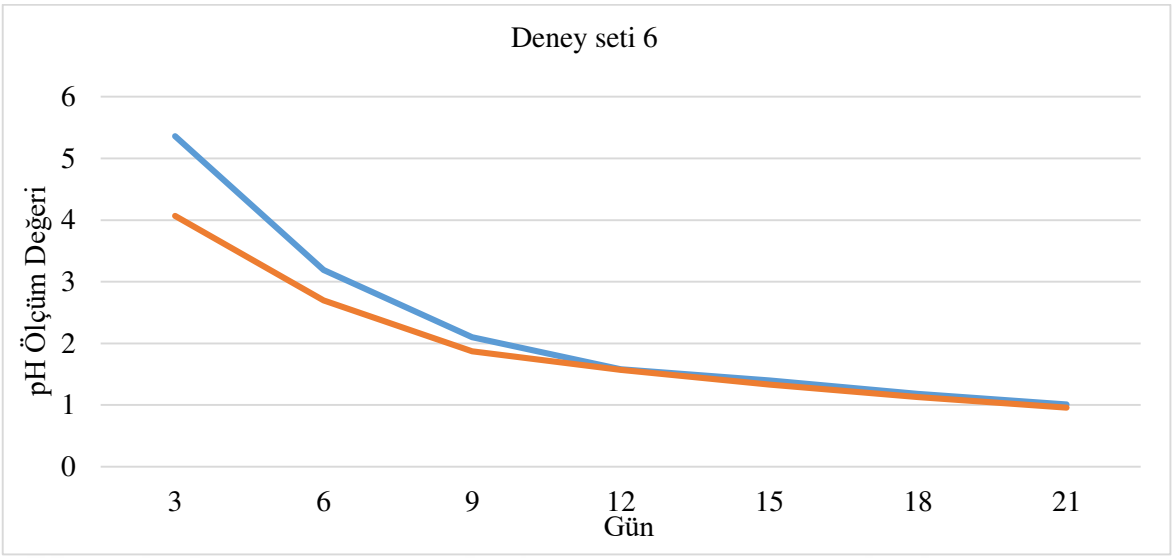
(d)


Deney seti 4
pH Ölçüm Değeri
6
5
4
3
2
1
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

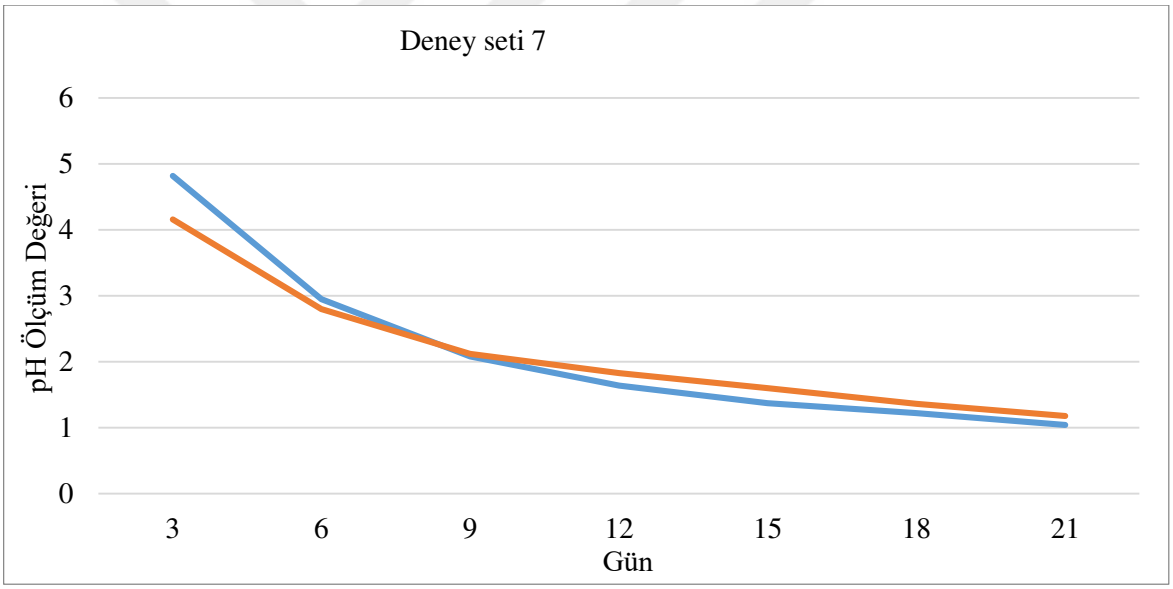
(e)


Deney seti 5
pH Ölçüm Değeri
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

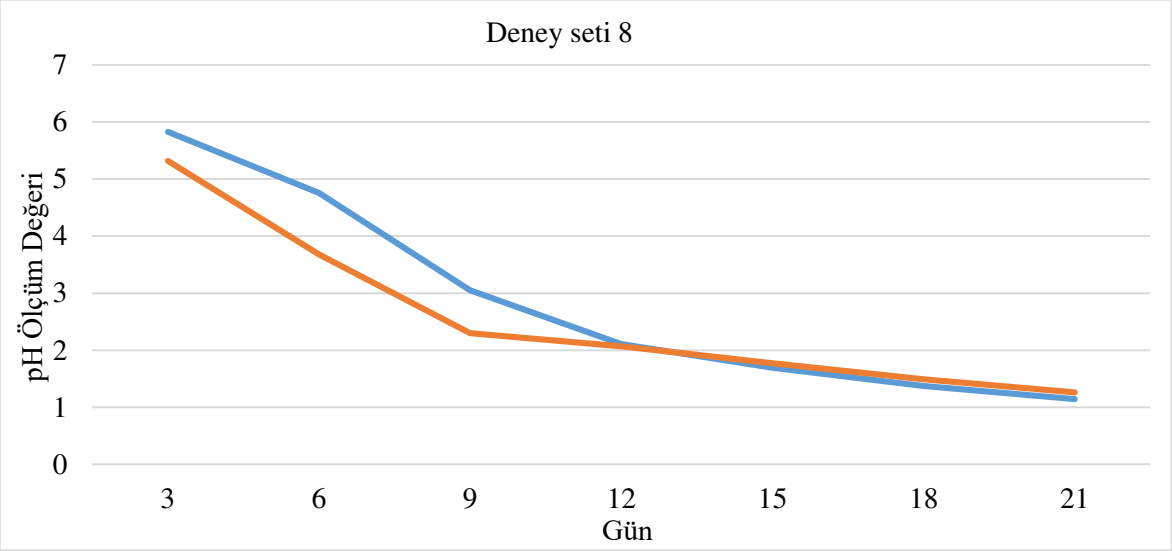
(f)


Deney seti 6
pH Ölçüm Değeri
6
5
4
3
2
1
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

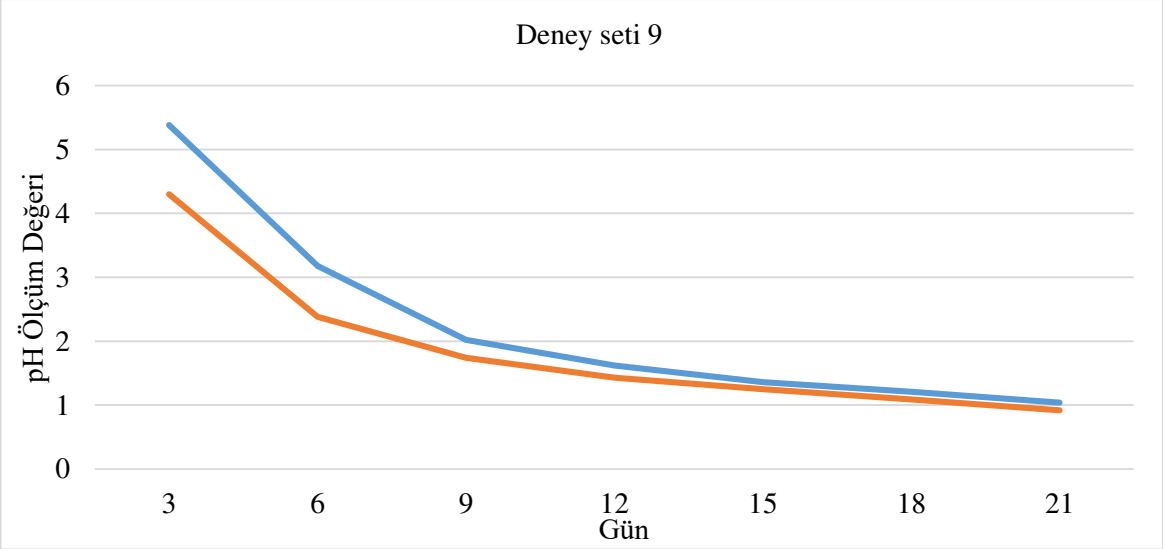
(g)


Deney seti 7
pH Ölçüm Değeri
6
5
4
3
2
1
0
3
6
9
12
15
18
21
Gün

(h)

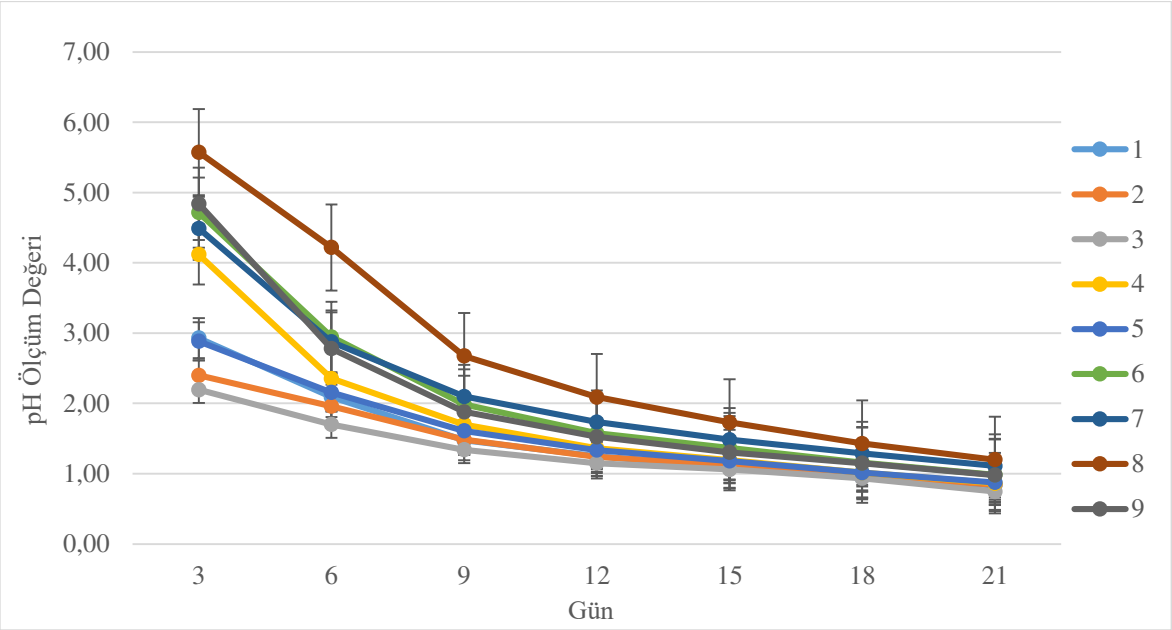


(ı)



Şekil 4.1. 1. ve 2. deneylerde 3 gün ara ile alınan numunelerin pH değerlerinin karşılaştırması

İki tekrara ait deney sonuçlarının ortalamaları hesaplanmış ve deney setleri arasındaki farklılıkları tespit etmek için tek bir grafikte gösterilmiştir (Şekil 4. 2).



Şekil 4.2. Deneylerin 3 gün ara ile alınan numunelerin pH ölçüm değerlerinin karşılaştırması

Deney seti 1: 3. gün sonunda pH'ın yaklaşık 3,5 seviyesine düştüğü gözlemlenmiştir. Bu deney setinde, tüm değişkenler en düşük seviyede tutulmuştur. 6. gün pH değeri 2'ye düşmüş ve 9. gün pH 1,5 seviyesine ulaşmıştır. 21. gün sonunda pH değeri 1 civarına kadar inmiştir. Deney seti 2: 3. gün sonunda pH'ın yaklaşık 3,5 seviyesine düştüğü tespit edilmiştir. Bu deney setinde kül miktarı en düşük seviyede iken, tane boyutu ve bakteri miktarı deney seti 1'e göre daha fazladır. pH, 6. günde 2 seviyesine, 9. günde 1,5 seviyesine ve 21. günde 1 seviyesine kadar inmiştir. Deney seti 3: Tane boyutu ve mikroorganizma miktarının en üst seviyede olduğu bu sette, 3. gün sonunda pH değeri yaklaşık 3 seviyesine düşmüştür. pH, 6. günde 2, 9. günde 1,5 değerine inmiş ve 21. gün sonunda pH 1 seviyesine kadar düşmüştür.

Deney seti 4: 24 saat sonrasında pH değerinin 4'ün üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun başlıca sebebi, uçucu kül miktarının ilk üç deney setinden yüksek olmasıdır. 3. gün pH 4,5 seviyesindeyken, 6. gün pH 2,5'e düşmüş ve 9. gün sonunda pH 1,5 seviyesine inmiştir. 21. gün sonunda ise pH 1 civarına kadar inmiştir. Deney seti 5: Kül miktarı bir önceki deney seti ile aynı olmasına rağmen bakteri miktarı %50 daha fazladır. Bu nedenle 3. gün sonunda pH'ın 3,5 seviyelerine düştüğü görülmüştür. 6. gün pH 2,5 seviyesine inmiş, 9. günde pH 1,5 değerine ulaşmış ve 21. gün sonunda pH 1 civarına kadar inmiştir. Deney seti 6: 3. gün pH değeri 4,5 civarındadır. pH, 6. gün 3, 9. gün 2 ve 21. gün sonunda pH 1,5 seviyesine inmiştir. Bu durum, tane boyutunun büyük olması ve bakteri miktarının en düşük seviyede olmasıyla ilişkili olabilir.

Deney seti 7: Kullanılan külün tane boyutu en küçük, kül ve bakteri miktarı ise en fazladır. 3. gün sonunda pH değeri yaklaşık olarak 4 seviyesine düşmüştür. 6. gün pH 3'e, 9. gün 2'ye ve 21. gün pH değeri 1 civarına kadar inmiştir. Deney seti 8: 3. gün sonunda pH değeri 4,5 seviyesindedir. Bu durum, deney setinde bakteri miktarının az olması ve kül miktarının en fazla seviyede olmasıyla

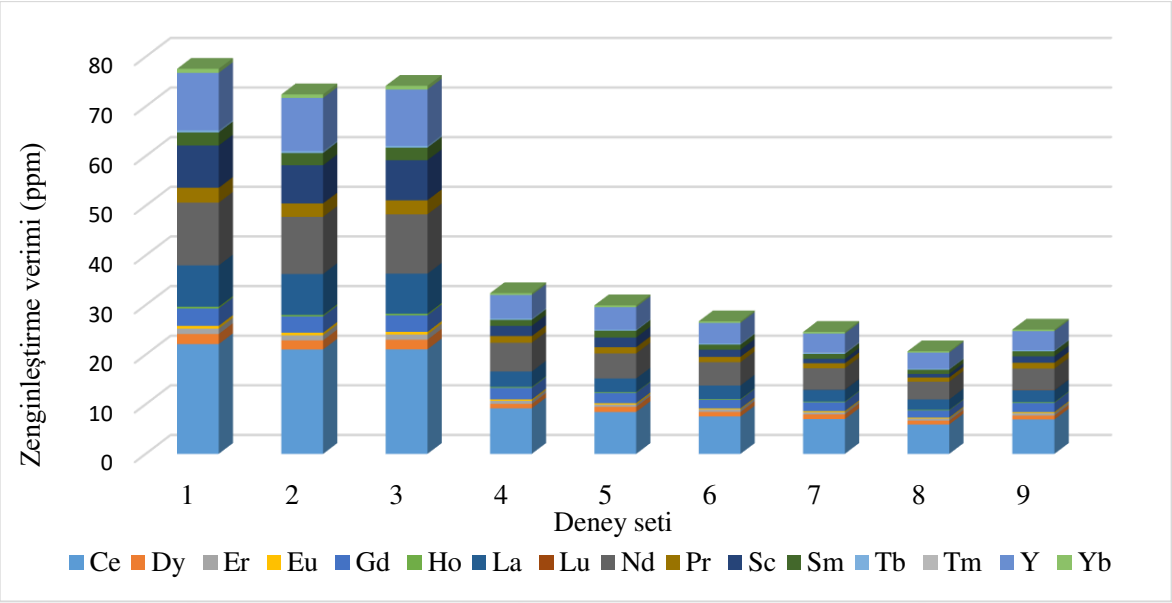
ilişkilendirilmiştir. pH, 6. gün 3 seviyesine, 9. gün 2,5 seviyesine düşmüş ve 21. gün sonunda pH 1,5 seviyesine inmiştir. Deney seti 9: 3. gün sonunda pH değeri yaklaşık 5,5 seviyesindedir. Bir önceki deney setiyle karşılaştırıldığında, bakteri miktarının iki katı olduğu ve kül tane boyutunun daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. pH, 6. gün 3 seviyesine, 9. gün 2'ye ve 21. gün pH değeri 1,5 seviyesine inmiştir.

Sonuçlar dikkate alınarak yapılan ön değerlendirme, pH değerlerinin genel olarak azaldığı görülmüştür. Bu durum, bakterilerin ortamda canlılığını sürdürdüğünü ve ortama uyum sağladığını göstermektedir. Bunun yanı sıra pH değerleri kullanılarak MiniTab programında yapılan ön analizlerde, deneysel çalışmaların ve belirlenen deney setlerinin güvenilir sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu çıkarımlar doğrultusunda, deney sırasında alınan numunelerin ICP-MS cihazı ile analiz edilmesine geçilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. 12. gün sonunda NTE Zenginleştirme Verimleri (%)

Deney No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣNTE Verimi
1	37,9	46,4	42,9	39,9	68,1	35,8	26,3	0,0	47,7	70,3	49,2	48,1	45,7	0,0	52,1	36,9	42,1
2	36,1	42,4	40,1	37,6	63,6	32,2	26,1	0,0	43,5	63,8	44,4	45,2	42,2	0,0	48,2	32,5	39,4
3	36,1	44,4	41,7	37,9	64,9	33,9	25,5	0,0	45,2	66,4	46,7	46,1	44,0	0,0	50,9	34,5	40,3
4	15,7	20,5	24,3	20,5	45,3	19,2	9,8	0,0	21,9	31,5	11,8	22,2	32,2	0,0	21,3	16,4	17,6
5	14,5	23,7	18,3	19,7	40,4	16,5	8,7	0,0	19,1	29,6	11,3	24,9	25,1	0,0	20,3	16,8	16,2
6	12,9	21,0	20,2	13,9	33,9	16,0	8,6	0,0	17,7	25,3	8,3	19,0	24,4	0,0	18,7	14,7	14,5
7	12,0	21,5	16,3	15,9	34,8	15,0	7,6	12,0	16,0	23,8	5,1	18,3	23,6	11,5	17,3	14,5	13,3
8	10,2	17,2	16,5	14,5	27,8	13,7	6,6	0,0	13,5	19,9	4,1	15,7	20,5	0,0	14,7	11,6	11,2
9	11,9	17,8	19,3	14,7	36,1	16,9	7,5	11,7	16,3	28,0	7,4	18,7	25,7	0,0	17,2	14,5	13,6

12. günün pH değerlerinin düşüş olduğu tespit edilmiş; aynı durum NTE'lerin analiz verilerinde de gözlemlenmiştir. Bu sebeple sadece on ikinci güne ait veriler detaylıca incelenmiştir (Çizelge 4.3). En iyi sonuçlar ilk üç deney setine ait verilerdir. Bu veriler arasında en yüksek zenginleştirme verimine sahip elementlerin Pr ve Gd olduğu (%60 ve üzeri) belirlenmiştir. Y, Sc, Sm, Nd, Dy, Tb ve Er elementlerinin zenginleştirme veriminin ise %40'nın üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer elementlerde %40'nin altında bir zenginleştirme gerçekleşmiştir. %30'un üzerinde zenginleştirme ise Eu, Ce, Yb ve Ho elementlerinde gözlemlenmiştir. Lu ve Tm elementlerinde ise zenginleştirme eser miktarda veya hiç olmamıştır (Şekil 4.3).

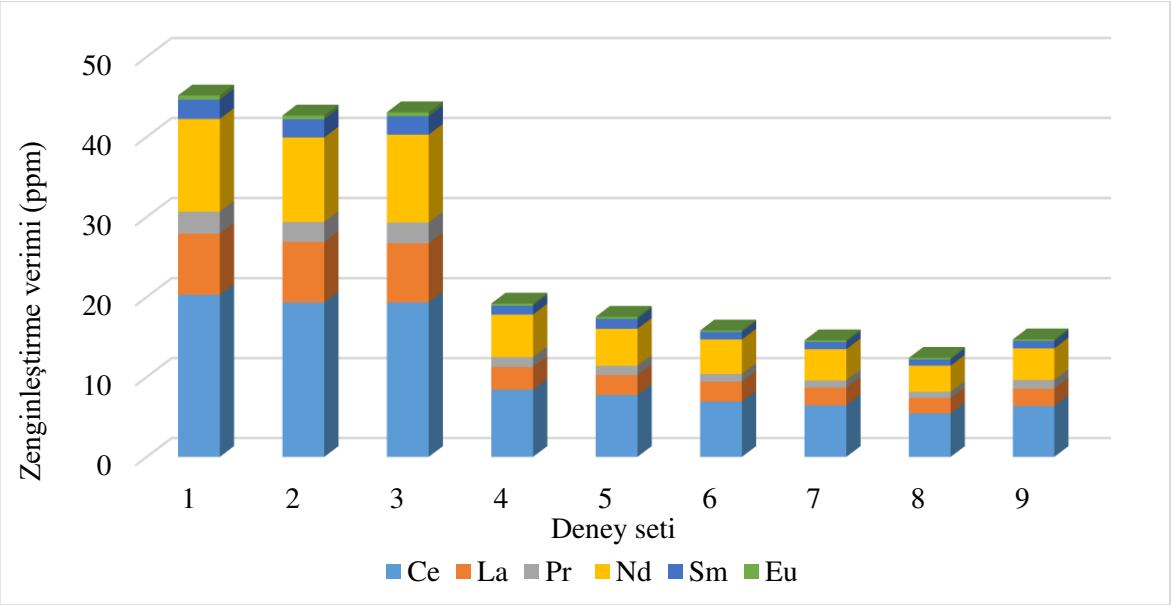


Şekil 4.3. Uçucu kül deney setlerine göre NTE kazanımları

NTE'lerin gruplandırması yapılarak zenginleştirme verimleri incelenmiştir. Bu kapsamda, NTE'ler afif ve ağır NTE'nin olarak iki gruba ayrılmıştır. HNTE'lerin (La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu) verimleri incelendiğinde, en iyi sonuçların dört elementte (Pr, Nd, Sm ve Er) %40'ın üzerinde olduğu görülmektedir (Çizelge 4. 4). Diğer iki elementte ise %30'un üzerinde bir zenginleştirme verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar, ilk üç deney setinden elde edilen değerlerdir. Grafiksel dağılım ise Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Biyoliç zenginleştirme sonrası HNTE kazanım değerleri (%)

Deney No	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Eu	ΣNTE Verimi
1	37,91	26,33	70,30	47,68	48,14	39,94	38,61
2	36,08	26,14	63,77	43,46	45,17	37,59	36,48
3	36,11	25,50	66,35	45,16	46,09	37,93	36,82
4	15,73	9,80	31,55	21,92	22,22	20,49	16,40
5	14,46	8,68	29,57	19,06	24,90	19,73	14,99
6	12,91	8,62	25,25	17,71	18,99	13,91	13,53
7	12,04	7,63	23,78	16,03	18,32	15,86	12,48
8	10,18	6,62	19,92	13,50	15,67	14,49	10,59
9	11,88	7,53	27,96	16,29	18,71	14,72	12,58

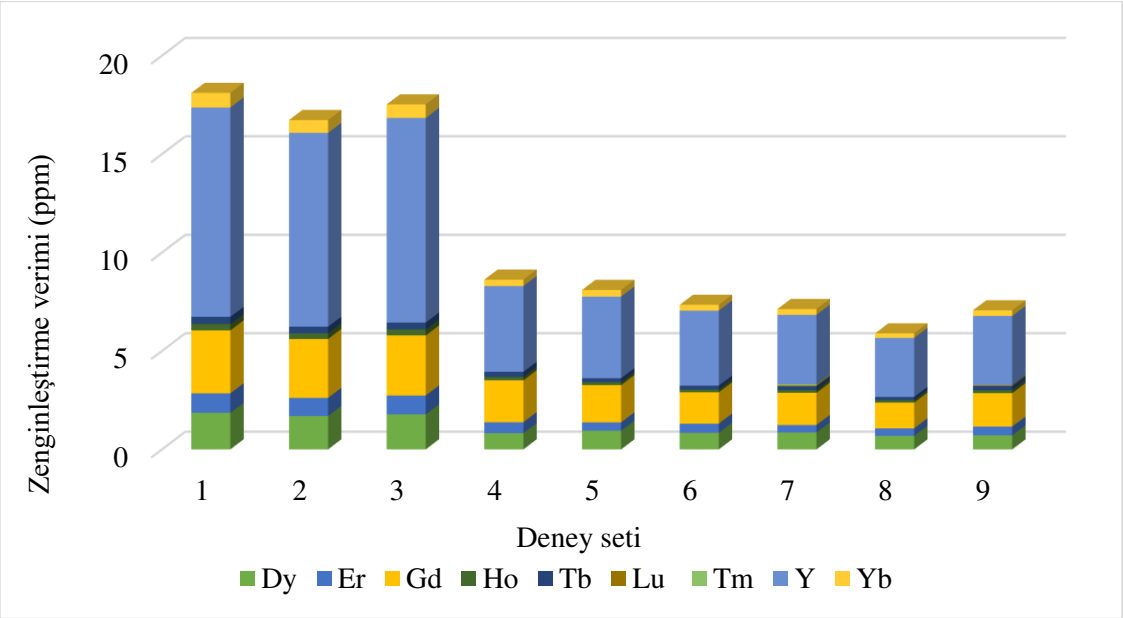


Şekil 4.4. Uçucu kül deney setlerine göre HNTE kazanımları

ANTE'lerin (Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu) zenginleştirme verimlerinin, %50,43 ile HNTE zenginleştirme verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.5). En iyi zenginleştirmenin %40'nın üzerinde verimle beş elementte gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu durum, ilk üç deney setinde daha belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Şekil 4.5'te grafiksel dağılım görülmektedir.

Çizelge 4.5. Biyoliç zenginleştirme sonrası ANTE kazanım değerleri (%)

Deney No	Dy	Er	Gd	Ho	Tb	Lu	Tm	Y	Yb	ΣNTE Verimi
1	46,45	42,90	68,10	35,84	45,68	0,00	0,00	52,12	36,91	50,43
2	42,38	40,09	63,61	32,15	42,19	0,00	0,00	48,24	32,51	46,59
3	44,44	41,74	64,90	33,90	43,96	0,00	0,00	50,92	34,47	48,81
4	20,52	24,29	45,33	19,25	32,19	0,00	0,00	21,34	16,36	24,01
5	23,70	18,28	40,36	16,53	25,09	0,00	0,00	20,32	16,82	22,55
6	21,05	20,20	33,86	16,04	24,36	0,00	0,00	18,67	14,71	20,45
7	21,53	16,34	34,83	15,03	23,58	11,96	11,53	17,33	14,54	19,85
8	17,17	16,49	27,84	13,70	20,53	0,00	0,00	14,69	11,59	16,41
9	17,81	19,33	36,13	16,88	25,67	11,66	0,00	17,21	14,46	19,68

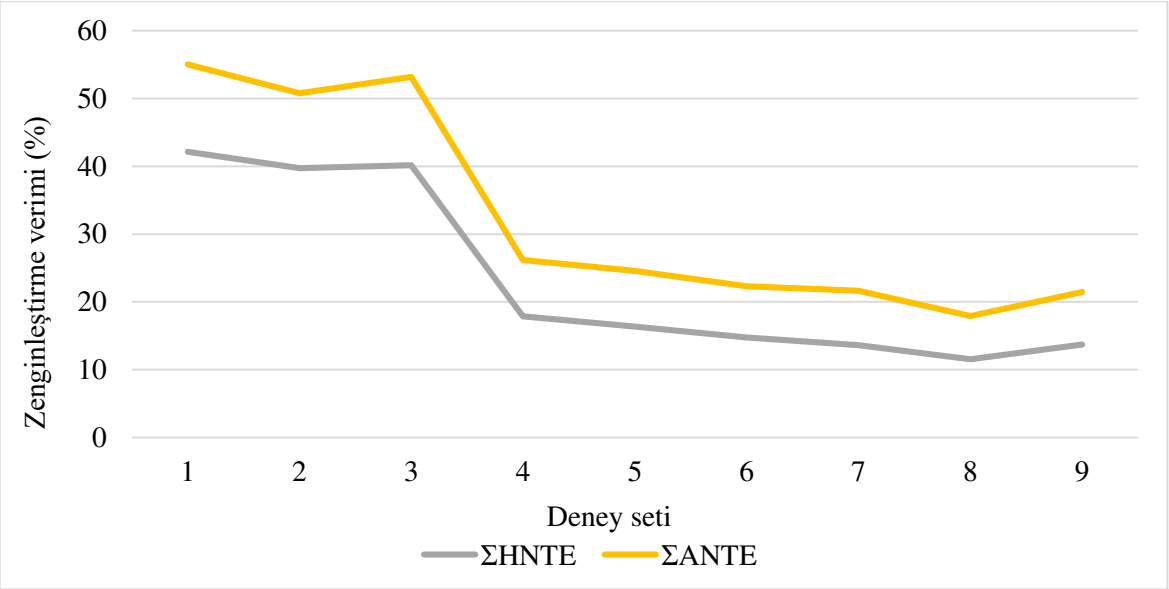


Şekil 4.5. Uçucu kül deney setlerine göre ANTE kazanımları

Dokuz deney seti incelendiğinde, ilk üç deney setinde en iyi sonuçların alındığı tespit edilmiştir (Çizelge 4. 6). Bu durum, diğer günlerde de gözlemlenmiştir. En iyi üç deney seti arasında, birinci deney seti 12. günde en yüksek verimi sağlamıştır. Bu sonucun elde edilmesinde en önemli etkenin, tane boyutunun düşük olması olduğu düşünülmektedir. İkinci en önemli etken olarak ise bakteri miktarının etkisi görülmektedir. Birinci deney setinde bakteri miktarının az olmasına rağmen en iyi sonucu vermesi, bu düşünceyi desteklemektedir. İkinci en iyi sonuç, üçüncü deney setinden elde edilmiştir. Tane boyutunun büyük olmasına rağmen bakteri miktarının yüksek olması en iyi ikinci sonucu vermiştir. Ayrıca, uçucu kül miktarının artmasının biyoliç yöntemini olumsuz yönde etkilediği sonuçlarda açıkça görülmektedir. Üçüncü en iyi sonuç ise ikinci deney seti ile elde edilmiştir. Bakteri miktarındaki artış genellikle olumlu bir etki yaratmakla birlikte, her zaman yeterli verim sağlamamaktadır. Bu bulgulara bakıldığında, tane boyutunun etkisinin önemli bir etken olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.6).

Çizelge 4.6. Biyoliç zenginleştirme sonrası elde edilen NTE verimleri (%)

Deney No	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	ΣHNTE Verimi (%)	ΣANTE Verimi (%)	ΣNTE Verimi (%)
1	1	38	5	42,12	55,02	42,36
2	1	53	10	39,75	50,77	39,54
3	1	75	15	40,14	53,21	40,52
4	3	38	10	17,89	26,2	17,95
5	3	53	15	16,35	24,6	16,57
6	3	75	5	14,75	22,31	14,78
7	5	38	15	13,61	21,63	13,36
8	5	53	5	11,56	17,9	11,21
9	5	75	10	13,72	21,45	13,87



Şekil 4.6. Uçucu kül deney setlerine göre ΣHNTE ve ΣANTE kazanımları

4.1.2. Taguchi Deney Tasarımı Değerlendirmesi

Taguchi deney tasarımı kullanılarak analiz koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu optimizasyon çalışması için uçucu kül miktarı, uçucu kül tane boyutu ve bakteri miktarı olmak üzere üç parametre belirlenmiş ve her parametre için üç seviye seçilmiştir. Bu belirlenen parametrelerle deney tasarımı oluşturulmuş ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Metallerin zenginleştirilmesi üzerine yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, Taguchi metodu kullanılarak Minitab programı ile analiz edilmiştir. ANOVA ve regresyon analizi uygulanarak sonuçlar değerlendirilmiş, her bir parametre için ortalama, S/N (sinyal/gürültü) oranları ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, çizelgelerle gösterilmiş ve grafikler halinde sunulmuştur. Optimum değerler, ortalama veya S/N oranlarının en yüksek olduğu seviyeler baz alınarak belirlenmiştir. Regresyon analizi yapılarak deney tasarımının güvenilirliği incelenmiş ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir. Minitab programında bu optimum değerler kullanılarak tahmin değerleri hesaplanmış ve doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ANOVA tabloları ve tüm grafiklerle birlikte elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Metal zenginleştirme pH verilerine göre analizlerin incelenmesi

Bu çalışmanın amacı en yüksek NTE zenginleştirme verimin elde etmektir. Deney sürecinde ve sorasında pH verileri de dikkate alınmıştır. Deneylerin doğruluğu önce pH değerleri ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla, pH verilerine göre yapılan analizde ise “en küçük en iyidir” şeklinde analiz sonuçlarının değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bunun sebebi, bakteri verimliliğinin pH değerinin düşmesi ile ters orantılı olmasıdır. Bu yüzden, inceleme yaparken önce pH verilerine göre sonuçlar sunulmuş; ardından ise NTE zenginleştirme verimine göre analiz sonuçları incelenmiştir. Ayrıca,

bakteri popülasyonun en yüksek olduğu 12. gün pH değerleri ortalamalarına göre analiz incelemeleri yapılmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Taguchi ortogonal dizayn tablosu ve 12. Gün pH verileri

No	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	12. gün (pH)
1	1	38	5	1,250
2	1	53	10	1,240
3	1	75	15	1,150
4	3	38	10	1,360
5	3	53	15	1,335
6	3	75	5	1,575
7	5	38	15	1,735
8	5	53	5	2,090
9	5	75	10	1,525

Taguchi Analizi

Taguchi deney tasarımının sonuçlarına dayanarak yapılan değerlendirmelerde, "en küçük en iyidir" yaklaşımı çerçevesinde sinyal-gürültü (S/N) oranları ve ortalamalar için elde edilen veriler dikkatle incelenmiştir. S/N oranlarına göre faktörlerin sıralaması yapılmış ve katı oranı (%) faktörünün en yüksek Delta değerine sahip olduğu, dolayısıyla bu faktörün deney sonuçları üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu faktörün üçüncü seviyesindeki S/N oranı (-4,951), diğer seviyelere kıyasla belirgin bir şekilde düşük olup, bu da bu faktörün yüksek bir kontrol potansiyeline işaret etmektedir. Tane Boyutu (µm) faktörü ise en düşük Delta değerine sahip olup, deney sonuçları üzerindeki etkisi nispeten sınırlıdır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Signal to Noise (S/N) Oranı Tablosu

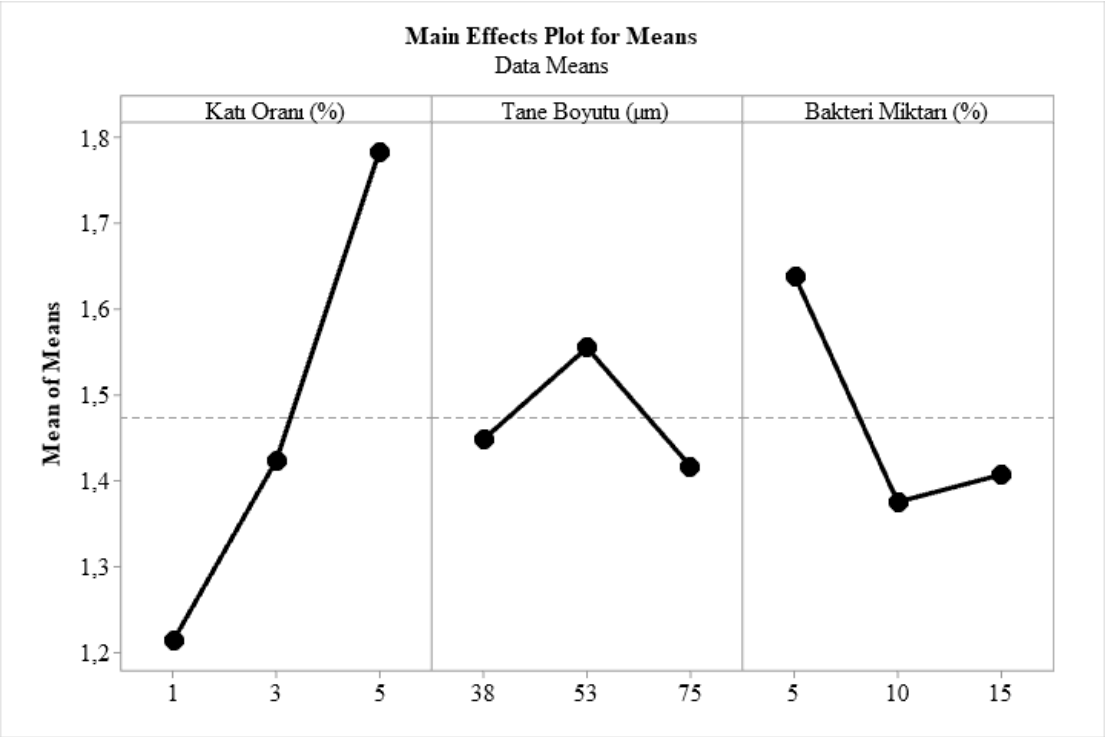
Level	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)
1	-1,674	-3,132	-4,096
2	-3,042	-3,594	-2,735
3	-4,951	-2,942	-2,837
Delta	3,278	0,652	1,361
Rank	1	3	2

Benzer şekilde, ortalamalar için yapılan analizlerde de katı oranı (%) faktörünün yine en yüksek Delta değeriyle en etkili faktör olarak öne çıktığı görülmüştür. Bu faktörün üçüncü seviyesinde elde edilen ortalama değer (1,783), bu faktörün sonuçlar üzerindeki baskın etkisini bir kez daha doğrulamaktadır. Sonuç olarak, katı oranı (%) faktörünün hem S/N oranları hem de ortalamalar açısından deney sonuçları üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğu, diğer faktörlerin ise daha sınırlı bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda, optimizasyon çalışmaları sırasında katı oranı (%) faktörüne öncelik verilmesi, deneysel verimliliğin artırılmasına katkı sağlayabilir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Ortalamalar için tepki tablosu

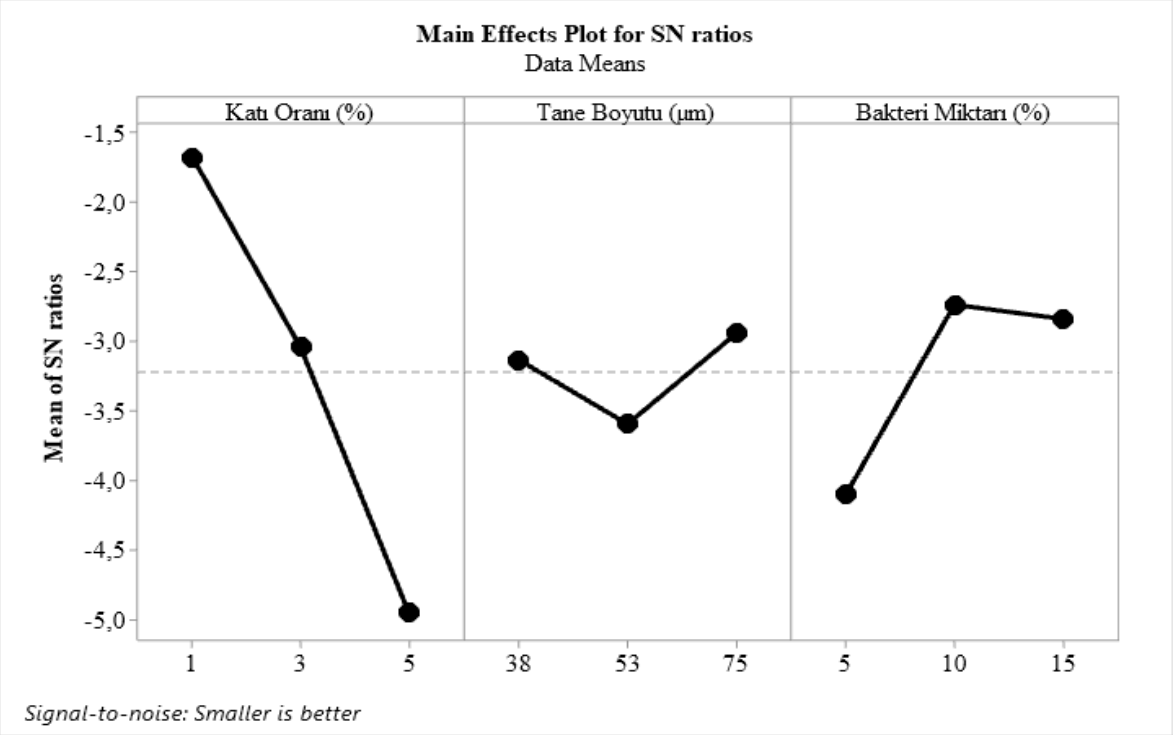
Level	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)
1	1,213	1,448	1,638
2	1,423	1,555	1,375
3	1,783	1,417	1,407
Delta	0,570	0,138	0,263
Rank	1	3	2

Ana etkiler grafiği, "en küçük en iyidir" yaklaşımı doğrultusunda değerlendirildiğinde, her bir faktörün ortalamalar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katı oranı (%) faktörü, en düşük ortalama değerin 1,2 ile 1. seviyede elde edildiği görülmüştür; bu da bu faktörün 1. seviyesinin deneyin hedefi açısından en uygun olduğunu göstermektedir. Tane boyutu (µm) faktöründe ise 75 µm seviyesinde ortalama değerin 1,417 ile en düşük olduğu gözlemlenmiştir, bu da bu faktörün optimal seviyesinin 75 µm olduğunu ortaya koymaktadır. Bakteri miktarı (%) faktörü için en düşük ortalama değer %10 seviyesinde 1,375 olarak bulunmuş ve bu seviye en uygun sonuçları vermektedir. Genel olarak, "en küçük en iyidir" prensibine göre, katı oranı (%) için %1. seviye, tane boyutu (µm) için 75 µm ve bakteri miktarı (%) için %10 seviyeleri, en düşük ortalama değerleri sağlayarak deneysel hedeflere ulaşmada en etkili faktör seviyeleri olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Ortalama değere etki eden ana etkiler grafiği.

Ana etkiler grafiği "en küçük en iyidir" yaklaşımına göre incelendiğinde, faktörlerin SN oranları üzerindeki etkileri açıkça gözlemlenmektedir. Katı oranı (%) faktörü, seviyeler arasında belirgin bir düşüş eğilimi göstermekte olup, en düşük SN oranı -5,0 ile %5. seviyesinde elde edilmiştir. Bu durum, deneyin hedefine ulaşmak için en uygun seviyenin % 5 katı oranı olduğunu göstermektedir. Tane boyutu (µm) faktöründe, en düşük SN oranı -3,5 ile 53 µm seviyesinde görülmektedir; bu da bu seviyenin deney sonuçları üzerinde en uygun etkiyi sağladığını ortaya koymaktadır. Bakteri miktarı (%) faktörü incelendiğinde ise, 5% seviyesinde en düşük SN oranı (-4,1) elde edilmiş olup, bu seviye "en küçük en iyidir" prensibine göre en uygun olarak belirlenmiştir. Genel olarak, bu analiz sonuçlarına dayanarak, katı oranı (%) için %5. seviye, tane boyutu (µm) için 53 µm ve bakteri miktarı (%) için %5 seviyelerinin deneysel optimizasyon için en uygun parametreler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. S/N oranları için ana etkiler grafiği

Anova analizi

ANOVA sonuçlarına göre, katı oranı (%) faktörü toplam varyansın %70,96'sını açıklamakta olup, en büyük katkıyı sağlamaktadır (Çizelge 4.10). Bu faktörün F-değeri 10,29 ve P-değeri 0,089 olarak hesaplanmıştır, bu da %10 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye işaret etmektedir. Tane boyutu (µm) faktörü ise varyansın sadece %4,49'unu açıklamakta olup, F-değeri 0,65 ve P-değeri 0,606 olarak bulunmuştur. Bu, tane boyutu faktörünün etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını göstermektedir. Bakteri miktarı (%) faktörü varyansın %17,65'ini açıklamakta ve F-değeri 2,56, P-değeri ise 0,281 olarak bulunmuştur; bu da yine istatistiksel olarak anlamlı olmayan bir etkiye işaret etmektedir. Son olarak, hata (error) faktörü toplam varyansın %6,90'ını oluşturmaktadır. Bu sonuçlar, katı oranı (%) faktörünün deney sonuçları üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu, diğer iki faktörün ise daha sınırlı ve istatistiksel olarak anlamlı olmayan etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.10. pH verilerine göre ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler (Seq SS)	Katkı Oranı (%)	Düzeltilmiş Kareler (Adj SS)	Düzeltilmiş Ortalamalar (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Katı oranı (%)	2	0,49860	70,96%	0,49860	0,24930	10,29	0,089
Tane boyutu (µm)	2	0,03152	4,49%	0,03152	0,01576	0,65	0,606
Bakteri Miktarı (%)	2	0,12402	17,65%	0,12402	0,06201	2,56	0,281
Hata	2	0,04847	6,90%	0,04847	0,02423		
Toplam	8	0,70260	100,00%				

ANOVA analizine göre oluşturulan model özeti sonuçlarına göre, elde edilen R-kare (R^2) değeri %93,10 olarak bulunmuş olup, bu yüksek değer modelin bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenin varyansını büyük ölçüde açıkladığını göstermektedir (Çizelge 4.11). Ancak, düzeltilmiş R-kare (R^2_adj) değeri %72,41'e gerilemiştir; bu durum, modelin bağımsız değişken sayısına göre açıklama gücünün makul seviyede olduğunu ancak bazı karmaşıklıkların etkili olabileceğini işaret etmektedir. Tahmin edilen artık toplamı (PRESS) değeri 0,98145 olarak hesaplanmış olup, modelin tahmin hatalarının düşük olduğunu ancak R-kare (Tahmin) değeri %0,00 olarak belirlenmiştir. Bu, modelin yeni verilere karşı genelleme yeteneğinin oldukça sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Genel olarak, model yüksek bir açıklama gücüne sahip olmasına rağmen, tahminleme performansının artırılması için modelin genelleme yeteneği üzerinde daha fazla çalışma yapılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.11. ANOVA analizine göre özet modelleme

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)
0,155671	93,10%	72,41%	0,98145	0,00%

Taguchi metodu ile belirlenen 9 deneye ile elde edilen pH verilerinden regresyon denklemi elde edilmiştir. Regresyon denklemi aşağıda verilmiştir.

Regresyon eşitliği

pH = 1,4733 - 0,2600 Katı Oranı (% 1) - 0,0500 Katı Oranı (% 3) + 0,3100 Katı Oranı (% 5) - 0,0250 Tane Boyutu (38 µm) + 0,0817 Tane Boyutu (53 µm) - 0,0567 Tane Boyutu (75 µm) + 0,1650 Bakteri Miktarı (% 5)- 0,0983 Bakteri Miktarı (% 10)- 0,0667 Bakteri Miktarı (%15)

Regresyon Analizi

Bu denklemde, pH değerinin tahmin edilmesinde üç bağımsız değişkenin etkileri belirlenmiştir (Çizelge 4. 12). Katı oranı (%) değişkeninin pH üzerindeki etkisi pozitif yöndedir; her bir birimlik artış, pH değerinde 0,1425 birimlik bir artışa yol açmaktadır. Tane boyutu (µm) değişkeninin etkisi ise negatif yöndedir; tane boyutundaki her bir birimlik artış, pH değerini 0,00126 birim azaltmaktadır. Benzer şekilde, bakteri miktarı (%) değişkeni de pH üzerindeki etkisi açısından negatif yöndedir; bakteriyel miktardaki her bir birimlik artış, pH değerini 0,0232 birim düşürmektedir. Bu sonuçlar, katı oranı artışının pH'ı yükseltirken, tane boyutu ve bakteri miktarının pH'ı düşüren faktörler olarak işlev gördüğünü göstermektedir. Bu regresyon denklemi, pH'ı tahmin etmek için kullanılan bağımsız değişkenlerin etkilerini açık bir şekilde ortaya koyarak, ilgili değişkenlerin pH üzerindeki etkilerini nicel olarak değerlendirme imkânı sunmaktadır.

Çizelge 4. 12. Regresyon eşitliği

pH = 1,347 + 0,1425 Katı Oranı (%) - 0,00126 Tane Boyutu (µm) - 0,0232 Bakteri Miktarı (%)

Bu tablo, regresyon analizi sonuçlarının özetini sunmaktadır ve her bir bağımsız değişkenin (Katı oranı, Tane boyutu, Bakteri miktarı) modeldeki etkisini gösterir (Çizelge 4.13). Regresyon analizi sonuçlarına göre, sabit terimin koefisiyenti 1,347 olarak belirlenmiş olup, bu değerin standart hatası 0,263'tür ve 95% güven aralığı (0,672; 2,023) arasında yer almaktadır. Sabit terimin t-değeri 5,13 ve p-değeri 0,004'tür, bu da sabit terimin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve modelde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Katı oranı (%) değişkeninin koefisiyenti 0,1425 olup, standart hata 0,0331'dir ve 95% güven aralığı (0,0574; 0,2276) arasında yer almaktadır. Bu değişkenin t-değeri 4,31 ve p-değeri 0,008'dir, bu da katı oranı'nın pH üzerinde anlamlı bir pozitif etkiye sahip olduğunu ve modelde önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Öte yandan, tane boyutu (µm) değişkeninin koefisiyenti -0,00126 ve standart hata 0,00356'dır. Bu değişkenin 95% güven aralığı (-0,01040; 0,00789) içinde olup, t-değeri -0,35 ve p-değeri 0,738'dir; bu da tane boyutu'nun pH üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını ve bu değişkenin pH üzerinde belirgin bir etkisinin bulunmadığını göstermektedir. Son olarak, bakteri miktarı (%) değişkeninin koefisiyenti -0,0232'dir ve standart hata 0,0132'dir. 95% güven aralığı (-0,0572; 0,0109) olup, t-değeri -1,75 ve p-değeri 0,141'dir. Bu sonuç, bakteri miktarı'nın pH üzerinde anlamlı bir etkisinin bulunmadığını ortaya koymaktadır. Her üç bağımsız değişken için VIF değerlerinin 1,00 olması, modelde çoklu doğrusal bağımlılığın etkilenmediğini ve her bir değişkenin bağımsız etkiler sağladığını göstermektedir.

Çizelge 4.13. Regresyon analizi sonuçları

Terim	Katsayı (Coef)	Standart Hata (SE Coef)	%95 Güven Aralığı (95% CI)	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	1,347	0,263	(0,672; 2,023)	5,13	0,004	
Katı Oranı (%)	0,1425	0,0331	(0,0574; 0,2276)	4,31	0,008	1,00
Tane Boyutu (µm)	-0,00126	0,00356	(-0,01040; 0,00789)	-0,35	0,738	1,00
Bakteri Miktarı (%)	-0,0232	0,0132	(-0,0572; 0,0109)	-1,75	0,141	1,00

Regresyon analizi sonuçlarına göre modelin standart hatası (S) 0,162 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14). R-kare (R^2) değeri %81,29 olarak bulunmuş olup, modelin bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenin varyansını %81,29 oranında açıkladığını göstermektedir. Bu yüksek değer, modelin veriye iyi uyduğunu ve bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini etkili bir şekilde yansıttığını işaret etmektedir. Düzeltilmiş R-kare (R^2_adj) değeri %70,06 olarak belirlenmiştir, bu da modelin bağımsız değişken sayısına göre açıklama gücünün yeterli olduğunu ve modelin karmaşıklığının dikkate alındığını göstermektedir. Tahmin Edilen Artık Toplamı (PRESS)

değeri 0,479 olarak bulunmuş olup, bu modelin tahmin hatalarının çapraz doğrulama sırasında nispeten düşük olduğunu göstermektedir. Ancak, R-kare (R-sq) değeri %31,80 olarak hesaplanmış, bu da modelin yeni verilere karşı genelleme yeteneğinin kısıtlı olduğunu ve tahminleme performansının sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Modelin AICc (Akaike Bilgi Kriteri-Düzeltmeli) değeri 17,50 ve BIC (Bayesian Bilgi Kriteri) değeri -1,51 olarak hesaplanmıştır. AICc değeri modelin fitliğini ve karmaşıklığını dengelemeye çalışırken, BIC değeri modelin karmaşıklığına göre ceza vermektedir. Negatif BIC değeri, modelin bilgi kriterleri açısından nispeten iyi performans sergilediğini gösterebilir. Genel olarak, model yüksek bir açıklama gücüne sahip olmasına rağmen, tahmin performansının iyileştirilmesi gerektiği ve genelleme yeteneğinin artırılması gerektiği sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4.14. Regresyon modeli performans ölçütleri

Standart Hata (S)	R-sq	R-sq(adj)	Tahmin Hataları Toplamı	R-sq(pred)	AICc	BIC
0,162145	81,29%	70,06%	0,479197	31,80%	17,50	-1,51

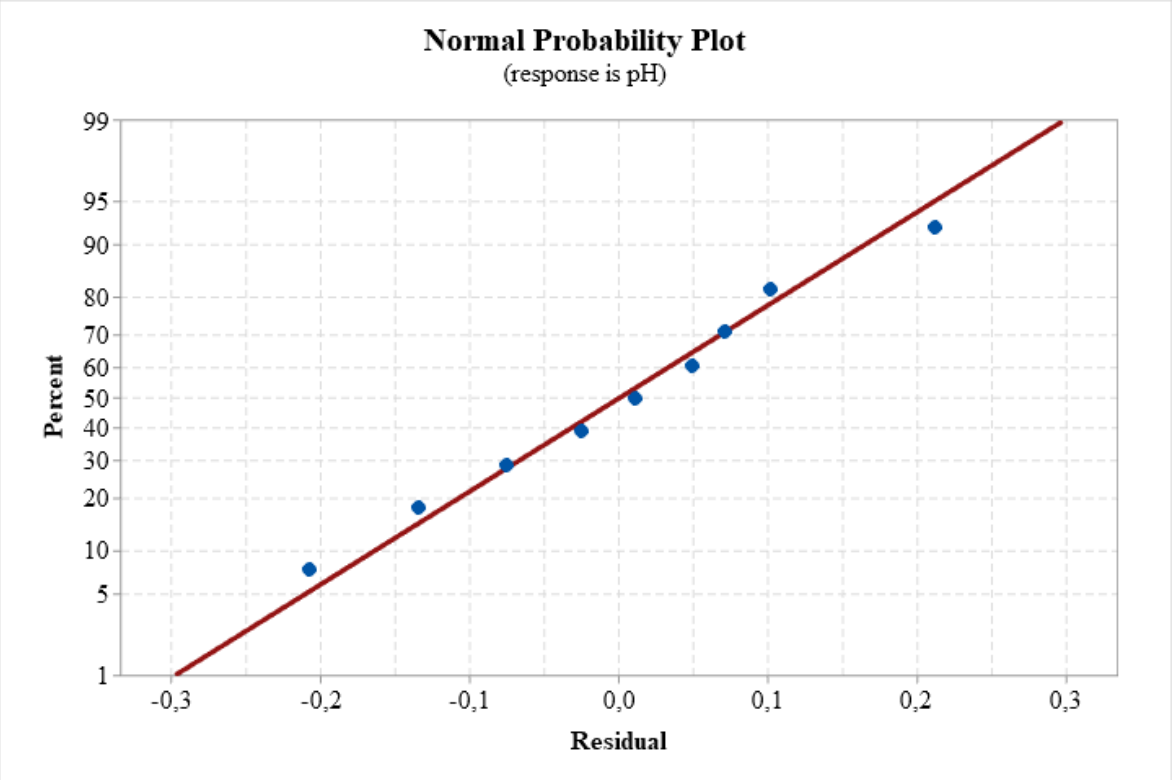
Regresyon analizi sonucunda, toplam varyansın %81,29'unu açıklayan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (Çizelge 4.15). Regresyon modelinin F-değeri 7,24 ve p-değeri 0,029 olarak bulunmuş, bu da modelin genel olarak istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Katı oranı (%) değişkeni varyansın %69,36'sını açıklayarak anlamlı bir etki sağlarken, F-değeri 18,54 ve p-değeri 0,008'dir. Bu, bu değişkenin modelde önemli bir rol oynadığını gösterir. Tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) değişkenleri ise sırasıyla %0,47 ve %11,46 varyans katkısı sağlamaktadır. Ancak, bu değişkenlerin p-değerleri sırasıyla 0,738 ve 0,141 olduğundan, pH üzerindeki etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. Hata terimi varyansın %18,71'ini oluşturarak modelin tahmin başarısının sınırlı olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.15. Regresyon analizi sonuçlarına göre varyansın dağılımı ve faktörlerin etkisi

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler (Seq SS)	Katkı Oranı (%)	Düzeltilmiş Kareler (Adj SS)	Düzeltilmiş Ortalamalar (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Regrasyon	3	0,571145	81,29%	0,571145	0,190382	7,24	0,029
Katı oranı (%)	1	0,487350	69,36%	0,487350	0,487350	18,54	0,008
Tane boyutu (µm)	1	0,003291	0,47%	0,003291	0,003291	0,13	0,738
Bakteri Miktarı (%)	1	0,080504	11,46%	0,080504	0,080504	3,06	0,141
Hata	5	0,131455	18,71%	0,131455	0,026291		
Toplam	8	0,702600	100,00%				

Bu grafikte, pH yanıtı için elde edilen artıkların normal olasılık grafiği gösterilmektedir (Şekil 4.9). Verilerin büyük çoğunluğu, grafikteki doğrusal çizgi boyunca düzenli bir şekilde sıralanmış olup, bu durum, artıkların (Residual) normal dağılım varsayımını büyük ölçüde

karşıladığını ifade etmektedir. Artıklar arasında küçük sapmalar gözlense de, bu sapmaların boyutu modelin geçerliliğini olumsuz etkileyecek düzeyde değildir. Bu nedenle, grafik, regresyon modelinin pH yanıtı üzerindeki etkileri doğru bir şekilde temsil ettiğini ve modelin normal dağılım varsayımını sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. Regresyon analiz sonuçlarına göre normal olasılık grafiği

Çizelge 4.16. Regresyon modeli tarafından tahmin edilen pH değerleri

Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	pH	pH tahmini sonuçlar Mean
1	38	5	1,250	1,35333
1	53	10	1,240	1,19667
1	75	15	1,150	1,09000
3	38	10	1,360	1,30000
3	53	15	1,335	1,43833
3	75	5	1,575	1,53167
5	38	15	1,735	1,69167
5	53	5	2,090	2,03000
5	75	10	1,525	1,62833

Verilen deney sonuçları ile regresyon modeli tarafından tahmin edilen pH değerleri karşılaştırıldığında, modelin genel olarak pH değişimlerini makul bir doğrulukla tahmin ettiği görülmektedir (Çizelge 4.16). Ancak, bazı durumlarda tahminler gerçek pH değerlerinden sapma göstermektedir. Örneğin, %5 katı oranı, 53 µm tane boyutu ve %5 bakteri miktarı koşullarında,

model pH'i 2,030 olarak tahmin ederken, gerçek pH değeri 2,090'dır; bu durumda model oldukça yakın bir tahmin sağlamıştır. Bununla birlikte, %1 katı oranı, 75 µm tane boyutu ve %15 bakteri miktarı koşullarında model pH'i 1,090 olarak tahmin ederken, gerçek pH değeri 1,150'dir; bu da daha belirgin bir sapmayı göstermektedir. Genel olarak, model tahminleri çoğunlukla doğru olsa da, bazı örneklerde tahmin hataları mevcuttur ve bu durum modelin daha fazla iyileştirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Metal zenginleştirme verimine göre analizlerin incelenmesi

Bu çalışmanın temel amacı en yüksek NTE zenginleştirme verimini elde etmektir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak "en büyük en iyidir" olacak şekilde analiz değerlendirmeleri tercih edilmiştir. Bakteri popülasyonun en yüksek olduğu 12. gün NTE zenginleştirme verimleri sonuçlarına göre analiz incelemeleri yapılmıştır (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. Taguchi ortogonal dizayn tablosu ve 12. gün NTE zenginleştirme verileri

No	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	Metal Verimi (%)
1	1	38	5	42,12
2	1	53	10	39,37
3	1	75	15	40,30
4	3	38	10	17,58
5	3	53	15	16,25
6	3	75	5	14,50
7	5	38	15	13,35
8	5	53	5	11,22
9	5	75	10	13,60

Taguchi Analizi

Taguchi analizine göre, sinyal-gürültü oranı (S/N Ratio) için "en büyük en iyidir" kriterine göre yapılan değerlendirmede, katı oranı (%) faktörünün, 10,11'lik bir Delta değeri ile en yüksek etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.18). Bu sonuç, zenginleştirme verimi üzerinde en belirleyici faktörün katı oranı olduğunu ve bu faktörün birinci sırada yer aldığını göstermektedir. Tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) faktörleri ise sırasıyla 0,92'lik Delta değerleri ile ikinci ve üçüncü sırada yer almışlardır, bu da bu faktörlerin, zenginleştirme verimi üzerinde nispeten daha az etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.18. Signal to Noise (S/N) oranı tablosu

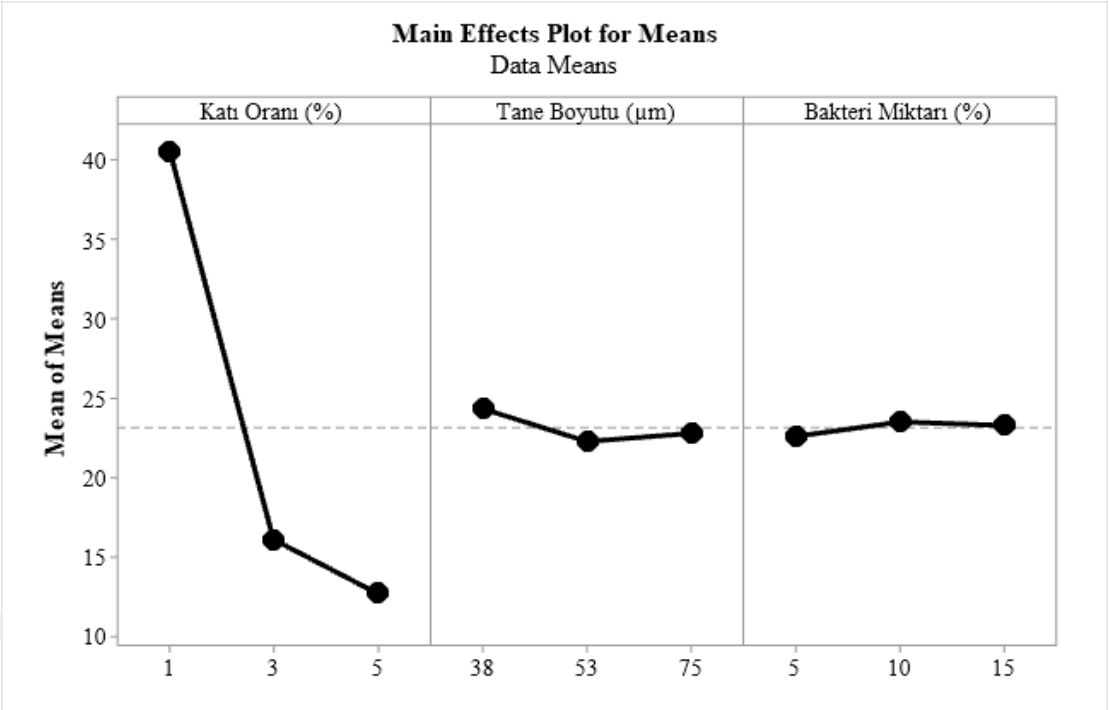
Level	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)
1	32,17	26,63	25,57
2	24,12	25,71	26,49
3	22,06	26,00	26,28
Delta	10,11	0,92	0,92
Rank	1	2	3

Ortalamalar Tablosu sonuçlarına göre, katı oranı (%) faktörü yine en yüksek etkiye sahip olup, 27,87'lik bir Delta değeriyle zenginleştirme verimi üzerindeki etkisinin en belirgin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.19). Tane boyutu (µm) faktörü 2,07'lik Delta değeri ile ikinci sırada yer alırken, bakteri miktarı (%) 0,90'lık Delta değeri ile üçüncü sırada bulunmaktadır. Bu sonuçlar, katı oranı (%) faktörünün hem S/N oranları hem de ortalamalar açısından zenginleştirme verimini belirlemede en kritik faktör olduğunu ve diğer faktörlerin etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.19. Ortalamalar için tepki tablosu

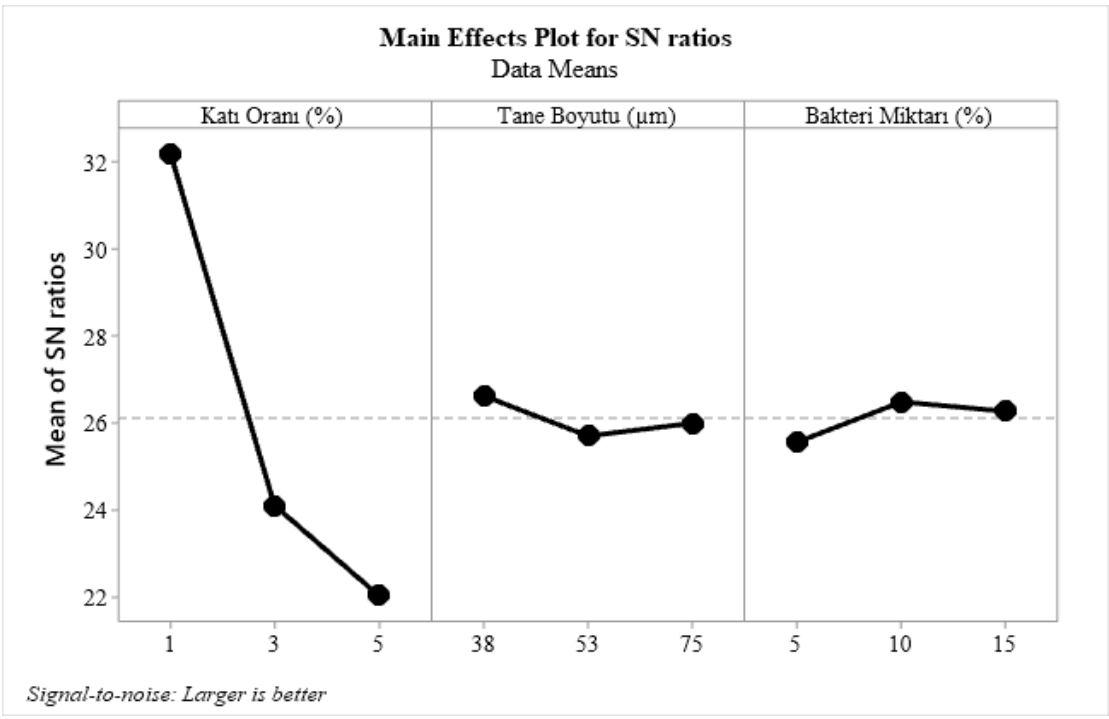
Level	Katı Oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)
1	40,60	24,35	22,62
2	16,11	22,28	23,52
3	12,72	22,80	23,30
Delta	27,87	2,07	0,90
Rank	1	2	3

Şekil 4.10'de gösterilen ortalamalar için ana etkiler grafiği de bu bulguları desteklemekte, katı oranının zenginleştirme verimi üzerindeki etkisinin belirgin olduğunu, diğer faktörlerin ise daha düşük etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.10. Ortalamalar için ana etkiler grafiği

Sinyal-gürültü oranlarına ilişkin yanıt tablosu aşağıda Şekil 4.11'te verilen Minitab analiz raporundaki gibidir. En büyük en iyidir analizine göre inceleme yapılmıştır. Deneye ait faktörlerin yanıt üzerindeki etki önem sırası (Rank) sonuçlarda 1,2,3 olarak belirtilmektedir. Buna göre faktörlerin yanıt üzerindeki etki derecesi büyükten küçüğe doğru sırasıyla: 1. katı oranı, 2. tane boyutu, 3. bakteri miktarı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. S/N oranları için ana etkiler grafiği.

Anova analizi

ANOVA analizi sonuçlarına göre, katı oranı (%) faktörü, varyansın %99,14'ünü açıklayarak zenginleştirme verimi üzerindeki en belirleyici değişken olarak öne çıkmaktadır (Çizelge 4.20). Bu faktör için F-değeri 364,80 ve p-değeri 0,003 olup, sonuçlar katı oranının zenginleştirme verimi üzerinde istatistiksel olarak son derece anlamlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) faktörleri ise sırasıyla varyansın %0,50 ve %0,09'unu açıklamakta ve her iki faktör için de p-değerleri (sırasıyla 0,354 ve 0,741) anlamlılık eşiğinin üzerinde olduğundan, zenginleştirme verimi üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını göstermektedir. Hata terimi ise toplam varyansın sadece %0,27'sini oluşturarak modelin tahmin doğruluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.20. NTE zenginleştirme sonuçlarına göre ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler (Seq SS)	Katkı Oranı (%)	Düzeltilmiş Kareler (Adj SS)	Düzeltilmiş Ortalamalar (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Katı oranı (%)	2	1387,92	99,14%	1387,92	693,961	364,80	0,003
Tane boyutu (µm)	2	6,94	0,50%	6,94	3,472	1,82	0,354
Bakteri Miktarı (%)	2	1,33	0,09%	1,33	0,664	0,35	0,741
Hata	2	3,80	0,27%	3,80	1,902		
Toplam	8	1400,00	100,00%				

Model özetinde görüldüğü gibi, R-kare (R^2) değeri %99,73, düzeltilmiş R-kare (R^2_adj) değeri ise %98,91 olarak bulunmuş ve modelin bağımsız değişkenlerin zenginleştirme verimi üzerindeki etkilerini neredeyse tamamen açıkladığını ortaya koymaktadır (Çizelge 4.21). Standart hata (S) değeri 1,379'dur, bu da modelin tahminlerindeki hataların düşük olduğunu gösterir. PRESS değeri 77,0434 olarak hesaplanmış ve tahmin edilen R-kare (R^2_pred) değeri %94,50'dir; bu, modelin yeni verilere karşı da oldukça güçlü bir genelleme yapabildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, modelin genel olarak oldukça güçlü ve güvenilir olduğunu, ancak Tane Boyutu ve Bakteri Miktarı faktörlerinin metal zenginleştirme verimi üzerindeki etkilerinin minimal olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.21. ANOVA analizine göre özet modelleme

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)
1,37924	99,73%	98,91%	77,0434	94,50%

Taguchi metodu ile belirlenen 9 deneye ile elde edilen metal zenginleştirme verimi sonuçlarından regresyon denklemi elde edilmiştir. Regresyon denklemi aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu denklemle bağımlı değişkenin bağımsız değişkenlerle ilişkisi anlaşılır. Optimizasyon ve tahminlerde bulunmakta kullanılmaktadır.

Regresyon eşitliği

Toplam Metal Zenginleştirme Verimi (%) = 23,144 + 17,453 Katı oranı (%1) - 7,031 Katı oranı (%3) - 10,422 Katı oranı (%5) + 1,206 Tane boyutu (38 µm) - 0,861 Tane boyutu (%53) - 0,344 Tane boyutu (75 µm) - 0,528 Bakteri miktarı (% 5) + 0,375 Bakteri miktarı (%10) + 0,153 Bakteri miktarı (%15)

Regresyon Analizi

Regresyon analizi, Toplam Metal Verimi (%) üzerinde etkili olan faktörleri incelemiştir. Katı oranı (%), tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) değişkenlerinin etkilerini değerlendirmiştir (Çizelge 4.22). Regresyon denklemi, metal veriminin katı oranı (%) arttıkça önemli ölçüde azaldığını (-6,97, p = 0,004) ve bu faktörün verim üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşın, tane boyutu (µm) (-0,037, p = 0,814) ve bakteri miktarı (%) (+0,068, p = 0,907) değişkenlerinin p-değerleri, bu faktörlerin verim üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.22. Regresyon analizi sonuçları

Terim	Katsayı (Coef)	Standart Hata (SE Coef)	%95 Güven Aralığı (95% CI)	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	45,4	11,0	(17,1; 73,7)	4,12	0,009	
Katı Oranı (%)	-6,97	1,39	(-10,54; -3,40)	-5,02	0,004	1,00
Tane Boyutu (µm)	-0,037	0,149	(-0,420; 0,346)	-0,25	0,814	1,00
Bakteri Miktarı (%)	0,068	0,555	(-1,358; 1,495)	0,12	0,907	1,00

Model özetine bakıldığında, modelin R-kare (R^2) değeri %83,50 olarak bulunmuş ve modelin toplam metal verimi üzerindeki varyansın büyük bir kısmını açıkladığını göstermiştir (Çizelge 4.23). Ancak, düzeltilmiş R-kare (R^2_adj) değeri %73,60 olup, modelin tahmin performansının bir miktar düşüş gösterdiği anlaşılmaktadır. Tahmin edilen R-kare (R^2_pred) değeri %44,52 olarak hesaplanmış, bu da modelin yeni verilere karşı genelleme yapma yeteneğinin sınırlı olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.23. Regresyon modeli performans ölçütleri

Standart Hata (S)	R-sq	R-sq(adj)	Tahmin Hataları Toplamı	R-sq(pred)	AICc	BIC
6,79693	83,50%	73,60%	776,762	44,52%	84,75	65,73

Regresyon analizi sonucunda, toplam varyansın %83,50'sini açıklayan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (Çizelge 4.24). Katı oranı (%) faktörünün, toplam metal verimi üzerindeki en büyük katkıyı (%83,25) sağladığını ve bu faktörün etkisinin oldukça anlamlı olduğunu

(F = 25,23, p = 0,004) doğrulamaktadır. Diğer yandan, tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) değişkenlerinin katkıları sırasıyla %0,20 ve %0,05 olup, bu faktörlerin etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. Modelin genel F-değeri 8,43 olup, modelin genel anlamda anlamlı olduğunu göstermektedir (p = 0,021).

Çizelge 4.24. Regresyon analizi sonuçlarına göre varyansın dağılımı ve faktörlerin etkisi

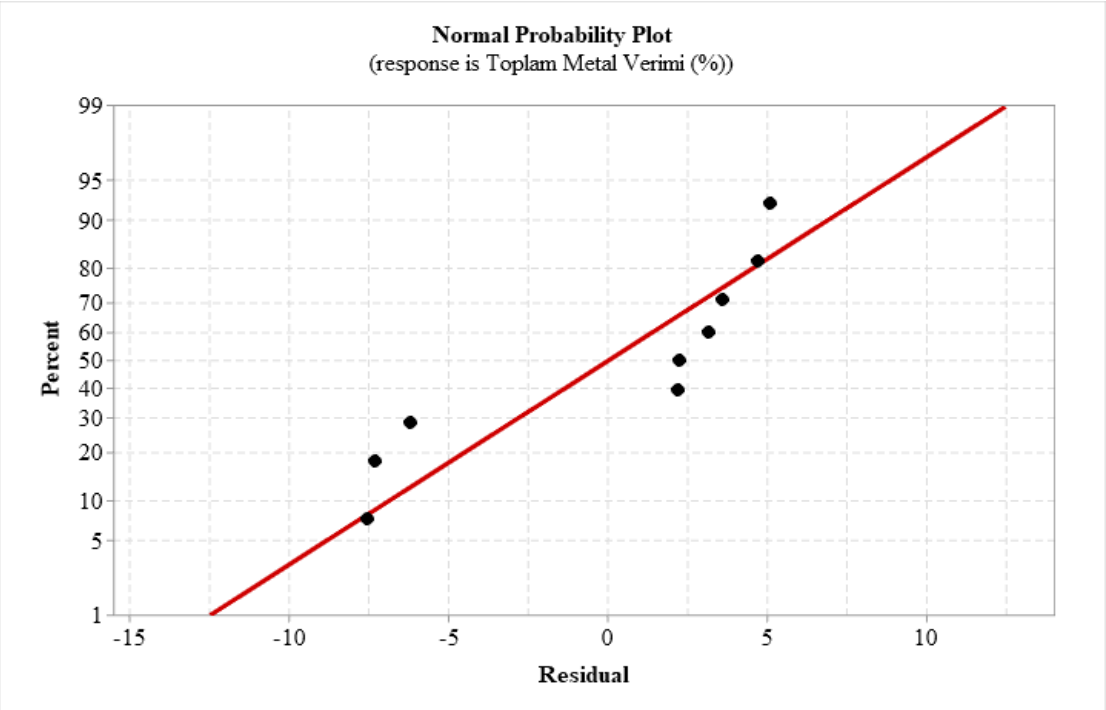
Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler (Seq SS)	Katkı Oranı (%)	Düzeltilmiş Kareler (Adj SS)	Düzeltilmiş Ortalamalar (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Regrasyon	3	1169,01	83,50%	1169,01	389,67	8,43	0,021
Katı oranı (%)	1	1165,46	83,25%	1165,46	1165,46	25,23	0,004
Tane boyutu (µm)	1	2,85	0,20%	2,85	2,85	0,06	0,814
Bakteri Miktarı (%)	1	0,70	0,05%	0,70	0,70	0,02	0,907
Hata	5	230,99	16,50%	230,99	46,20		
Toplam	8	1400,00	100,00%				

Bu sonuçlar, katı oranı (%) değişkeninin, toplam metal verimi üzerinde belirleyici bir rol oynadığını, diğer değişkenlerin ise önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.25). Model, verimi tahmin etmede güçlü bir araç olmakla birlikte, yeni verilerle genelleme yeteneği sınırlıdır.

Çizelge 4.25. Regresyon eşitliği

pH = 45,4 + 6,97 Katı oranı (%) - 0,037 Tane boyutu (µm) - 0,068 Bakteri miktarı (%)

Normal olasılık grafiği, "Toplam Metal Verimi (%)" yanıtı için elde edilen artıkların (residuals) normal dağılıma uygunluğunu değerlendirmektedir (Şekil 4.12). Grafik üzerindeki verilerin büyük çoğunluğunun doğrusal bir eğilim sergilemesi, artıkların normal dağılım varsayımını büyük ölçüde karşıladığını göstermektedir. Her ne kadar bazı sapmalar gözlense de, bu sapmaların boyutu, modelin geçerliliğini tehlikeye atacak düzeyde değildir. Ayrıca, artıkların ortalama sıfır etrafında toplanması, regresyon modelinin bağımlı değişkenin ortalamasını doğru bir şekilde tahmin ettiğini ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, grafik, modelin "Toplam Metal Verimi (%)" üzerindeki etkilerini uygun bir şekilde temsil ettiğini ve normal dağılım varsayımını büyük ölçüde karşıladığını göstermektedir.



Şekil 4.12. Regresyon analiz sonuçlarına göre normal olasılık grafiği

4.2. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemleri Kullanarak NTE Zenginleştirme Deney Sonuçları

Bu aşamada, biyoliç yöntemiyle elde edilen en iyi liç veriminin artırılması amacıyla kimyasal liç yönteminin de birlikte uygulanması hedeflenmiştir. Literatürde, birden fazla zenginleştirme yöntemini bir arada kullanarak verimi artırmaya yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada ise organik çözücüler kullanılarak bu hedefe ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu yaklaşımın temel amacı, doğaya duyarlı bir zenginleştirme süreci gerçekleştirilirken, ortaya çıkacak atıkların çevresel etkilerini en aza indirmek olmuştur.

Belirlenen deney parametreleri, tutarlılığı sağlamak amacıyla değiştirilmeden uygulanmıştır (Çizelge 4.26). Organik çözücü olarak asetik asit ve sitrik asit tercih edilmiştir. Bu asitlerin tercih edilme sebebi, her ikisinin de doğada hızlı bir şekilde bozunması ve bu nedenle çevreye zarar verme potansiyellerinin düşük olmasıdır. Dolayısıyla, düşük maliyetli, çevre dostu ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilen organik asitler olarak değerlendirilmişlerdir. Deneyler sırasında, başlangıç ve bitiş pH değerleri dikkatle kaydedilmiştir. Elde edilen verilere göre, asetik asitin pH başlangıç ve bitiş değerlerinin diğer organik asitlere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Her iki organik asitte de pH değerlerinde molarite ile orantılı olarak bir düşüş kaydedilmiştir.

Kör deney olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Bu asit, tüm biyoliç deneylerinde başlangıç pH değerini ayarlamak için tercih edilmiştir. Sülfürik asidin kör deney olarak kullanılmasının nedeni, diğer asitlerle karşılaştırıldığında sonuca etkisini daha net bir şekilde görebilmektir. Bu, organik asitlerin performansını değerlendirmek ve karşılaştırmak açısından önemli bir referans noktası sağlamıştır.

Asetik asitin düşük başlangıç ve bitiş pH değerleri, onun daha hızlı ve etkili bir çözündürme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, asetik asitin biyoliç süreçlerinde diğer organik asitlere göre farklı avantajlar sunabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 4.26. Kimyasal liç uygulamasının pH ölçüm değerleri

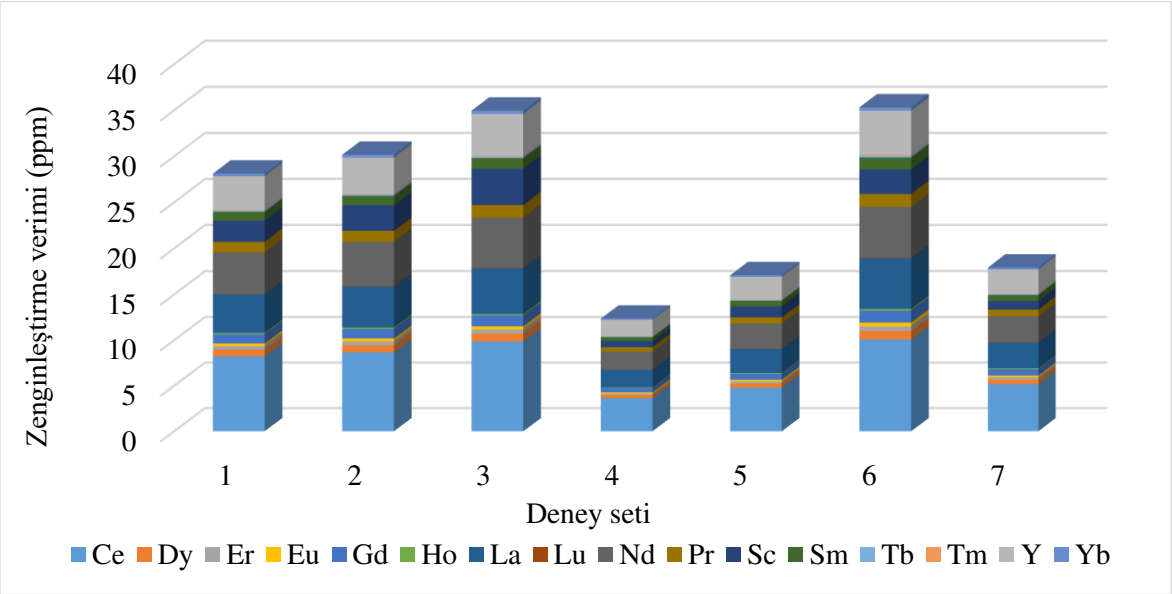
Deney No	Çözelti	Katı oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Asit (M)	Başlangıç pH	Bitiş pH
1	Asetik asit	1	38	0,5	1,54	1,97
2		1	38	1	1,41	1,66
3		1	38	2	1,13	1,37
4	Sitrik asit	1	38	0,5	2,15	2,01
5		1	38	1	2,08	1,87
6		1	38	2	1,96	1,63
7	H_2SO_4	1	38	-	2,25	2,8
Süre: 2 saat pH: <2,5 sıcaklık: 30°C karıştırma hızı: 160 dev/dk çözelti hacmi: 200ml						

Kimyasal liç NTE zenginleştirme verimleri incelendiğinde, çözelti türlerine göre tutarlılık sergilediği gözlemlenmiştir (Çizelge 4.27). Çözelti molaritesinin artmasıyla, NTE zenginleştirme veriminin de doğru orantılı olarak yükseldiği belirlenmiştir (Şekil 4.13). İki çözücü karşılaştırıldığında, düşük molaritelerde yakın sonuçlar elde edilse de diğer molaritelerde bu durum gözlenmemiştir. En yüksek verim, 2 molariteli sitrik asit ile elde edilmiş, bunu 2 molariteli asetik asit takip etmiştir. Genel olarak, asetik asit, iki farklı molaritede sitrik asitten daha iyi performans göstermiştir.

Sadece biyoliç yöntemiyle elde edilen zenginleştirme sonuçlarıyla kıyaslandığında, iki farklı organik asit kullanarak gerçekleştirilen zenginleştirme sonuçlarının daha düşük kaldığı tespit edilmiştir. Biyoliç yöntemi ile toplam NTE zenginleştirme verimi %42 olarak gerçekleşirken, organik asitlerle yapılan zenginleştirmede en yüksek değer %20,9 olarak tespit edilmiştir. Bu önemli farkın, liç sürecinin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Biyoliç yönteminde en fazla zenginleştirilen metaller Pr, Gd, Y ve Sc iken, kimyasal liçte Pr, Eu, Gd ve Sm ön plana çıkmıştır.

Çizelge 4.27. Kimyasal liç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%)

Deney No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣNTE verimi
1	15,4	18,4	16,7	22,0	21,7	16,3	14,5	11,4	18,6	29,2	14,5	19,1	18,6	12,8	17,9	14,8	16,7
2	16,2	19,4	17,8	26,6	22,3	16,9	15,4	12,2	19,7	30,7	17,5	20,4	19,4	14,1	19,3	15,7	17,9
3	18,4	21,8	19,4	28,1	25,0	18,8	17,1	13,2	22,4	35,0	24,7	23,3	21,8	15,2	22,4	17,6	20,7
4	6,8	8,6	7,4	11,3	9,7	7,4	6,7	4,7	8,2	12,8	4,2	8,6	8,8	6,0	8,9	6,8	7,3
5	8,9	11,5	10,1	14,8	13,6	10,1	9,1	7,1	11,4	17,2	7,5	12,6	12,0	8,0	12,0	9,2	10,1
6	18,8	23,3	21,6	33,0	27,8	21,5	19,0	15,2	22,6	36,5	16,7	26,0	25,5	17,1	23,6	18,2	20,9
7	9,7	12,4	11,6	14,3	14,6	11,4	9,8	8,0	11,6	19,0	5,8	13,5	13,6	9,3	12,9	9,8	10,6



Şekil 4.13. Kimyasal liç deney setlerinin NTE kazanımları

Kimyasal liç işlemi sonrasında katı partiküller saf sudan geçirilerek filtrelenmiştir. Kurutulduktan sonra %1 olacak şekilde tartılarak biyoliç zenginleştirilmesi için hazır hale getirilmiştir. Biyoliç uygulanmış olan besi ortamı aynı şekilde hazırlanmıştır (Çizelge 4.28). Kül eklendikten sonra pH kontrolü yapılmıştır. Yaklaşık olarak 2,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra yeterli yoğunluktaki bakteri ortama eklenmiştir. Sadece biyoliç zenginleştirmesi uygulanan çalışma pH değerleri incelendiğinde değerlerin 12. günde biraz daha düşük oluğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.28. Biyoliç deney parametreleri ve pH değerleri

Deney No	Katı oranı (%)	Tane boyutu (µm)	Bakteri Miktarı (%)	Başlangıç pH	Bitiş pH
1	1	38	5	2,51	1,94
2	1	38	5	2,51	2,00
3	1	38	5	2,42	1,97
4	1	38	5	2,52	2,04
5	1	38	5	2,52	2,06
6	1	38	5	2,52	2,09
7	1	38	5	2,51	2,46

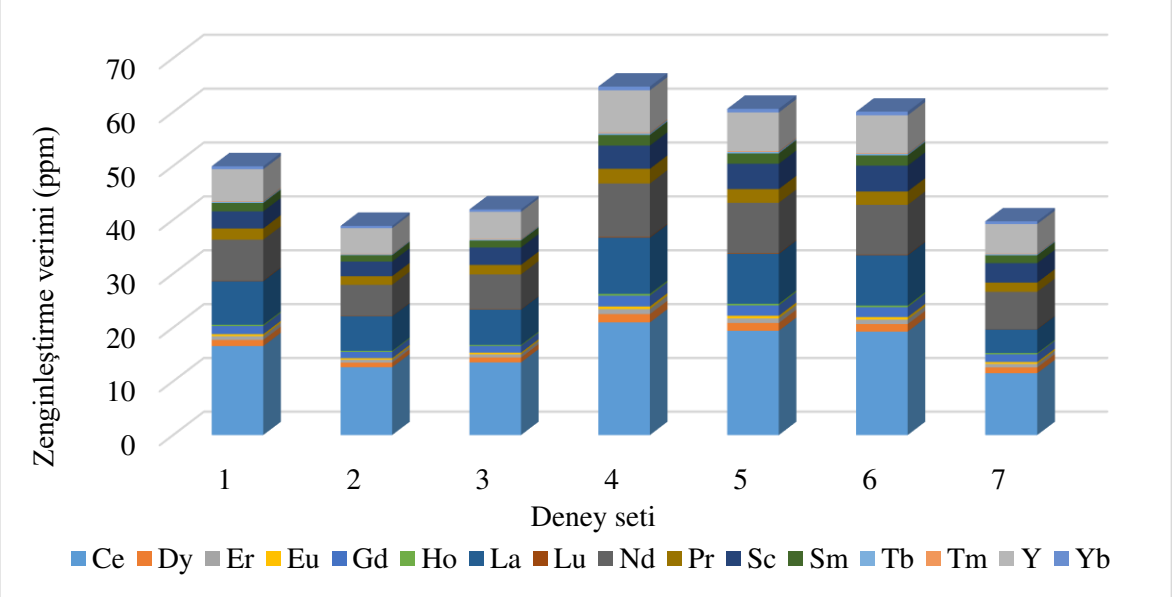
Süre: 12 gün pH: 2,5 (H_2SO_4 ile) Sıcaklık: 30°C Karıştırma Hızı: 160 dev/dk Çözelti Hacmi: 100ml

Yapılan biyoliç zenginleştirme çalışması, katı partikülde kalan NTE elementlerin geri kazanılmasını amaçlamıştır. İki aşamalı yapılan zenginleştirme süreci ile NTE kazanım veriminin artması hedeflenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sitrik asit sonrası yapılan biyoliç işleminin sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.29). Ön kimyasal zenginleştirmede kullanılan asitlerin molaritesi yüksek olanların biyoliç işleminde NTE miktarlarının düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Bunun nedeninin, uçucu kül bünyesinde hapsolan organik asit kalıntılarının bakteri faaliyetleri üzerinde olumsuz etkisi olabileceği düşünülmektedir. Ancak, verim

açısından değerlendirildiğinde, sitrik asit ile yapılan 2 molaritelik deneyde daha yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek verim alınan deneyde, her bir metallin zenginleştirme veriminin %30'un üzerinde olduğu görülmüştür. Pr metalinin neredeyse tamamı zenginleştiği, hesaplamalar sonucunda anlaşılmıştır. Sadece biyoliç deneyi ile kıyaslandığında, en yüksek %42,12 zenginleştirilme verimi elde edilmişken, bu deneyde %45 verim sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 4.29. Biyoliç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%)

Deney No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣNTE verimi
1	36,6	35,1	36,4	36,1	40,9	33,2	32,7	26,2	38,4	75,2	23,4	38,5	37,3	29,3	35,4	32,4	35,5
2	28,1	26,8	28,0	30,2	32,2	25,7	26,2	20,3	29,6	59,6	20,7	30,0	27,7	22,5	28,8	26,0	28,1
3	30,9	29,4	31,7	33,7	34,8	28,6	27,3	22,4	34,3	69,4	27,1	33,3	30,9	24,5	31,9	28,0	31,3
4	42,0	42,3	43,2	43,3	47,3	39,1	38,6	32,4	44,5	80,2	28,3	43,5	42,2	35,4	42,1	37,8	41,4
5	39,8	41,0	41,4	43,5	47,3	38,9	35,1	29,9	43,5	78,3	32,0	44,2	42,2	33,6	39,9	37,7	39,9
6	44,3	45,9	46,5	52,1	54,5	44,0	39,7	33,2	49,1	99,8	36,2	51,7	48,4	35,7	45,0	42,1	45,0
7	23,8	30,8	31,9	31,6	35,5	30,1	16,9	22,4	32,0	54,9	24,0	33,5	33,4	24,7	30,9	27,7	26,3

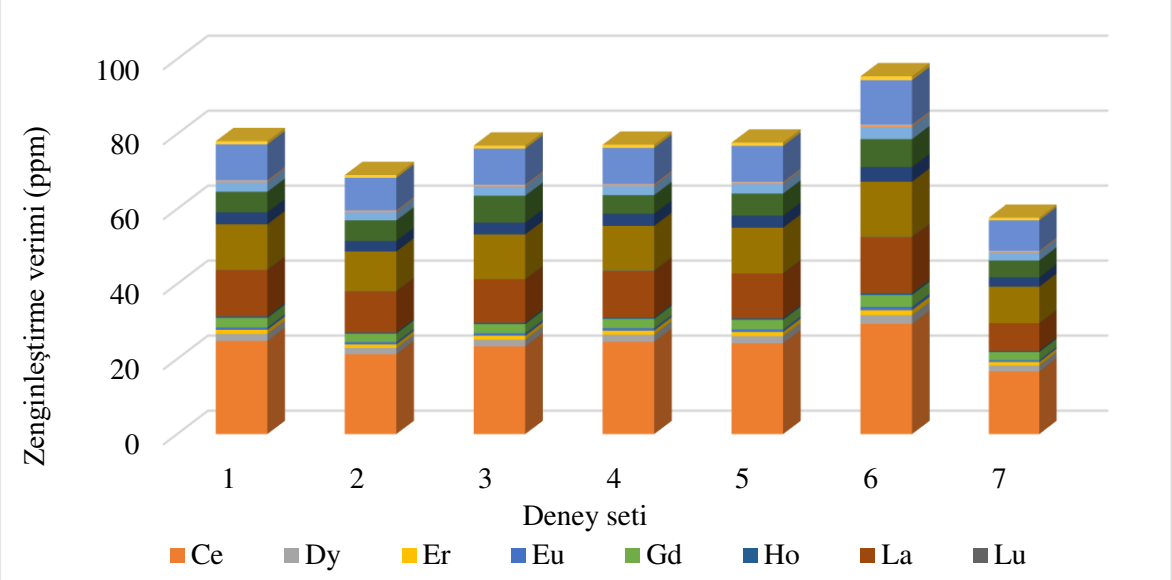


Şekil 4.14. Biyoliç deney setlerine göre NTE kazanımları

Kimyasal liç ve biyoliç deneylerinin nihai sonuçları incelendiğinde, en yüksek zenginleştirme veriminin 2 molariteli sitrik asit ve bakteri liçi kullanılarak elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.15). Bu yöntemde, zenginleştirme verimi %56,5 olarak tespit edilmiştir. On üç elementin zenginleştirme verimi % 50'nin üzerinde gerçekleşmiştir. Beş metalin zenginleştirme verimi %60 üzerinde olmuştur. Pr metalin zenginleştirme verimi ise %99,9 olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca diğer beş deney incelendiğinde ise %50'nin altında kalmıştır (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.30. Kimyasal liç + Biyoliç ile zenginleştirme sonrası NTE kazanım miktarları (%)

Deney No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	ΣNTE verimi
1	46,3	47,1	47,0	50,2	53,7	44,1	42,5	34,6	49,9	82,4	34,5	50,3	49,0	38,3	47,0	42,4	46,3
2	39,8	41,0	40,8	48,8	47,3	38,3	37,6	30,1	43,4	72,0	34,6	44,3	41,7	33,4	42,5	37,6	40,9
3	43,7	44,7	45,0	52,4	51,1	42,0	39,7	32,6	49,0	80,1	45,1	48,8	46,0	36,0	47,2	40,7	45,6
4	45,9	47,2	47,4	49,8	52,4	43,6	42,7	35,6	49,0	82,7	31,3	48,3	47,3	39,3	47,2	42,0	45,7
5	45,2	47,8	47,3	51,9	54,5	45,0	41,0	34,8	50,0	82,0	37,1	51,2	49,2	38,9	47,2	43,5	46,0
6	54,8	58,5	58,1	67,9	67,2	56,0	51,2	43,3	60,6	99,9	46,9	64,2	61,5	46,7	58,0	52,7	56,5
7	31,2	39,4	39,8	41,4	45,0	38,1	25,0	28,7	39,9	63,5	28,4	42,4	42,5	31,7	39,8	34,8	34,1



Şekil 4.15. Kimyasal liç + biyoliç deney setlerine göre NTE kazanımları

Sadece biyoliç işlemi ile kıyaslandığında, zenginleştirme veriminin %42'den %56,5'e yükseldiği tespit edilmiştir ve bu, %14,4'lük bir verim artışı anlamına gelmektedir. Deney no 2 hariç tüm sonuçlar, yalnızca biyoliç işleminin uygulandığı deneyin sonuçlarından daha yüksek olmuştur. Diğer zenginleştirme verimlerinin tamamı %45'in üzerinde gerçekleşmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Uçucu kül, termik santrallerin yan ürünlerinden biri olarak çevresel bir sorun teşkil etmekte, bu nedenle atık yönetimi ve sürdürülebilirlik konularında büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, uçucu külden nadir toprak elementlerinin (NTE) geri kazanımı hem ekonomik değer yaratma hem de atık miktarını azaltma açısından kritik bir yaklaşımdır.

Bu tez çalışması kapsamında, termik santrallerden atık olarak çıkan uçucu küllerden liç yöntemi uygulanarak NTE kazanım olanakları araştırılmıştır. Öncelikli olarak altı farklı termik santrale ait uçucu kül numunesinin detaylı karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. NTE zenginleştirme verimini artırmaya yönelik çalışmalar ise iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında, karakterizasyon analizlerinden elde edilen verilere dayanarak, biyoliç yöntemiyle NTE zenginleştirilmesi için en uygun uçucu kül numunesinin tespiti yapılmıştır. İkinci aşamada ise, biyoliç yöntemiyle zenginleştirme çalışmalarından elde edilen optimum şartlar kullanılarak NTE kazanım verimini artırmak için kimyasal liç ve biyoliç zenginleştirme yöntemleri ardışık olarak uygulanmıştır.

Biyoliç yöntemiyle NTE kazanımı için deney parametreleri ve seviyeleri belirlenerek, Taguchi deney tasarım metodu kullanılmış ve bu metot doğrultusunda deney setleri oluşturulmuştur. Biyoliç çalışmaları, 3 faktör 3 seviye için uygun olan L_9 ortogonal dizisine göre oluşturulmuştur. Bağımlı değişkenler; uçucu kül miktarı, tane boyutu ve bakteri miktarı olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler ise pH ve NTE kazanım miktarı değerlendirilmiştir. Deney sonuçları analizinde Taguchi metodundan ve ANOVA istatistiksel analiz yöntemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda; optimum uçucu kül miktarı, tane boyutu ve ortama eklenmesi gereken bakteri miktarı tespit edilmiştir. Taguchi yöntemi kullanılarak, en yüksek kazanım sağlayan faktör ve seviyeler belirlenmiş, ANOVA analizi ile deneysel sonuçların geliştirilen modelle uyumu değerlendirilmiştir. Biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* kullanılmış, ancak deneylerin ilerleyen aşamalarında bakterinin uçucu küle adaptasyonuna bakılarak *A. ferrooxidans* ile çalışmalara devam edilmiştir.

Biyoliç zenginleştirme çalışmaları sonucunda, optimum parametreler göz önünde bulundurularak, NTE zenginleştirme verimini artırmak amacıyla yeni deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu süreçte, kimyasal liç ve biyoliç yöntemlerinin bir arada uygulanması, NTE zenginleştirme değerlerini artırmada etkili olmuştur. Kimyasal liç çalışmaları kapsamında asetik asit ve sitrik asit; 0,5, 1 ve 2 M derişiminde kullanılmıştır. Kimyasal liç çalışması sonucunda liç sıvısından ayrılan her bir kül için ilk aşamada elde edilen optimum biyoliç koşularında biyoliç deneyleri yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler, altı uçucu kül numunesi arasından UK1 numunesinin zenginleştirme çalışmaları için en uygun seçenek olduğunu

göstermiştir. UK1 numunesinin seçilmesindeki temel etkenler, bakteri besiyeri ortamının pH değerini artıran CaO bileşiğinin %1,60 ile en düşük seviyede olması ve bu sayede ekonomik avantaj sağlamasıdır. Ayrıca, UK1'in yüksek serbest Fe içeriğinin, *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterisinin besin ihtiyacını karşılamak için ideal olmasıdır. Numunenin %90'ının tane boyutunun 100 µm'nin altında olması ise öğütme aşamasında enerji tasarrufu sağlamaktadır.

21 günlük biyoliç deneyleri boyunca, üç günde bir alınan numunelerle deney süreci kontrol edilmiştir. Deneylerin ilk ölçümlerinde pH değerleri kaydedilmiştir; ardından metal verimi değerleri incelenmiştir. *A. ferrooxidans* bakterisinin 12. günde popülasyon olarak pik yaptığı bilinmektedir, bu durum pH değerlerinde de gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, NTE verimi açısından en yüksek verimin alındığı gün 12. gün olmuştur. Bu sebeple istatiksel analizler deneylerin 12. günü dikkate alınarak yapılmıştır.

Deney no 1 sonuçları en yüksek toplam NTE zenginleştirme oranlarının (%42.1) elde edildiği deney seti olmuştur. Bu deneyde kullanılan değişken parametreler; katı oranı (%) 1, tane boyutu (µm) 38, bakteri miktarı (%) 5 olarak belirlenmiştir. Bu veriler arasında en yüksek zenginleştirme verimine sahip elementlerin Pr ve Gd olduğu (%60 ve üzeri) tespit edilmiştir. Y, Sc, Sm, Nd, Dy, Tb ve Er elementlerinin zenginleştirme veriminin ise %40'nın üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer elementlerde %40'nin altında bir zenginleştirme gerçekleşmiştir. NTE'lerin gruplandırması yapılarak zenginleştirme verimleri incelenmiştir. Bu kapsamda, NTE'ler hafif ve ağır NTE'nin olarak iki gruba ayrılmıştır. HNTE'lerin (La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu) verimleri zenginleştirme veriminin %38,61, ANTE'lerin (Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu) zenginleştirme verimi ise %50,43 olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın temel amacı, en yüksek NTE zenginleştirme verimini elde etmektir. Bu yaklaşım doğrultusunda, analiz değerlendirmeleri "en büyük en iyidir" ilkesi doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Sinyal-gürültü oranı analizine göre, katı oranı (%) faktörünün, 10,11'lik bir delta değeri ile zenginleştirme verimine en yüksek etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu (µm) ve bakteri miktarı (%) faktörleri ise sırasıyla 0,92'lik delta değerleri ile ikinci ve üçüncü sırada yer almışlardır. Benzer şekilde, ANOVA analizi sonuçlarına göre, katı oranı (%) faktörü, varyansın %99,14'ünü açıklayarak zenginleştirme verimi üzerindeki en belirleyici değişken olarak öne çıkmıştır. Ayrıca sonuçlara göre oluşturulan model özetinde, R-kare (R^2) değeri %99,73, düzeltilmiş R-kare (R^2_adj) değeri ise %98,91 olarak bulunmuş ve modelin bağımsız değişkenlerin zenginleştirme verimi üzerindeki etkilerini neredeyse tamamen açıkladığını ortaya koymaktadır. Standart hata (S) değeri 1,379'dur, bu da modelin tahminlerindeki hataların düşük olduğunu gösterir. Ayrıca, bu verilerden yola çıkarak regresyon denklemi elde edilmiştir, böylece bağımlı değişkenler ile bağımsız değişkenler asında ilişki incelenebilmektedir. Taguchi metoduna göre S/N oranlarına dayalı olarak katı oranı: %1, tane boyutu: 38 (µm) ve bakteri miktarı: %10 olduğunda, en yüksek toplam metal zenginleştirme verimine ulaşılmıştır. Üretilen modele göre bu şartlar altında elde edilmesi beklenen metal zenginleştirme verimi %37 olacaktır.

Bu sonuç dikkate alınarak kimyasal liç ve biyoliç yöntemlerinin bir arada uygulanmasına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Asetik asit ve sitrik asit, doğada hızlı bozunmaları ve çevreye zarar verme potansiyellerinin düşük olması nedeniyle tercih edilmiştir. Kimyasal liç sonrasında, düşük molaritelerde yakın sonuçlar verirken en yüksek verim 2 molar sitrik asit ile elde edilmiş. Ancak, sadece biyoliç yöntemiyle elde edilen %42'lik NTE zenginleştirme verimine kıyasla, organik asitlerle yapılan zenginleştirme verimi %20,9'da kalmıştır. Bu önemli farkın, liç sürecinin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kimyasal liç ve biyoliç deneylerinin nihai sonuçları incelendiğinde, en yüksek zenginleştirme veriminin 2 molariteli sitrik asit ve bakteri liçi kullanılarak elde edildiği belirlenmiştir. Bu yöntemde, zenginleştirme verimi %56,5 olarak tespit edilmiştir. On üç elementin zenginleştirme verimi % 50'nin üzerinde gerçekleşmiş, altı metalin (Pr, Eu, Gd, Sm, Tb ve Nd) zenginleştirme verimi %60 aşmıştır. Pr metalin zenginleştirme verimi ise %99,9 olarak gerçekleştirilmiştir. Sadece biyoliç işlemi ile elde edilen %42'lik zenginleştirme verimi ile %56,5'e yükseldiği tespit edilmiştir. Deney no 2 hariç tüm sonuçlarda, sadece biyoliç yönteminin sonuçlarından daha yüksek zenginleştirme verimleri elde edilmiş ve diğer tüm verimler %45'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Sonuçlar, biyoliç yönteminin nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesinde etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Kimyasal liç ve biyoliç kombinasyonu, zenginleştirme performansını önemli ölçüde artırmış ve bu yöntemin daha geniş ölçekli uygulamalarda potansiyel taşıyacağı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, bu çalışmalar, uçucu külün bir atık değil, geri kazanılabilir bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamakta, böylece sürdürülebilir bir yaklaşıma katkı sağlamaktadır.

5.2. Öneriler

- Biyoliç deney çalışmaları, çevreye duyarlı ve ekonomik bir yöntem olarak etkili bir zenginleştirme sağlamıştır. Uçucu külün bertarafı ve çevresel etkilerinin yönetimi konularında sürdürülebilir bir çözüm sunan biyoliç yönteminin, geliştirilerek ve uygulanmasının yaygınlaştırılması önerilmektedir. Ancak canlı sistemlerle çalışıldığından, kontrol ve uygulama aşamalarında zorluklar yaşanabilir. Bu nedenle, biyoliç yönteminin daha da optimize edilmesi ve geniş ölçekte uygulanabilirliğinin artırılması önemlidir.
- Biyoliç deneylerinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterisinin yanı sıra, optimum koşullar sağlanarak *Acidithiobacillus thiooxidans* ile de deneyler yapılmalıdır. Ayrıca, farklı mikroorganizmalarla da benzer çalışmalar yürütülmelidir. Bu mikroorganizmaların farklı uçucu kül türlerinde etkinliği test edilerek, biyoliç sürecinin esnekliği ve sürdürülebilirliği artırılabilir.

- Laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş olan bu çalışmalar, pilot tesislerde kesintisiz zenginleştirme süreçleri sağlanarak test edilmelidir. Yığın liçi, tank liçi veya yerinde liç gibi yöntemlerin uygulanmasıyla zenginleştirme verim performansları araştırılmalı ve bu süreçlerin ölçek büyütme potansiyeli değerlendirilmelidir. Bu tür uygulamalar, büyük miktarlarda uçucu külün sürdürülebilir bir şekilde işlenmesi ve nadir toprak elementlerinin ekonomik olarak geri kazanılması için kritik bir adım olacaktır.
- İki aşamalı olarak uygulanan yöntemde, kimyasal liç işlemi sırasında organik asitler tercih edilmiştir. Çevre dostu olmaları nedeniyle seçilen bu asitler yerine, farklı asit türlerinin de denenmesi önerilmektedir. Özellikle, çevresel etkileri minimize eden ve ekonomik açıdan avantaj sağlayabilecek alternatif asitlerin kullanımı değerlendirilmelidir. Bu, kimyasal işlemlerin sürdürülebilirlik prensiplerine uygun hale getirilmesi açısından önemlidir.
- NTE'lerin ekstraksiyonu ile metal kazanımına yönelik deneysel çalışmalar yapılmalıdır. Bu çalışmalar, pilot tesis ölçeğinde gerçekleştirildiğinde, yüksek tonajlarda daha verimli sonuçlar elde edilebilecektir. Pilot ölçekli deneyler, endüstriyel uygulamalar için gerekli veri ve deneyimi sağlayarak, teknolojinin ticari potansiyelini de ortaya koyacaktır. Ayrıca, uçucu külün geri kazanılabilir bir kaynak olarak değerlendirilmesi, atık yönetimi ve sürdürülebilir kalkınma hedeflerine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Ağaçayak, T. ve Aras, A. 2018. Taguchi Metodu Kullanılarak Sülfürik Asit Ortamında Lateritik Cevherden Nikel Çözünmesinin İncelenmesi.: *M.C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu,* 27(3).

Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash.: *Progress in Energy and Combustion Science* 36(3): 327–363, https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003.

Akar, G.; Polat, M.; Galecki, G. ve Ipekoglu, U. 2012. Leaching behavior of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants.: *Fuel Processing Technology* 104: 50–56, https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.026.

Akcil, A.; Ciftci, H. ve Deveci, H. 2007. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate.: *Minerals Engineering* 20(3): 310–318, https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.016.

Akgül, Ç.M. ve Yoncacı, S. 2021. *Türkiye Kömür Yakıtlı Termik Santral Uçucu Külleri*. Ankara: Türkiye Çimento Sanayicileri Birliği Derneği.

Alkaya, D. 2009. Uçucu Küllerin Zemin İyileştirmesinde Kullanılmasının İncelenmesi.: *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi* 5(1): 61–72, www.teknolojikarastirmalar.com.

Andrew B. Cecala; Andrew D. O'Brien; Joseph Schall; Jay F. Colinet; William R. Fox; Robert J. Franta; Jerry Joy; Wm. Randolph Reed; Patrick W. Reeser; John R. Rounds ve Mark J. Schultz. 2012. Dust Control Handbook for Industrial Minerals Mining and Processing. NIOSH, www.cdc.gov/niosh..

Arslan, V.İ. 2008. Biyoliç yöntemiyle endüstriyel hammaddelerden safsızlıkların uzaklaştırılmasının araştırılması. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Aruntaş, H.Y. 2006. Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli.: *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ. Cilt* 21(1): 193–203.

ASTM C 618. 2023. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, ASTM International, https://doi.org/10.1520/C0618-15.

Atik, S. 2015. Biyoliç yöntemiyle lateritik cevherden nikel kazanımı. Yüksek Lisan Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp [Son erişim tarihi: 23.07.2024].

Aytekin, S. 2009. Uçucu Küllerinin Killi Zeminlerin Islahında Kullanımı. Yüksek Lisans. *Çukurova Üniversitesi*. Fen Bilimleri, Adana.

Baba, A. 2018. Leaching characteristics of wastes from Kemerkoy (Mugla-Turkey) power plant.: *Global NEST Journal* 2(1): 51–57, https://doi.org/10.30955/gnj.000146.

Baba, A. ve Türkman, A. 2001. Investigation of geochemical and leaching characteristics of solid wastes from Yenikoöy (Muğla-Turkey) power plant.: *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 25(4): 321–328, https://doi.org/10.1016/s0140-6701(02)85718-6.

BacTech Environmental Corporation.: 2022. https://bactechgreen.com/press-release/bactech-environmental-provides-project-update-on-tenguel-ponce-enriquez-plant-development/ [Son erişim tarihi: 02.07.2024].

Baig K, S. ve M, Y. 2017. Coal Fired Power Plants: Emission Problems and Controlling Techniques.: *Journal of Earth Science & Climatic Change* 08(07), https://doi.org/10.4172/2157-7617.1000404.

Bayat, O. 1995. Uçucu kül değerlendirilmesinin maliyet analizi.: *Bilimsel Madencilik Dergisi* 34(March): 21–36.

Bayat, O. 1998. Characterisation of Turkish fly ashes.: *Fuel* 77(9–10): 1059–1066, https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00274-3.

Behera, B.C.; Patra, M.; Dutta, S.K. ve Thatoi, H.N. 2014. Isolation and Characterisation of Sulphur Oxidising Bacteria from Mangrove Soil of Mahanadi River Delta and Their Sulphur Oxidising Ability.: *Journal of Applied & Environmental Microbiology* 2(1): 1–5, https://doi.org/10.12691/jaem-2-1-1.

Belviso, C. 2018. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues.: *Progress in Energy and Combustion Science* 65: 109–135, https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.004.

Bharadwaj, A. ve Ting, Y. 2011. From biomining of mineral ores to bio urban mining of industrial waste.: *Environmental Technology and Management Conference 4th ETMC* (June 2014), https://doi.org/10.13140/2.1.2904.1605.

Bilici, H.; Türkoz, M. ve Savaş, H. 2022. Üç farklı termik santralden alınan uçucu külün ince taneli zeminin kompaksiyon ve dayanım özellikleri üzerinde performansı.: *ESOGÜ Müh Mim Fak Derg.* 30(3): 379–388.

Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A. ve Buchert, M. 2013. *Recycling of rare earths: A critical review*. *Journal of Cleaner Production*, pp. 1–22. Elsevier Ltd, 15 July 2013, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037.

Blissett, R.S.; Smalley, N. ve Rowson, N.A. 2014. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content.: *Fuel* 119: 236–239, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.053.

Bosecker, K. 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms.: *FEMS Microbiology Reviews* 20(3–4): 591–604, https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x.

Brandl, H. 2001. Microbial Leaching of Metals.: In Biotechnology Set, pp. 191–224. Wiley, https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch8k.

Brandl, H.; Bosshard, R. ve Wegmann, M. 2001. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi.: *Hydrometallurgy* 59(2–3): 319–326, https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00188-2.

Brierley, C.L. 2008. How will biomining be applied in future? *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 18(6): 1302–1310, https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60002-9.

Brierley, C.L. 2010. Biohydrometallurgical prospects.: In *Hydrometallurgy*, pp. 324–328, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.021.

Brierley, J.A. ve Brierley, C.L. 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy.: *Hydrometallurgy* 59(2–3): 233–239, https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00162-6.

Buonicore, A.J.; Reynolds, J.P.; Theodore, L. ve Farber, P.S. 1980. Control of Fly Ash from Conventional Coal-Fired Utility Boilers.: *Journal of the Air Pollution Control Association* 30(5): 602–611, https://doi.org/10.1080/00022470.1980.10465985.

Burnet, G. 1986. Newer Technologıes For Resource Recovery From Coal Combustion Solid Wastes. 11 11.

Cao, S.; Zhou, C.; Pan, J.; Liu, C.; Tang, M.; Ji, W.; Hu, T. ve Zhang, N. 2018. Study on Influence Factors of Leaching of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash.: *Energy and Fuels* 32(7): 8000–8005, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01316.

Castro, L.; Blázquez, M.L.; González, F. ve Muñoz, J.Á. 2021. Biohydrometallurgy for rare earth elements recovery from industrial wastes.: *Molecules* 26(20), https://doi.org/10.3390/molecules26206200.

Çelik, H. 2005. Refrakter Altın Cevherlerinin/Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı.: *Madencilik* 44(3): 35–46.

Çetinkaya, Z. 2020. TKİ (Çan) linyitlerinin karakterizasyonu ve kükürt gideriminin araştırılması. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.

Chemat, F.; Abert-Vian, M.; Fabiano-Tixier, A.S.; Strube, J.; Uhlenbrock, L.; Gunjevic, V. ve Cravotto, G. 2019. Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges.: *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 118: 248–263, https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.037.

Chen, J.; Deng, X.; Li, S.; Chu, M.; Li, S.; Qiu, J.; Zhang, S. ve Guo, R. 2023. Oil–Source Correlation and Secondary Migration Paths in the Triassic Chang 10 of the Yanchang Formation in the Zhidan Area, Ordos Basin, China: Evidence from Biomarkers, Rare Earth Elements, and Carbazole Signatures.: *Natural Resources Research* 32(4): 1683–1710, https://doi.org/10.1007/s11053-023-10203-6.

Chen, S.-Y. ve Lin, J.-G. 2001. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH.: *Chemosphere* 44(5): 1093–1102, https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00334-9.

Choudhary, A.K.S.; Kumar, S. ve Maity, S. 2024. A study on speciation and enrichment of rare earth elements (REE) by sequential extraction from a potential coal fly ash resource and its role in REE extractability.: *Hydrometallurgy* 224, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106256.

Çiçek, T. ve Çinçin, Y. 2015. Use of fly ash in production of light-weight building bricks.: *Construction and Building Materials* 94: 521–527, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.029.

Çiçek, T. ve Tanrıverdi, M. 2004. Kömüre dayalı termik santral uçucu küllerinden otoklav yöntemi ile hafif tuğla üretimi.: In *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, pp. 76–82. İzmir.

Çiftçi, H. ve Akçil, U.A. 2011. Sülfürlü bir altın cevherinin karışık asidofilik kültürler ile biyooksidasyonu.: *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 4(2): 87–91, www.nobel.gen.tr.

Çinçin, Y. 2015. Linyit Yakan Termik Santral Uçucu Küllerinden Kireç Katkısı ile Hafif Tuğla Üretiminin Araştırılması. Doktora. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Çinçin, Y.; Önel, Ö.; Tanrıverdi, M. ve Çiçek, T. 2019. Katkı malzemesi kullanılmadan uçucu küllerden tuğla üretim olanaklarının değerlendirilmesi.: In *International Symposium on Advanced Engineering Technologies*, pp. 1073–1080. Kahramanmaraş.

Crundwell, F.K. 2003. How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy* 71(1–2): 75–81, https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00175-0.

Dai, S.F.; Zhou, Y.P.; Ren, D.Y.; Wang, X.B.; Li, D. ve Zhao, L. 2007. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzo Coalfield, Chongqing, southwestern China.: *Science in China, Series D: Earth Sciences* 50(5): 678–688, https://doi.org/10.1007/s11430-007-0001-4.

Danouche, M.; Bounaga, A.; Oulkhir, A.; Boulif, R.; Zeroual, Y.; Benhida, R. ve Lyamlouli, K. 2024. Advances in bio/chemical approaches for sustainable recycling and recovery of rare earth elements from secondary resources.: *Science of the Total Environment* 912(September 2023): 168811, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168811.

Demirci, S. 2013. Altın cevherinin biyooksidasyonunda mutasyona uğratılmış bakterinin etkisinin araştırılması. Yüksek Lisans. Çukurova Ünicersitesi, Adana, Türkiye.

Desouky, O.A.; El-Mougith, A.A.; Hassanien, W.A.; Awadalla, G.S. ve Hussien, S.S. 2016. Extraction of some strategic elements from thorium–uranium concentrate using bioproducts of Aspergillus ficuum and Pseudomonas aeruginosa.: *Arabian Journal of Chemistry* 9: S795–S805, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.010.

Devrim Alkaya. 2009. Uçucu Küllerin Zemin İyileştirmesinde Kullanılmasının İncelenmesi.: *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi* 5(1): 61–72, www.teknolojikarastirmalar.com.

Dipta, O.B.; Sobhan, S.K.F. ve Shuvo, A.K. 2023. Assessment of the Combined Effect of Silica Fume, Fly Ash, and Steel Slag on the Mechanical Behavior of Concrete.: *Journal of Civil Engineering and Construction* 12(2): 78–85, https://doi.org/10.32732/jcec.2023.12.2.78.

Dodson, J.R.; Parker, H.L.; García, A.M.; Hicken, A.; Asemave, K.; Farmer, T.J.; He, H.; Clark, J.H. ve Hunt, A.J. 2015. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use.: *Green Chemistry* 17(4): 1951–1965, https://doi.org/10.1039/c4gc02483d.

Dolak, İ. 2020. Eskişehir Bastnasit Cevherinde Bulunan Seryumun Zenginleştirilmesi.: *DÜMF Mühendislik Dergisi* 12(2): 309–315, https://doi.org/10.24012/dumf.837091.

Dresher, W.H. 2004. Producing Copper Nature's Way Bioleaching.

Drobniak, A. ve Mastalerz, M. 2022. Rare Earth Elements: A brief overview.: *Indiana Journal of Earth Sciences* 4, https://doi.org/10.14434/ijes.v4i1.33628.

DSMZ GmbH. DSMZ GmbH, 2024. 71 Acidithiobacillus thiooxidans medium.: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium71.pdf [Son erişim tarihi: 25.08.2024].

Düzyol, S. 2016. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Karadon (Zonguldak) Kömürünün Yağ Aglomerasyonu Davranışının İncelenmesi.: *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture* 31(2): 77–84.

Elbashier, E.; Mussa, A.; Hafiz, M.A. ve Hawari, A.H. 2021. Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview.: *Hydrometallurgy* 204(February): 105706, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105706.

Energy education.: 2024. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Cyclone_separator [Son erişim tarihi: 23.07.2024].

Flick, E.W. 1998. *Industrial solvents handbook*. 5th ed. New Jersey, Amerika.

Franus, W.; Wiatros-Motyka, M.M. ve Wdowin, M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements.: *Environmental Science and Pollution Research* 22(12): 9464–9474, https://doi.org/10.1007/s11356-015-4111-9.

Gahan, C.S.; Srichandan, H.; Kim, D.-J. ve Akcil, A. 2012. Biohydrometallurgy and biomineral processing technology: a review on its past, present and future.: *Research Journal of Recent Sciences* 1(10): 85–99.

Gao, X.; Jiang, L.; Mao, Y.; Yao, B. ve Jiang, P. 2021. Progress, Challenges, and Perspectives of Bioleaching for Recovering Heavy Metals from Mine Tailings.: *Adsorption Science and Technology* 2021, https://doi.org/10.1155/2021/9941979.

Gaustad, G.; Williams, E. ve Leader, A. 2021. *Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts*. *Resources, Conservation and Recycling*, Elsevier B.V., 1 April 2021, https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105213.

Gentina, J.C. ve Acevedo, F. 2016. *Copper bioleaching in Chile*. *Minerals* 1, MDPI AG, 16 March 2016, https://doi.org/10.3390/min6010023.

Gilbertson, B.P. 2000. Creating value through innovation: biotechnology in mining.: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 109(2): 61–67, https://doi.org/10.1179/mpm.2000.109.2.61.

Godbole, P.; Deshpande, K.; Jawadand, S.; Dora, M.L.; Selokar, A.; Daware, G.; Sahu, M.; Nandi, A.K. ve Randive, K. 2024. Innovative Technologies for Recycling and Extraction of REE.: In Randive, K.; Nandi, A.K.; Jain, P.K. ve Jawadand, S. (Eds), *Current Trends in Mineral-Based*

Products and Utilization of Wastes: Recent Studies from India, pp. 1–25. Cham: Springer Nature Switzerland.

Gómez, C. ve Bosecker, K. 1999. Leaching heavy metals from contaminated soil by using thiobacillus ferrooxidans or thiobacillus thiooxidans.: *Geomicrobiology Journal* 16(3): 233–244, https://doi.org/10.1080/014904599270613.

Gonsalvesh, L.; Marinov, S.P.; Stefanova, M.; Yürüm, Y.; Dumanli, A.G.; Dinler-Doganay, G.; Kolankaya, N.; Sam, M.; Carleer, R.; Reggers, G.; Thijssen, E. ve Yperman, J. 2008. Biodesulphurized subbituminous coal by different fungi and bacteria studied by reductive pyrolysis. Part 1: Initial coal.: *Fuel* 87(12): 2533–2543, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.030.

Görhan, G.; Kahraman, E.; Başpınar, M.S. ve Demir, İ. 2008. Uçucu Kül Bölüm I : Oluşumu , Sınıflandırılması ve Kullanım.: *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi* 4(2): 85–94.

Gregory, J. 2005. *Particles in Water*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, https://doi.org/10.1201/9780203508459.

Güler, G.; Güler, E.; İpekoğlu, Ü. ve Mordoğan, H. 2005. Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları.: *Türkiye* 19: 9–12, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/2dc6368837861b4_ek.pdf

Gupta, C.K. ve Krishnamurthy, N. 2005. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press.

Gupta, N.; Gedam, V. V.; Moghe, C. ve Labhasetwar, P. 2017. Investigation of characteristics and leaching behavior of coal fly ash, coal fly ash bricks and clay bricks.: *Environmental Technology and Innovation* 7: 152–159, https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.02.002.

Gupta, V.K. ve Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: Kinetics and equilibrium studies.: *Journal of Hazardous Materials* 152(1): 407–414, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.028.

Haddadin, J.; Dagot, C. ve Fick, M. 1995. Models of bacterial leaching.: *Enzyme and Microbial Technology* 17(4): 290–305, https://doi.org/10.1016/0141-0229(94)00032-8.

Haque, N.; Hughes, A.; Lim, S. ve Vernon, C. 2014. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact.: *Resources* 3(4): 614–635, https://doi.org/10.3390/resources3040614.

Hassanien, W.A.G.; Desouky, O.A.N. ve Hussien, S.S.E. 2014. Bioleaching of some rare earth elements from Egyptian monazite using Aspergillus ficuum and Pseudomonas aeruginosa.: *Walailak Journal of Science and Technology* 11(9): 809–823, https://doi.org/http://dx.doi.org/10.14456/WJST.2014.85.

Hewlett, P.C. ve Liska, M. 2019. Lea's Chemistry of Cement and Concrete.

Hidayah, N.N. ve Abidin, S.Z. 2017. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review.: *Minerals Engineering* 112(July): 103–113, https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014.

Hidayah, N.N. ve Abidin, S.Z. 2018. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review.: *Minerals Engineering* 121(July 2017): 146–157, https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018.

Hirajima, T.; Petrus, H.T.B.M.; Oosako, Y.; Nonaka, M.; Sasaki, K. ve Ando, T. 2010. Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application.: *International Journal of Mineral Processing* 95(1–4): 18–24, https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.03.004.

Hocheng, H.; Su, C. ve Jadhav, U.U. 2014. Bioleaching of metals from steel slag by Acidithiobacillus thiooxidans culture supernatant.: *Chemosphere* 117(1): 652–657, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.089.

Holt, P.K.; Barton, G.W. ve Mitchell, C.A. 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology.: *Chemosphere* 59(3): 355–367, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.023.

Houghton, P.J. ve Raman, A. 1998. Laboratory Handbook For The Fractionation Of Natural Extracts:, https://api.semanticscholar.org/CorpusID:164610031.

Iea. 2023. Critical Minerals Market Review, www.iea.org.

Ismail, K.N.; Hussin, K. ve Idris, S.M. 2007. Pysical, Chemical & Mineralogical Properties of Fly-ash.: *Journal of Nuclear and Related Technology* 4: 47–51.

İzdemir Enerji Elektirik Üretim A.Ş. İzdemir Enerji Elektirik Üretim A.Ş., 2024. Elektrostatik Filtre.: https://www.izdemirenerji.com/santrallerimiz/enerji-santrali/elektrostatik-filtre [Son erişim tarihi: 01.06.2024].

Jadhav, U.U. ve Hocheng, H. 2015. Analysis of Metal Bioleaching from Thermal Power Plant Fly Ash by Aspergillus niger 34770 Culture Supernatant and Reduction of Phytotoxicity During the Process.: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 175(2): 870–881, https://doi.org/10.1007/s12010-014-1323-2.

Jiao, S. ve Zhu, H. 2011. An investigation into the electrochemical recovery of rare earth ions in a CsCl-based molten salt.: *Journal of Hazardous Materials* 189(3): 821–826, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.027.

Joffe, L. ve Knieper, L. 2000. Electrocoagulation.: *Industrial Wastewater* 20–24.

Johnson, D.B. 2014. Biomining-biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials.: *Current Opinion in Biotechnology* 30: 24–31, https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.04.008.

Johnson, L.A. ve Lusas, E.W. 1983. Comparison of alternative solvents for oils extraction.: *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60: 229–242.

Joseph R. Biden; Ryan, P.; Cochran, T.; Rogers, H.; Mikulski, B.; Lowey, N.; Simpson, M.; Kaptur, M.; Alexander, L. ve Feinstein, D. 2017. *Report on Rare Earth Elements from Coal and Coal Byproducts*. January. United States,

https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/01/f47/EXEC-2014-000442 - for Conrad Regis 2.2.17.pdf.

Kabay, N.; Cortina, J.L.; Trochimczuk, A. ve Streat, M. 2010. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications.: *Reactive and Functional Polymers* 70(8): 484–496, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.

Kapçak, E. 2022. Taguchi Metodu Kullanılarak Kaynak Proses Parametrelerinin Optimizasyonu: Somun Kaynak Operasyonu İçin Bir Uygulama. Fen bilimleri enstitüsü, Balıkesir.

Kaplan, G. ve Gültekin, A.B. 2010. The Investigation of Fly Ash Usage in Terms of Environmental and Social Effects In Construction Sector.: In *International Sustainable Buildings Symposium*, Ankara, Türkiye, https://www.researchgate.net/publication/315810261.

Kayali, O.; Fatih, T. ve Ümit, A. 2005. Utilization of Fly Ash in Manufacturing of Building Bricks.: *2005 World of Coal Ash (WOCA)* 3–8.

Kermer, R.; Hedrich, S.; Bellenberg, S.; Brett, B.; Schrader, D.; Schönherr, P.; Köpcke, M.; Siewert, K.; Günther, N.; Gehrke, T.; Sand, W.; Räuchle, K.; Bertau, M.; Heide, G.; Weitkämper, L.; Wotruba, H.; Ludwig, H.M.; Partusch, R.; Schippers, A.; Reichel, S.; Glombitza, F. ve Janneck, E. 2017. Lignite ash: Waste material or potential resource - Investigation of metal recovery and utilization options.: *Hydrometallurgy* 168: 141–152, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.07.002.

Ketris, M.P. ve Yudovich, Y.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals.: *International Journal of Coal Geology* 78(2): 135–148, https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002.

Kızgut, S.; Çuhadaroğlu, D. ve Çolak, K. 2001. Çatalağzı Termik Santralı Uçucu Küllerinden Tuğla Üretim Olanaklarının Araştırılması: (Alton 1995).

Kocaman, T.A. 2016. Kalkopirit, pirit ve pirotit minerallerinin Acidithiobacillus ferrooxidans ile biyoliçi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Kolay, P.K. ve Bhusal, S. 2014. Recovery of hollow spherical particles with two different densities from coal fly ash and their characterization.: *Fuel* 117(PART A): 118–124, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.014.

Kose Mutlu, B.; Cantoni, B.; Turolla, A.; Antonelli, M.; Hsu-Kim, H. ve Wiesner, M.R. 2018. Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation.: *Chemical Engineering Journal* 349(March): 309–317, https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.080.

Krebs, H.A. 1970. The History of the Tricarboxylic Acid Cycle.: *Perspectives in Biology and Medicine* 14(1): 154–172, https://doi.org/10.1353/pbm.1970.0001.

Li, D.; Wen, Y.; Hu, L.; Xu, X.; Spencer, B.S.; Egodawatte, S.; Larsen, S.C. ve Tang, Y. 2024. Phosphonate functionalized magnetic mesoporous silica for rare earth element recovery from

citrate assisted solid waste extracts.: *Applied Geochemistry* 162(August 2023): 105900, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105900.

Liao, C.; Wu, S.; Cheng, F.; Wang, S.; Liu, Y.; Zhang, B. ve Yan, C. 2013. Clean separation technologies of rare earth resources in China.: *Journal of Rare Earths* 31(4): 331–336, https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60281-6.

Lin, R.; Howard, B.H.; Roth, E.A.; Bank, T.L.; Granite, E.J. ve Soong, Y. 2017. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations.: *Fuel* 200: 506–520, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.096.

Liu, P.; Zhao, S.; Xie, N.; Yang, L.; Wang, Q.; Wen, Y.; Chen, H. ve Tang, Y. 2023. Green approach for rare earth element (REE) recovery from coal fly ash.: *Environmental Science and Technology* 57(13): 5414–5423, https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09273.

Long, K.R.; Van Gosen, B.S.; Foley, N.K. ve Cordier, D. 2012. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective, https://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/ [Son erişim tarihi: 05.07.2024].

Made in China.: 2024. https://yasheng.en.made-in-china.com/product/XZHthlYcAope/China-Featured-Products-High-Quality-Industrial-Wet-Dust-Collector-System-Gas-Scrubber-Acid-Mist-Tower-Spray-Tower-Organic-Gas-Treatment-Equipment.html [Son erişim tarihi: 23.07.2024].

McCarthy, M.J. ve Dhir, R.K. 2005. Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction.: In *Fuel*, pp. 1423–1432, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.029.

MENR. 2024. Republic of Türkiye Ministry of Energy and Natural Resources.: https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik [Son erişim tarihi: 14.03.2024].

Mezarcioöz, S. ve Oğulata, T.R. 2010. Süprem Kumaşlarda Patlama Mukavemeti Değerinin Taguchı Ortogonal Dizayna Göre Optimizasyonu.: *Tekstil ve Konfeksiyon* 4: 320–328.

Mishra, D.; Kim, D.-J.; Ahn, J.-G. ve Rhee, Y.-H. 2005. Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review.: *Metals and Materials International* 11(3): 249–256, https://doi.org/10.1007/BF03027450.

Mishra, D.; Kim, D.J.; Ralph, D.E.; Ahn, J.G. ve Rhee, Y.H. 2008. Bioleaching of spent hydro-processing catalyst using acidophilic bacteria and its kinetics aspect.: *Journal of Hazardous Materials* 152(3): 1082–1091, www.sciencedirect.com

Mollah, M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R. ve Cocke, D.L. 2001. Electrocoagulation (EC) — science and applications.: *Journal of Hazardous Materials* 84(1): 29–41, https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5.

Montgomery, D.C. 2017. Design and Analysis of Experiments.: *John wiley & sons*, http://www.researchandmarkets.com/reports/2239523/.

MTA. 2022. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Faaliyet Raporu.

MTA. 2023. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Faaliyet Raporu.

Muddanna, M.H. ve Baral, S.S. 2021. Bioleaching of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using Acidothiobacillus ferrooxidans.: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(1): 104848, https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104848.

Mussatti, D. ve Hemmer, P. 2002. Wet Scrubbers for particulate matter.: *EPA Air Pollution Control Cost Manual* 6.

NATEN. 2024a. Dünyada ve Türkiye`de NTE.: https://naten.tenmak.gov.tr/tr/nte-hakkinda/dunyada-ve-turkiye-de-nte.html [Son erişim tarihi: 10.07.2024].

NATEN. 2024b. Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü.: https://naten.tenmak.gov.tr/tr/nte-hakkinda/nadir-toprak-elementleri.html [Son erişim tarihi: 28.06.2024].

Navake, R. 1986. Bacterial Leaching of Ores and Other Materials.: *Institut für Mikrobiologie, Technische Universität Braunschweig*, http://www.spaceship-earth.org/REM/Naeveke.htm

Ogata, T.; Narita, H. ve Tanaka, M. 2015. Rapid and selective recovery of heavy rare earths by using an adsorbent with diglycol amic acid group.: *Hydrometallurgy* 155: 105–109, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.015.

Onel, O.; Tanriverdi, M. ve Cicek, T. 2017. Utilization of Yatagan Power Plant Fly Ash in Production of Building Bricks.: In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Institute of Physics Publishing, https://doi.org/10.1088/1755-1315/95/4/042012.

Opare, E.O.; Struhs, E. ve Mirkouei, A. 2021. *A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, 1 June 2021, https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917.

Overbeek, J.Th.G. 1977. Recent developments in the understanding of colloid stability.: *Journal of Colloid and Interface Science* 58(2): 408–422, https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90151-5.

Özdestan, Ö. ve Demircan, B. 2020. Transportation of Flavorings and Bioactive Substances in Food Systems with Edible Films and Coatings and Their Effects on Functionality.: *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 26(7): 1245–1256, https://doi.org/10.5505/pajes.2019.35714.

Pan, J.; Nie, T.; Vaziri Hassas, B.; Rezaee, M.; Wen, Z. ve Zhou, C. 2020. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching.: *Chemosphere* 248: 126112, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126112.

Pan, J.; Zhao, X.; Zhou, C.; Yang, F. ve Ji, W. 2022. Study on Solvent Extraction of Rare Earth Elements from Leaching Solution of Coal Fly Ash by P204.: *Minerals* 12(12), https://doi.org/10.3390/min12121547.

Pan, J.; Zhou, C.; Tang, M.; Cao, S.; Liu, C.; Zhang, N.; Wen, M.; Luo, Y.; Hu, T. ve Ji, W. 2018. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure.: *Fuel* 237(January): 555–565, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.139.

Park, J.; Jung, Y.; Kusumah, P.; Lee, J.; Kwon, K. ve Lee, C.K. 2014. Application of ionic liquids in hydrometallurgy.: *International Journal of Molecular Sciences* 15(9): 15320–15343, https://doi.org/10.3390/ijms150915320.

Park, S. ve Liang, Y. 2019. Bioleaching of trace elements and rare earth elements from coal fly ash.: *International Journal of Coal Science & Technology* 6: 74–83, https://doi.org/10.1007/s40789-019-0238-5.

Peiravi, M.; Ackah, L.; Guru, R.; Mohanty, M.; Liu, J.; Xu, B.; Zhu, X. ve Chen, L. 2017. Chemical extraction of rare earth elements from coal ash.: *Minerals & Metallurgical Processing* 34(4): 170–177, https://doi.org/10.19150/mmp.7856.

Peiravi, M.; Dehghani, F.; Ackah, L.; Baharlouei, A.; Godbold, J.; Liu, J.; Mohanty, M. ve Ghosh, T. 2021. A Review of Rare-Earth Elements Extraction with Emphasis on Non-conventional Sources: Coal and Coal Byproducts, Iron Ore Tailings, Apatite, and Phosphate Byproducts.: *Mining, Metallurgy & Exploration* 38(1): 1–26, https://doi.org/10.1007/s42461-020-00307-5.

Poon, C.S.; Kou, S.C. ve Lam, L. 2002. Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks.: *Construction and Building Materials* 16(5): 281–289, https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00019-3.

Pospiech, B. ve Kujawski, W. 2015. Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation.: *Reviews in Chemical Engineering* 31(2): 179 – 191, https://doi.org/10.1515/revce-2014-0048.

Poyraz, Ö. ve Yandi, N. 2021. Kompresör ve Türbin Palelerinin Fikstür Tasarımlarının Parametrik Analiz ve Sonlu Eleman Simülasyonları ile İncelenmesi.: *European Journal of Science and Technology* 97–105, https://doi.org/10.31590/ejosat.989033.

Rahman, M.M.; Nagasaki, S. ve Tanaka, S. 1999. A model for dissolution of CaO - SiO2 - H2O gel at Ca/Si > 1.: *Cement and Concrete Research*. 1999.

Ramanathan, T. ve Ting, Y.P. 2016. Alkaline bioleaching of municipal solid waste incineration fly ash by autochthonous extremophiles.: *Chemosphere* 160: 54–61, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.055.

Ramme, B.; Noegel, J. ve Rhatgi, P. 2013. Separation of cenospheres from fly ash: 2(12), https://doi.org/10.1016/j.(73).

Ranjbar, N. ve Kuenzel, C. 2017. Cenospheres: A review.: *Fuel* 207: 1–12, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.059.

Rasoulnia, P.; Barthen, R. ve Lakaniemi, A.M. 2021. A critical review of bioleaching of rare earth elements: The mechanisms and effect of process parameters.: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51(4): 378–427, https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1727718.

Rawlings, D.E. 1997. *Biomining*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, https://doi.org/10.1007/978-3-662-06111-4.

Rawlings, D.E. 2002. Heavy metal mining using microbes.: *Annual Review of Microbiology* 56(May): 65–91, https://doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.161052.

Rawlings, D.E. 2011. Some important developments in the 1920s.: *19th International Biohydrometallurgy Symposium* 451–478, https://doi.org/10.1049/pbht032e_ch18.

Rawlings, D.E.; Dew, D. ve du Plessis, C. 2003. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates.: *Trends in Biotechnology* 21(1): 38–44, https://doi.org/10.1016/S0167-7799(02)00004-5.

Rawlings, D.E. ve Johnson, D.B. 2007. The microbiology of biomining: Development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia.: *Microbiology* 153(2): 315–324, https://doi.org/10.1099/mic.0.2006/001206-0.

Reed, D.W.; Fujita, Y.; Daubaras, D.L.; Jiao, Y. ve Thompson, V.S. 2016. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts.: *Hydrometallurgy* 166: 34–40, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.006.

Şahiner, M.; Akgök, Z.Y.; Arslan, M. ve Ergin, H.M. 2017. Dünyada ve Türkiye'de Nadir Toprak Elementleri.

Sand, W. ve Gehrke, T. 2006. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria.: In *Research in Microbiology*, pp. 49–56, https://doi.org/10.1016/j.resmic.2005.07.012.

Sandeep, P.; Maity, S.; Mishra, S.; Chaudhary, D.K.; Dusane, C.B.; Pillai, A.S. ve Kumar, A.V. 2023. Estimation of rare earth elements in Indian coal fly ashes for recovery feasibility as a secondary source.: *Journal of Hazardous Materials Advances* 10(January): 100257, https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100257.

Sapko, M.J.; Cashdollar, K.L. ve Green, G.M. 2007. Coal dust particle size survey of US mines.: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20(4–6): 616–620, https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.04.014.

Schippers, A. ve Sand, W. 1999. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur.: *Applied and Environmental Microbiology* 65(1): 319–321.

Sear, L.K.A. 2001. *Properties and use of coal fly ash: A valuable industrial by-product*. Thomas Telford Publishing.

Seidel, A.; Zimmels, Y. ve Armon, R. 2001. Mechanism of bioleaching of coal fly ash by Thiobacillus thiooxidans. Chemical Engineering Journal83.

Seidler, M. ve Malloy, K. 2020. a Comprehensive Survey of Coal Ash Law and Commercialization: (January): 1–94.

Şen, P.; Kuşcu, E. ve Ak, S. 2012. Nadir toprak elementler, özellikleri, cevherleşmeleri ve Türkiye nadir toprak element potansiyeli.: *MTA Ekonomi Bülteni* 1–8, https://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/dogal-kaynaklar-ve-ekonomi-bulteni

Seredin, V. V. 2010. A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores.: *Geology of Ore Deposits* 52(5): 428–433, https://doi.org/10.1134/S1075701510050077.

Serencam, H. ve Uçurum, M. 2019. Taguchi Deney Tasarımı Kullanılarak Uçucu Kül ile Ni (II) Gideriminde Bazı Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkinliğinin İrdelenmesi.: *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 8(1): 336–344, https://doi.org/10.28948/ngumuh.517135.

Sever, E. 2006. İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliç Uygulaması. Yüksek Lisans. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Singh, G. 2005. Environmental Assessment of Fly Ash from some Thermal Power Stations for Reclamation of Mined out Areas.: *Fly ash Utilization Programme, TIFAC, DST, New Delhi* 4: 9.1-9.10.

Skirrow, R.G.; Mernagh, T.P.; Thorne, J.P.; Huston, D.L.; Dulfer, H. ve Senior, A.B. 2013. *Critical commodities for a high-tech world: Australia's potential to supply global demand*. Canberra, Australia., https://www.researchgate.net/publication/301629342.

Skoog, D.A.; Holler, F.J. ve Crouch, S.R. 2017. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.

Stahl, E. (Ed). 1969. *Thin-Layer Chromatography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, https://doi.org/10.1007/978-3-642-88488-7.

Statista. 2024. Dünya genelinde nadir toprak elementleri üretiminin dağılımı.: https://www.statista.com/statistics/270277/mining-of-rare-earths-by-country/ [Son erişim tarihi: 10.07.2024].

Stojković, M.; Ristić, M.; Đolić, M.; Perić Grujić, A. ve Onjia, A. 2024. Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly and Bottom Ashes by Ultrasonic Roasting Followed by Microwave Leaching.: *Metals* 14(4), https://doi.org/10.3390/met14040371.

Sun, X.; Ji, Y.; Hu, F.; He, B.; Chen, J. ve Li, D. 2010. The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction.: *Talanta* 81(4–5): 1877–1883, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.041.

Taguchi, G. 1987. *System of Experimental Design: : Engineering Methods to Optimize Quality and Minimize Costs*. UNIPUB/Kraus International Publications2. UNIPUB/Kraus International Publications.

Tanaydın, M.K. 2021. Hidrometalurjik Yöntemlerle Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması.: *International Journal of Pure and Applied Sciences* 7(2): 288–304, https://doi.org/10.29132/ijpas.908824.

TEIAŞ. 2024. TEIAŞ.: *Turkish Electricity Transmission Corporation*. https://www.teias.gov.tr/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri.

Thomas, B.S.; Dimitriadis, P.; Kundu, C.; Vuppaladadiyam, S.S.V.; Raman, R.K.S. ve Bhattacharya, S. 2024. *Extraction and separation of rare earth elements from coal and coal fly ash: A review*

on fundamental understanding and on-going engineering advancements. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, Elsevier Ltd, 1 June 2024, https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112769.

Topal, M.; Topal Arslan, I.E.; Aslan, S. ve Kılıç, M. 2011. Termik Santral Uçucu Külü, Termik ve Arıtma Çamurundan Ağır Metallerin Liçlenebilirliği.: *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi* 15(2): 97–104.

Topçu, İ.B. ve Canbaz, M. 2001. Uçucu kül kullanımının betondaki etkileri.: *Eng.&Arch.Fac.Osmangazi University* XIV(2): 11–23.

Topçu, İ.B. ve Karakurt, C. 2007. Uçucu kül ve yüksek fırın cürufunun çimento üretiminde katkı olarak kullanımı:, pp. 395–404. İstanbul: 7. Ulusal Beton Kongresi, İstanbul.

Torch air.: 2024. https://torch-air.com/blog/industrial-baghouse-dust-collector [Son erişim tarihi: 23.07.2024].

Torma, A.E. 1991. New Trends in Biohydrometallurgy.: *Mineral Bioprocessing* 43–55.

Traore, M.; Gong, A.; Wang, Y.; Qiu, L.; Bai, Y.; Zhao, W.; Liu, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Wu, H.; Li, S. ve You, Y. 2023. Research progress of rare earth separation methods and technologies.: *Journal of Rare Earths* 41(2): 182–189, https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.009.

TS EN 197-1. 2012. Cement – Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements, Turkish Standards Institute.

Türker, P.; Erdoğan, B.; Katnaş, F. ve Yeğinobalı, A. 2009. *Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri*. 4th ed. Ankara: Fersa Matbaacılık.

Türkmenoğlu, M.; Anıl, M. ve Erkuş, F.Ş. 2014. Ege Bölgesindeki Termik Santrallerden Alınan Uçucu Küllerin Liç Karakteristiklerinin Belirlenmesi.: *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 29(2): 131–140.

Tütünlü, F. ve Atalay, Ü. 2001. Utilization of Fly Ash in Manufacturing of Building Bricks.: In *International Ash Utilization Symposium*, p. Paper #13. Center for Applied Energy Research University of Kentucky.

Urunkar, Y.; Pandit, A.; Bhargava, P.; Joshi, J.; Mathpati, C.; Vasanthakumaran, S.; Jain, D.; Hussain, Z.; Patel, S. ve More, V. 2018. Light-weight thermal insulating fly ash cenosphere ceramics.: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 15(6): 1467–1477, https://doi.org/10.1111/ijac.12906.

USGS. 2024. U. S. Geological Survey National Minerals Information Center, Rare earth statistics and information.: https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information [Son erişim tarihi: 13.03.2024].

Valdés, J.; Pedroso, I.; Quatrini, R.; Dodson, R.J.; Tettelin, H.; Blake, R.; Eisen, J.A. ve Holmes, D.S. 2008. Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: From genome sequence to industrial applications.: *BMC Genomics* 9, https://doi.org/10.1186/1471-2164-9-597.

Vikipedi. 2024a. Kömürle çalışan bir termik santralin diyagramı .: https://tr.wikipedia.org/wiki/Termik_santral [Son erişim tarihi: 02.06.2024].

Vikipedi. 2024b. Asetik asit.: https://tr.wikipedia.org/wiki/Asetik_asit [Son erişim tarihi: 28.07.2024].

Vikipedi. 2024c. Sitrik asit.: https://tr.wikipedia.org/wiki/Sitrik_asit [Son erişim tarihi: 28.07.2024].

Wang, L.; Zhang, G.; Wang, P. ve Yu, S. 2018. Effects of fly ash and crystalline additive on mechanical properties of two-graded roller compacted concrete in a high RCC arch dam.: *Construction and Building Materials* 182: 682–690, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.101.

Wang, Z.; Dai, S.; Zou, J.; French, D. ve Graham, I.T. 2019. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction.: *International Journal of Coal Geology* 203: 1–14, https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.01.001.

Watling, H.R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review.: *Hydrometallurgy* 84(1–2): 81–108, https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001.

Wen, Z.; Zhou, C.; Pan, J.; Cao, S.; Hu, T.; Ji, W. ve Nie, T. 2020. *Recovery of rare-earth elements from coal fly ash via enhanced leaching*. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, pp. 1–15. Routledge, 2020, https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1790537.

Xie, F.; Zhang, T.A.; Dreisinger, D. ve Doyle, F. 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions.: *Minerals Engineering* 56: 10–28, https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021.

Yadav, A.; Ranjan, A. ve Yadav, S. 2023. Review on Chemical Composition of Essential Oil Extracted from Aromatic Plants by Hydrodistillation and Steam Distillation Review on Chemical Composition of Essential Oil Extracted from Aromatic Plants by Hydrodistillation and Steam Distillation: 1581–1600.

Yang, L.; Zhao, D.; Yang, J.; Wang, W.; Chen, P.; Zhang, S. ve Yan, L. 2019. Acidithiobacillus thiooxidans and its potential application.: *Applied Microbiology and Biotechnology* 103(19): 7819–7833, https://doi.org/10.1007/s00253-019-10098-5.

Yıldız, N. 2016. *Nadir Toprak Elementi*. Ankara, Türkiye: TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

Yılmaz, H. 2015. Characterization and comparison of leaching behaviors of fly ash samples from three different power plants in Turkey.: *Fuel Processing Technology* 137: 240–249, https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.011.

Zhang, J.; Zhang, X.; Su, X.; Du, H.; Lu, Y. ve Zhang, Q. 2024. Rare Earth Extraction from Phosphogypsum by Aspergillus niger Culture Broth.: *Molecules* 29(6): 1–11, https://doi.org/10.3390/molecules29061266.

Zhang, J.; Zhao, B. ve Schreiner, B. 2016. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer International Publishing, https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0.

Zhang, S.; Yan, L.; Xing, W.; Chen, P.; Zhang, Y. ve Wang, W. 2018. Acidithiobacillus ferrooxidans and its potential application.: *Extremophiles* 22(4): 563–579, https://doi.org/10.1007/S00792-018-1024-9

Zhang, Y.; Gu, F.; Su, Z.; Liu, S.; Anderson, C. ve Jiang, T. 2020. Hydrometallurgical recovery of rare earth elements from ndfeb permanent magnet scrap: A review.: *Metals* 10(6): 1–34, https://doi.org/10.3390/met10060841.

Zhang, Y.; Sun, Q. ve Yang, X. 2018. Changes in color and thermal properties of fly ash cement mortar after heat treatment.: *Construction and Building Materials* 165: 72–81, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.029

Zhang, Z.; Jia, Q. ve Liao, W. 2015. Chapter 277 - Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources.: In Bünzli, J.-C. ve Pecharsky, V.K. (Eds), Including Actinides , Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, pp. 287–376. Elsevier, https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00004-1.

Zhu, L. ve Chen, J. 2011. Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin.: *Journal of Rare Earths* 29(10): 969–973, https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60580-7.

Zhu, L.L.; Guo, L.; Zhang, Z.J.; Chen, J. ve Zhang, S.M. 2012. The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation.: *Science China Chemistry* 55(8): 1479–1487, https://doi.org/10.1007/s11426-012-4632-8.

Zyrkowski, M.; Neto, R.C.; Santos, L.F. ve Witkowski, K. 2016. Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit.: *Fuel* 174: 49–53, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.061.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Yasin Çinçin

Eğitim

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi	2015
Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi	2012

Çalışma Tecrübesi

Yıl	İşyeri	Unvan
2023-	Pamukkale Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2016-2023	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Cicek, T., & Çinçin, Y. (2015). Use of fly ash in production of light-weight building bricks. Construction and Building Materials, 94, 521-527, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.029

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:

1. Çinçin, Y., Önel, Ö., Tanrıverdi, M., Çiçek, T., (2019). Katkı malzemesi kullanılmadan uçucu küllerden tuğla üretim olanaklarının değerlendirilmesi, Yayın Yeri: International Symposium on Advanced Engineering Technologies, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)