

Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi

Production of rare earth elements from primary and secondary resources

Oktay CELEP^{*1,a}, Ersin Y. YAZICI^{1,b}, Hacı DEVECİ^{1,c}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, 61080, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 07.07.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 28.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2020

Öz

Nadir toprak elementleri (NTE), yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli olan yüksek teknolojik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek ekonomik değere ve temin edilme riskine sahip olmaları nedeniyle kritik hammaddeler olarak listelenmektedirler. Elektrikli-elektronik cihazlar (cep telefonu, bilgisayar, TV gibi), şarj edilebilir piller (NiMH piller), modern tıp cihazları (MR cihazı gibi), rüzgâr türbinleri, katalitik dönüştürücüler, motorlar (uçak, elektrikli araç motorları), cam ve seramik sanayi, petrol rafinerisi, güneş panelleri gibi ileri teknolojik ürünlerin uygulandığı pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Hibrit ve elektrikli araçların ve rüzgâr türbinlerin yaygınlaşmasıyla beraber nadir toprak elementlerine olan talep giderek artmaktadır. NTE içeren pek çok mineral bulunmasına karşın endüstriyel öneme sahip en yaygın mineraller bastnazit, monazit ve ksenotimdir. Bu minerallerin dışında mıknatıslar, floresan lambalar, katalizörler ve şarj edilebilir piller de, nadir toprak elementi içeren önemli ikincil kaynaklardır. Bu çalışmada, NTE'nin kritik hammadde olarak önemi, potansiyeli, birincil ve ikincil kaynaklardan üretim teknolojileri değerlendirilmiştir. Minerallerden ve ikincil kaynaklardan geri kazanım yöntemleri akım şemalarıyla beraber tartışılmıştır. Önemli bir ikincil kaynak olan Nd-Fe-B mıknatıslar, nikel-metal hidrür piller ve floresan lamba atıkları detaylı olarak irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Cevher zenginleştirme, Geri kazanım, Hidrometalurji, Kritik hammadde, Liç, Nadir toprak elementleri (NTE)

Abstract

Rare earth elements (REE) are utilized in the production of high-tech products that are resistant to high temperature, abrasion, and corrosion. They are termed critical raw materials due to their high economic value and risk of availability. REE are used in many fields where advanced technological products such as electric-electronic devices (mobile phones, computers, TVs), rechargeable batteries (NiMH batteries), modern medical devices (MR), wind turbines, catalytic converters, engines (aircraft, electric vehicle engines), glass and ceramic industry oil refinery, solar panels are applied. With the widespread use of hybrid and electric vehicles and wind turbines, the demand for rare earth elements is increasing. Although there are many REE-bearing minerals, the most common minerals of industrial interest are bastnäzite, monazite and xenotime. In addition to these minerals, magnets, fluorescent lamps, catalysts and rechargeable batteries are also secondary sources containing important rare earth elements. In this study, their importance, potential, and production technologies of primary and secondary sources are evaluated. Recovery methods from minerals and secondary sources are discussed with flow charts. Important secondary sources such as Nd-Fe-B magnets, nickel-metal hydride batteries, and fluorescent lamp waste are discussed in detail.

Keywords: Mineral processing, Recycling, Hydrometallurgy, Critical raw material, Leaching, Rare earth elements (REE)

*^a Oktay CELEP, ocelep@ktu.edu.tr, Tel: (0462) 377 41 18, orcid.org/0000-0001-9024-4196

^b orcid.org/0000-0002-8711-0784

^c orcid.org/0000-0003-4105-0912

1. Giriş

Teknolojik gelişimin sağlanabilmesi ve ülkeler arası rekabet gücünün artırılması amacıyla katma değeri yüksek yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu hedef doğrultusunda öncelikli alanlarda hammadde ihtiyacını sağlamak için nadir toprak elementleri (NTE) gibi kritik hammaddelerin aranması, üretilmesi ve ileri teknolojik ürünlerde kullanılmasına yönelik çalışmalara öncelik verilmesi gerekmektedir. Artan hammadde talebi ve tüketiminin karşılanabilmesi için doğal kaynakların korunması, sürdürülebilir geri dönüşüm/kazanım olanaklarının araştırılması ve ileri teknolojik ürünlerde kullanılması önemli olacaktır.

NTE, yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli ileri teknolojik malzeme üretiminde çok farklı sektörlerde kullanılmaları nedeniyle stratejik elementler olarak değerlendirilmektedir. Benzer kimyasal özelliğe sahip 15 adet lantanit grubu elementlerinden ve bunlara ilave olarak skandiyum ve itriyum içeren toplam 17 elementten oluşmaktadır (Tablo 1) (Krishnamurthy ve Gupta, 2016). Lantan (La), Seryum (Ce), Praseodim (Pr), Neodimyum (Nd), Prometyum (Pm) ve Samaryum (Sm) hafif nadir toprak elementleri olarak; Evropiyum (Eu), Skandiyum (Sc), İttriyum (Y), Gadolinyum (Gd), Terbiyum (Tb), Dispersiyum (Dy), Holmiyum (Ho), Erbiyum (Er), Tulyum (Th), İterbiyum (Yb) ve Lutesyum (Lu) ise ağır nadir toprak elementleri olarak sınıflandırılmaktadır (Connelly vd., 2005; Jha vd., 2016). NTE üretiminin çoğu bastnazit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlanmakla beraber oksitli, karbonatlı, silikatlı ve fosfatlı bileşikler içeren çok sayıda (250'den fazla) mineralde farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tablo 2) (Vijayan vd., 1989; Zhang ve Edwards, 2012; Jordens vd., 2013). Minerallerden NTE'nin kazanımında flotasyon, manyetik ve gravite zenginleştirme yöntemlerinin yanı sıra hidrometalurjik yöntemler de kullanılmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2016).

NTE, elektrikli-elektronik cihazlar (cep telefonu, bilgisayar, TV gibi), şarj edilebilir piller (NiMH piller), modern tıp cihazları (MR cihazı gibi), katalitik dönüştürücüler, motorlar (uçak, hibrit araçlar, rüzgar türbinleri), cam ve seramik sanayi, petrol rafineri, güneş panelleri gibi ileri teknolojik pek çok cihaz ve ekipmanın üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tablo 3) (Binnemas vd., 2013; Krishnamurthy ve Gupta, 2016; USGS, 2020). Neodimyum, terbiyum ve dispersiyum gibi elementler elektrikli cihazların motorlarında, rüzgâr türbinlerinde ve bilgisayar sabit disklerinde

kullanılan NdFeB mıknatıs üretiminde kullanılırlar. İttriyum, renkli televizyon, yakıt hücreleri ve flüoresan lambaların üretiminde yaygın olarak kullanılan temel bir bileşendir. Seryum ve lantan elementleri çoğunlukla katalitik dönüştürücülerde kullanılır. Evropiyum kompakt flüoresan ampullerde, televizyonlarda ve cep telefonu ekranlarında kullanılır. Cep telefonlarında (kamera, hoparlör, batarya, elektronik devrelerinde, ekran ve titreşim sistemlerinde) neodimyum, lantan, praseodim, terbiyum, dispersiyum, gadolinyum, itriyum, evropiyum olmak üzere sekiz adet NTE kullanılmaktadır. Sc-AI, Sc-Mg, Y-AI, Y-Mg ve Nd-Mn gibi nadir toprak elementi alaşımları, yüksek sıcaklıklarda korozyon direncini arttırmaları ve oksitlenmeyi önleyici özelliklerinden dolayı metalürjide de yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Yıldız, 2016; MTA, 2017).

Türkiye'de MTA tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Eskişehir'de (Beylikahır, Kızılcaören) bastnazit-florit-barit yatağı tespit edilmiştir. Bu yatak 4 milyon ton rezerve sahip olup ortalama %3 NTE içermektedir (Kul vd., 2008). Ayrıca Malatya-Kuluncak yöresi de önemli bir NTE potansiyeli olarak görülmektedir. Bölgede 100 ton %24 tenörlü britolit cevherleşmesi olduğu tahmin edilmektedir (MTA, 2017). Ayrıca, Isparta (Çanaklı), Kanta (Mortaş-Doğankuzu) ve Malatya'da (Sofular) önemli NTE cevherleşmeleri bulunmaktadır (Kurşun ve Terzi, 2018; Akıska vd., 2019).

Dünya emtia arzı ve talebi göz önüne alınarak çeşitli kuruluşlar (Avrupa Komisyonu, ABD Enerji Bakanlığı) tarafından kritik hammaddeler belirlenmekte ve hazırlık eylem planları yayımlanmaktadır. 2017 yılında yayımlanan en son raporda verilen 27 hammadde, temin edilme riski açısından kritik hammaddeler olarak adlandırılmışlardır. Bu rapora, 2014 yılında yayımlanan listenin dışında 9 yeni hammadde ilave edilmiştir. Buna duruma göre nadir toprak elementlerinin tamamı kritik hammadde olarak tanımlanmıştır (EC, 2017 ve 2019).

Hibrit/elektrikli araçların ve rüzgâr türbinlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber nadir toprak elementlerine olan talep giderek artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak 2017 yılındaki 132.000 ton olan dünya NTE üretimi, son 2 yılda artarak yaklaşık 213.000 ton'a ulaşmıştır. 2019 yılı verilerine göre toplam NTE üretiminin yaklaşık %62'sini Çin üretmekte olup onu sırasıyla ABD (%12) ve Avustralya (%10) takip etmektedir. Toplam 120 milyon ton olan dünya NTE rezervinin %36'sına Çin sahip olup Brezilya ve Vietnam %18'lik paya sahiptir (Tablo 4) (USGS, 2020).

Tablo 1. Nadir toprak elementleri ve bazı özellikleri (Gschneidner ve Daane, 1988, Gschneidner, 1990; Tran, 1991; Jackson ve Christiansen, 1993; Gschneidner vd., 1995; McGill, 2000; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Zhang ve Edwards, 2012; Krishnamurthy ve Gupta, 2016; Dostal, 2017)

Element	Simge	Atom Numarası	Atom Ağırlığı	Yoğunluk, gr/cm ³	Ergime noktası, °C	Kaynama noktası, °C	Vicker's sertliği (kg/mm ²)
Skandiyum	Sc	21	44.95	2.989	1541	2831	85
İtriyum	Y	39	88.90	4.469	1522	3338	38
Lantan	La	57	138.90	6.146	918	3457	37
Seryum	Ce	58	140.11	8.160	798	3426	24
Praseodim	Pr	59	140.90	6.773	931	3515	37
Neodimyum	Nd	60	144.24	7.008	1021	3068	35
Prometyum	Pm	61	145.00	7.264	1042	-	-
Samaryum	Sm	62	150.30	7.520	1074	1791	45
Evropiyum	Eu	63	151.96	5.244	822	1597	17
Gadolinyum	Gd	64	157.25	7.901	1313	3266	57
Terbiyum	Tb	65	158.92	8.230	1356	3223	46
Dispersiyum	Dy	66	162.50	8.551	1412	2562	42
Holmiyum	Ho	67	164.93	8.795	1474	2695	42
Erbiyum	Er	68	167.26	9.066	1529	2863	44
Tulyum	Tm	69	168.93	9.321	1545	1947	48
İterbiyum	Yb	70	173.04	6.966	819	1194	21
Lutesyum	Lu	71	174.97	9.841	1663	3395	77

Tablo 2. Nadir toprak elementlerini içeren önemli mineraller (Ferron vd., 1991; Jackson ve Christiansen, 1993; McGill, 2000; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Long vd., 2010 ve 2012; Dushyanthaa vd., 2020)

Mineral	Formül	NTE içeriği, %
Aeskinit	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	% 15.5-19.5 Ce ₂ O ₃ ; % 0.9-4.5 (Y, Er) ₂ O ₃
Bastnazit	(Ce,La,Pr)(CO ₃)F	% 36.9-40.5 Ce ₂ O ₃ ; % 36.3-36.6 (La, Pr...) ₂ O ₃
Öksenit	(Y,Ce,Ca,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆	% 18.2-27.7 (Y, Er) ₂ O ₃ ; % 16-30 (Ce, La...) ₂ O ₃
Fergusonit	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O ₄	% 31-42 Y ₂ O ₃ ; % 0.9-6 (Ce, La...) ₂ O ₃ ; % 0-14 Er ₂ O ₃
Gadolinit	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	% 30.7-46.5 Y ₂ O ₃ ; % 5.23 (Ce, La...) ₂ O ₃
Loparit	(Na,Ca,Ce,Sr) ₂ (Ti,Ta,Nb) ₂ O ₆	% 32-34 (Ce, La...) ₂ O ₃
Monazit	(Ce,La...)PO ₄	% 50-68 (Ce, La...) ₂ O ₃
Ortit	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O,OH]	% 0-6 Ce ₂ O ₃ ; % 0-7 La ₂ O ₃ ; % 0-8 Y ₂ O ₃
Parisit	Ca(Ce,La...) ₂ (CO ₃)F ₂	% 26-31 Ce ₂ O ₃ ; % 27.3-30.4 (La, Nd...) ₂ O ₃ ; % 8 Y
Piriorit	(Y,Er,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	% 21.1-28.7 (Y, Er) ₂ O ₃ ; % 3.7-4.3 Ce ₂ O ₃
Samarskit	(Y,Er,U,Ce,Th) ₄ (Nb,Ta) ₆ O ₂	% 6.4-14.5 Y ₂ O ₃ ; % 2.7-13.4 Er ₂ O ₃ ; % 0.25-3.2 Ce ₂ O ₃ ; % 0.37-1 La ₂ O ₃ ; % 0.74-4.2 (Pr, Nd) ₂ O ₃
Torit	ThSiO ₄	% 0.37-1 La ₂ O ₃ ; % 0.74-4.2 (Pr, Nd) ₂ O ₃
Ksenotim	YPO ₄	% 52-62 Y ₂ O ₃
İtroserit	(Ca,Y,Ce,Er)F ₂ ·3H ₂ O	% 8.5-11.5 Ce; % 14.3-37.7 Y

Tablo 3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları (Greinacher, 1981; Jackson ve Christiansen, 1993; Long vd., 2010; Gschneidner, 2011a,b; Zhang ve Edwards, 2012; Haque vd., 2014; Dushyanthaa vd., 2020)

Kullanım alanları	Kullanıldığı ekipman, cihaz ya da sistemler
Mıknatıslar	Motorlar, disk sürücüler ve motorları, jeneratörler, mikrofon ve hoparlörler, manyetik rezonans görüntüleme cihazı (MRI), fren sistemi ve otomobil parçaları, iletişim sistemleri, rulmanlar, mikrodalga tüpleri, soğutma sistemleri, alaşımlar
Katalizörler	Petrol rafinasyonu, kimyasal prosesler, katalitik dönüştürücüler, mazot katkısı, endüstriye atık temizleme sistemleri
Elektronik cihazlar	Ekranlar (CRT; PDP; LCD), lazerler, medikal görüntüleme cihazları, fiber optik, sensörler
Cam	Parlatma bileşikler, optik camlar, optik termal sensörler, termal aynalar
Seramik	Kapasitörler, sensörler, renklendiriciler, sintilatör
Alaşımlar	Hidrojen depolama (NiMH piller, yakıt hücreleri), çelik, dökme demir, süper alaşımlar
Diğer	Su arıtma, floresan lambalar, pigmentler, gübre, tıbbi izleme, kaplamalar

Tablo 4. Dünya nadir toprak elementleri rezerv ve üretim miktarları (USGS, 2020)

Ülke	Üretim, ton		Rezerv, x10 ³ ton
	2018	2019	
ABD	18.000	26.000	1.400
Avustralya	21.000	21.000	3.300
Brezilya	1.100	1.000	22.000
Burundi	630	600	-
Çin	120.000	132.000	44.000
G. Afrika	-	-	790
Grönland	-	-	1.500
Hindistan	2.900	3.000	6.900
Kanada	-	-	830
Madagaskar	2.000	2.000	-
Myanmar	19.000	22.000	-
Rusya	2.700	2.700	12.000
Tanzanya	-	-	890
Tayland	1.000	1.800	-
Vietnam	920	900	22.000
Diğer	60	-	310
Toplam	~190.000	213.000	116.000

2. Birincil ve ikincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

NTE içeren pek çok mineral bulunmasına karşın NTE üretiminin yapıldığı en yaygın mineraller monazit, bastnazit ve ksenotimdir (Tablo 2). Bunlarla birlikte iyon adsorbe eden killer de önemli bir NTE kaynağıdır (Gschneidner, 2011b; Jha vd., 2016; Zhang ve Edwards, 2012; Haque vd., 2014). Loparit, Rusya'da NTE üretiminde kullanılsa da dünya toplam üretimdeki payı düşüktür (<%3) (Kosynkin vd., 1993). Bu minerallerin dışında atık miktatsızlar, floresan lambalar, katalizörler ve şarj edilebilir piller de önemli NTE içeren ikincil kaynaklardır. Ayrıca, kömür ve uçucu küller de potansiyel NTE kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Kashiwakura vd., 2013; Franus vd., 2015; Taggart vd., 2017; Dai ve Finkelman, 2018; Kurşun ve Terzi, 2018; U.S. Geological Survey, 2019).

2.1. Birincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

Cevherlerden NTE kazanımında yaygın bir şekilde flotasyon, manyetik, elektrostatik ve gravite ayırma (sallantılı masa, spiraller) yöntemleri veya bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılmaktadır. NTE içeren cevherler genellikle barit, florit, kalsit, silikat ve demir mineralleriyle birlikte bulunurlar. Bu gang mineralleri, zenginleştirme işlemlerini zorlaştırmaktadırlar.

2.1.1. Fiziksel/fizikokimyasal yöntemler

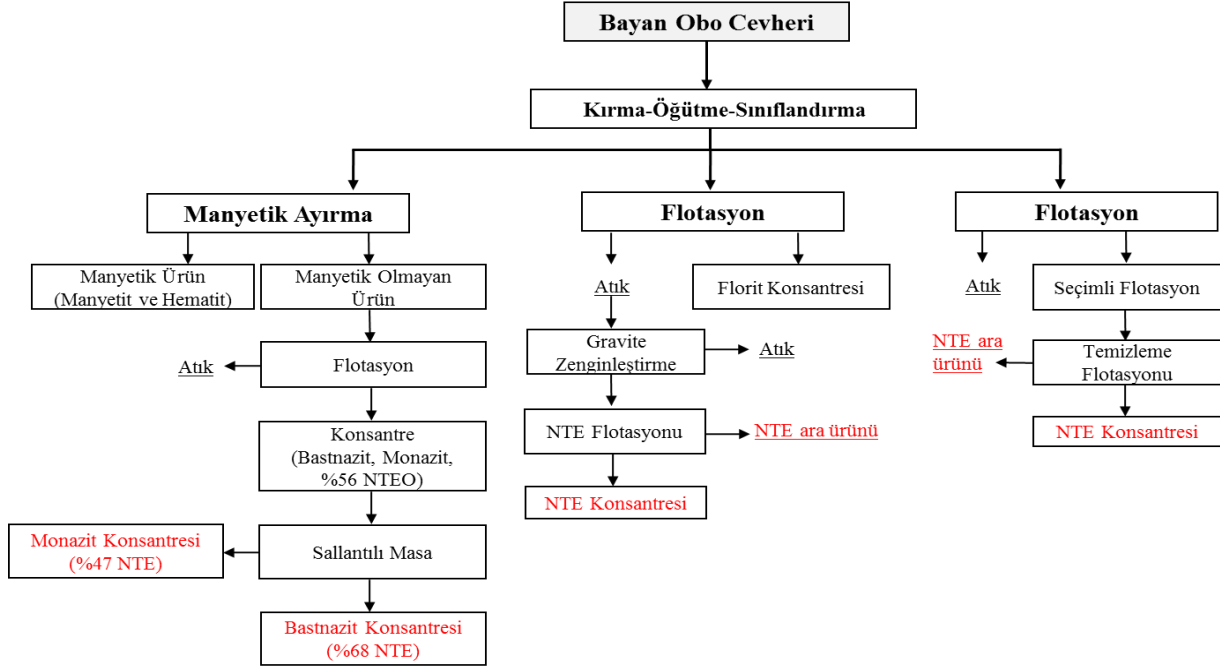
Mountain Pass (ABD, California) ve Bayan Obo (Çin) dünyanın en büyük NTE üretimi yapılan

bastnazit/monazit içeren cevher yataklarıdır. Cevherlerden NTE'lerin yanı sıra manyetit, florit, hematit ve niyobyum oksitler de yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bastnazit ve monazit içeren Bayan Obo (Çin) cevheri, 1927 yılında demir cevheri olarak işletilmeye başlanmış olup Çin'in en büyük demir yatağıdır (1,5 milyar ton rezerv). Bayan Obo tesisinde üç farklı proses akışı bulunmaktadır (Şekil 1). Cevher -74 µm'a (d₉₀) öğütüldükten sonra flotasyon uygulanmakta, kaba flotasyon işleminde pH düzenleyici olarak Na₂CO₃, demir ve silikatları bastırmak için Na₂SiO₃ ve toplayıcı olarak sodyum tuzu (parafin sabunu) kullanılmaktadır. Kaba flotasyon ve gravite zenginleştirme sonrasında %80 NTE kazanımı elde edilmektedir. Nihai olarak %47 NTE içeren bir monazit konsantresi ve %68 NTE içeren bastnazit konsantresi üretilmektedir (Jiake ve Xiangyong, 1984).

NTE içeren minerallerin yoğunluklarının yüksek (4-7 g/cm³) olması ve genel olarak düşük manyetik alınganlık ve çok düşük elektrik iletkenliklerine sahip olmaları nedeniyle silikat gibi gang minerallerinden ayrılmasında gravite yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ferron vd., 1991). Sahil kumlarından (%30 ağır mineral) monazitin kazanımında (%80-90 ağır mineral kazanımı), konik ayırıcılar, spiral ayırıcılar ve sallantılı masa kullanılmaktadır (Moustafa ve Abdelfattah, 2010). Gravite zenginleştirme sonrasında manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemleriyle yüksek tenörlü (%97) monazit konsantresi elde edilmektedir. Diğer bazı cevherlerden, laboratuvar ölçekte gravite yöntemleriyle NTE kazanımının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği çalışmalar da mevcuttur (Guy vd., 2000; Özbayoglu ve Atalay, 2000). Özbayoglu ve Atalay (2000), Beylikahır bastnazit cevherinden aşındırma/dağıtma ve siklon kullanarak elde edilen ön konsantreden (%28 NTE, %72,6 verim) Mozley multi-gravity seperatör (MGS) ile %35,5 NTE tenörlü bir konsantre elde etmişlerdir. NTE içeren cevherlerden monazit ve ksenotim gibi paramanyetik mineralleri zirkon ve rutil gibi manyetik olmayan gang minerallerinden ayırmak amacıyla manyetik ayırma yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ito vd., 1991; Ferron vd., 1991; Tran, 1991; Chan, 1992; Gao ve Chen, 2010; Zhang ve Edwards, 2012). Ayrıca, düşük alan şiddetli manyetik ayırma ile ferromanyetik demir oksit gang mineralleri de uzaklaştırılmaktadır. İnce tanelerin ayrılmasında (<100 µm) ise flotasyon tekniği tercih edilmektedir (Rosenblum ve Brownfield, 1999). Yoğunlukları ve manyetik özellikleri birbirine benzer gang minerallerinden (örn. iletken ilmenit) monazit ve ksenotimin

ayrılmasında elektrostatik ayırma yöntemi kullanılmaktadır (Ferron vd., 1991; Higashiyama ve Asano, 2007; Zhang ve Edwards, 2012). Loparit minerali de gang minerallerinden gravite ve manyetik ayırma teknikleri kullanılarak ayrılmaktadır (Hedrick vd., 1997). Monazit ve

bastnazit minerallerinden başka ksenotim gibi NTE minerallerinin flotasyonu üzerine daha az çalışma yapılmıştır (Cheng vd., 1993 ve 1994; Cheng, 2000). Ksenotim, daha çok monazit zenginleştirme prosesinin yan ürünü olarak kazanılmaktadır.



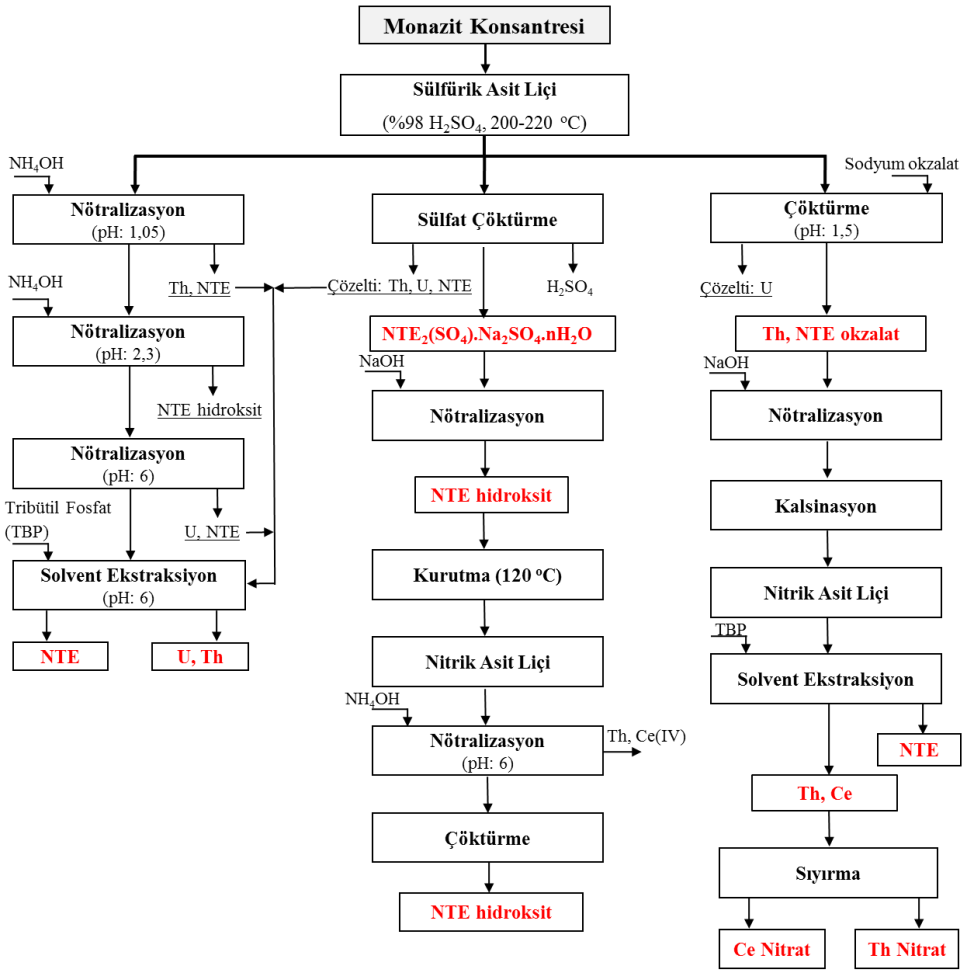
Şekil 1. Bastnazit ve monazit içeren Bayan Obo cevherinden fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle NTE'lerin kazanımı (NTE: Nadir toprak elementi) (Anderson, 1986; Li vd., 1988; Houot vd., 1991).

2.1.2. Hidrometalurjik yöntemler

Cevherlerden ya da fiziksel ayırma yöntemleriyle üretilmiş konsantrelerden (%60-70 NTE), NTE uygun hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır. NTE'lerin liçinde asidik (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) ya da alkali ($NaOH$) reaktif sistemleri kullanılmakta ve liç sonrasında üretilen yüklü liç çözeltilerinden NTE'nin kazanımında çöktürme/solvent ekstraksiyon/iyon değişimi gibi yöntemleri içeren saflaştırma ve kazanım yöntemleri kullanılmaktadır (Akkurt vd., 1993; Kumar vd., 2014). Monazitten NTE'lerin ve toryumun kazanımında sülfürik asit liçi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Eşitlik 1) (Şekil 2) (Krishnamurthy ve Gupta, 2016). Toryum ve NTE ya seçimli ya da beraber çözündürülerek

kazanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan proseste, NTE içeren sülfatlı çökelekler elde edilmektedir. Sülfürik asit liçi sonrasında sülfat çözeltilerinden NTE'ler okzalat ile uygun pH'da çöktürülürler. Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında solvent ekstraksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitrik asit liç çözeltilerinden toryum, uranyum ve seryumun ayrılmasında tribütil fosfat (TBF) kullanılarak solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmaktadır. Nitrik asit liçi ile monazit içeren cevherlerden lantanın kazanımına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır (Kuzmin vd., 2012) (Eşitlik 2). Alkali ortamda ($NaOH$), monazitten NTE'nin çözünmesi Eşitlik 3'de verilmektedir (Kumar vd., 2014).

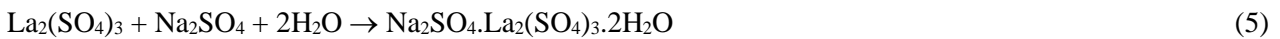


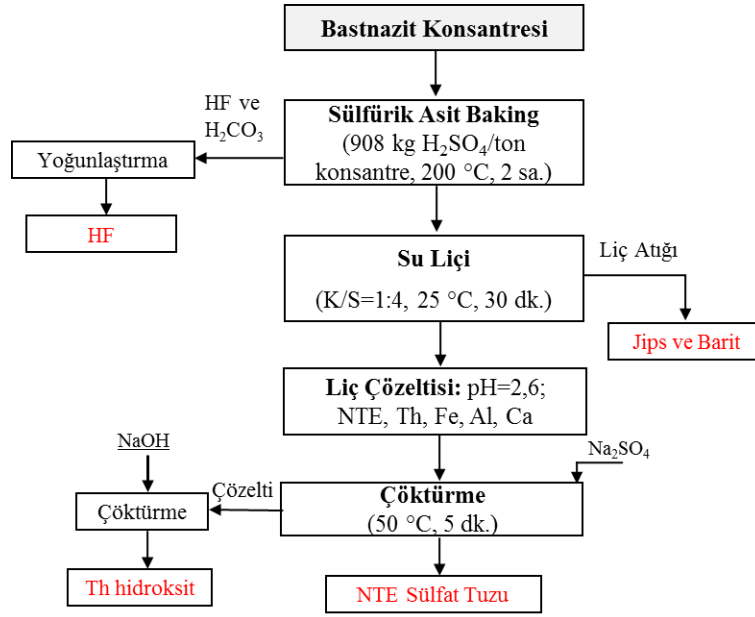


Şekil 2. Hidrometalurjik yöntemlerle monazit konsantresinden NTE’lerin kazanımı (Shaw vd., 1954; Krishnamurthy ve Gupta, 2016).

Sulfürik asit ile pişirme (baking) prosesi Bayan Obo (Çin) ve Mt. Weld (Avustralya) NTE yataklarından elde edilen konsantrelerden NTE üretimi için kullanılan yaygın bir prosedir (Topkaya ve Akkurt, 1999; Zhu vd., 2015; Sadri vd., 2017). Kul vd. (2008), Beylikahır (Eskişehir) bastnazit (LaFCO₃) konsantresinden, sulfürik asit ile pişirme sonrasında (0,91 kg H₂SO₄/konsantre kg, 200 °C) su liçi (25 °C, K/S=1:4, 2 sa., %90 NTE

verimi) ve sodyum sulfat çöktürme işlemleriyle (90 °C, Na₂SO₄ stokiyometrik oranı 1,25) NTE-sulfat bileşiği elde etmişlerdir (Eşitlik 4 ve 5). Sulfürik asit ile pişirme esnasında suda çözünabilir sulfatlı NTE bileşikleri (La(SO₄)₃) oluşur. Cevherdeki kalsiyum florür (CaF₂) jipse (CaSO₄) dönüşür ve katı kısımda kalır (Eşitlik 6). Oluşan HF gazı yan ürün olarak kazanılabilmektedir. Prosesin akım şeması Şekil 3’de verilmektedir.





Şekil 3. Beylikahır (Eskişehir) bastnazit konsantresinden sülfürik asit ile pişirme ve su liçiyle NTE kazanımı (Kul vd., 2008).

Bastnazit cevheriyle ilgili olarak yapılan diğer bazı çalışmalarda, Kurşunoğlu vd. (2020), Kızılcaören (Eskişehir) bastnazit cevherinden direk asit liçiyle en yüksek lantanyum (La) ve seryum (Ce) kazanımlarının nitrik asit kullanarak (>%85 La ve Ce) elde edilebileceğini göstermişlerdir. Kurşun vd. (2017), aynı bölgedeki cevherlerden nitrik asit liçiyle (%35 katı oranı, 400 kg/ton HNO₃, 120 dk. liç süresi ve 60 °C) %82,35 Ce, %77,43 Nd ve %70,21 La kazanımları elde etmişlerdir.

2.2. İkincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

2.2.1. Nd-Fe-B mıknatıslar

NTE içeren en yaygın mıknatıslar neodimyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslarıdır. Kobalt gibi stratejik öneme sahip elementlerin fiyatlarındaki artış, kobalt içermeyen kalıcı mıknatısların üretilmesine sebep olmuştur. Bu gelişmelere bağlı olarak 1983 yılında, geleneksel toz metalurjisi ve ergitme yöntemleri kullanılarak Nd-Fe-B esaslı kalıcı mıknatıslar üretilmiştir (Sagava vd., 1984; Croat vd., 1984; İcin, 2016). Üretim yöntemleri arasında en yaygın yöntem olan toz metalurjisi yöntemlerini içeren sinterleme yöntemidir. Sinterlenmiş mıknatısların manyetik özellikleri Nd₂Fe₁₄B fazından dolayı yüksektir. Bu fazın birim hacimde ürettiği enerji miktarı yaklaşık olarak 512 kJ/m³'tür. NdFeB mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa sahip olmalarının en önemli nedeni, mıknatısın bileşimini oluşturan NTE (Nd) ve geçiş metali (Fe) arasında güçlü ferromanyetik bir etkileşimin gerçekleşmesidir (İcin, 2016).

Ferromanyetik özellik göstermeyen üçüncü katkı elementi olan bor, oluşan manyetik akının azalmasını engellemek amacıyla küçük miktarlarda ikili alaşım sistemine eklenmektedir (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B). NdFeB kalıcı mıknatıslar, %31-32 oranında NTE içermektedir. Temelde Nd/Fe/B içeriğinin dışında; %21-31 oranında Nd + Pr; %0-10 arasında Dy (Elektrikli otomobil motorlarında); az oranda Gd ve Tb; koruma kaplamasında Ni ve Cu kullanılmaktadır. İhtiyaç duyulan alanla ilgili olarak mıknatısın bazı fiziksel ve manyetik özelliklerini değiştirmek amacıyla da Dy, Tb, Gd, Nb, Co, Cu, Ga ve Al kullanılmaktadır. Bu mıknatıslar %5'e kadar kobalt içerebilirler (Binnemans vd., 2013; Yang vd., 2017). Bu açıdan bakıldığında atık mıknatıslar neodimyum başta olmak üzere önemli bir nadir toprak elementi kaynağıdır.

Dünya yıllık NTE üretimi 2005-2015 yılları arasında yaklaşık 120.000 ton (oksit formu) olarak bildirilmiştir. 2006 ve 2009 yıllarında NTE üretimi 137.000 ton'a yükselmiştir. Üretilen NTE'nin yaklaşık 26.000 tonu yılda NdFeB mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır (USGS, 2016). 2008 yılında, yaklaşık 26.300 ton (oksit formu) NTE (Nd, Pr, Dy, Gd ve Tb) mıknatıs üretiminde kullanılmıştır (Yang vd., 2017). Toplam kullanılan neodimyumun %76'sı (23.900 ton; 18.164 ton), praseodimyumun %70'i (8740 ton; 6.118 ton) gadolinyumun %69'u (762 ton; 525 ton) ve dispersiyumun %100'ü (1310 ton) mıknatıs üretiminde kullanılmıştır. Japonya ve Çin ana NTE ve mıknatıs üreten ülke olup NTE'nin %80'ini Çin üretmektedir.

Neodimyum, yaygın bir şekilde Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılır. NTE içeren bu mıknatısların 20'den fazla farklı uygulaması tanımlanmıştır. Bu mıknatıslar, cevher zenginleştirmede kullanılan manyetik ayırıcılarda, bilgisayar sabit disklerinde, elektrikli ev aletlerinde, elektronik cihazlarda (mikrofon, kulaklık vb.), hibrit ve elektrikli araç motorlarında

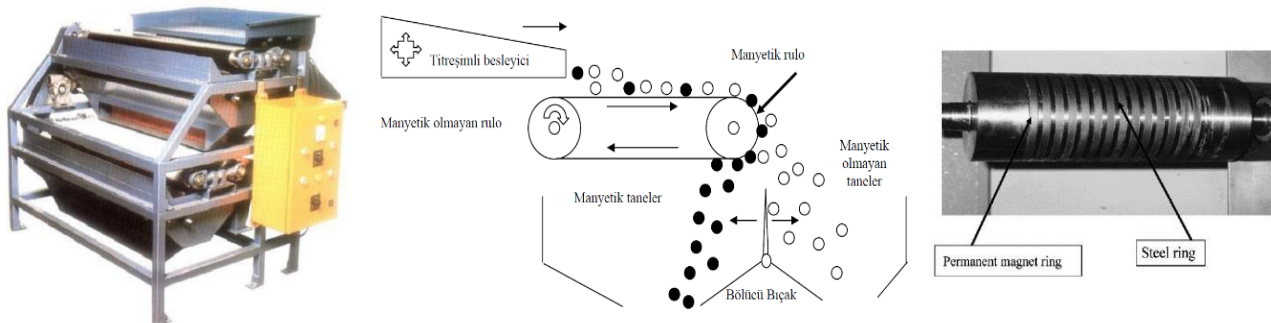
ve rüzgâr türbinlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tablo 5). Kullanılan ekipmana/cihaza bağlı olarak Nd-Fe-B mıknatıslarının boyutları küçük ev aletlerinde <1 gr, hibrit ve elektrikli araçlarda yaklaşık 1 kg'a kadar çıkmaktadır. Rüzgar türbinlerinin jeneratörlerinde 1000-2000 kg büyüklüğünde mıknatıslar kullanılmaktadır (Yang vd., 2017).

Tablo 5. NdFeB mıknatısların kullanım alanları (Yang vd., 2017).

Kullanıldığı Sektör	Birim Başına Kütle	Toplam Kullanım, Ton
Bilgisayarlar (Sabit diskler vb.)	10-20g	7.500
Elektrikli-Elektronik Eşyalar (Hoparlörler, klimalar vb.)	değişken	>8.500
Rüzgâr Türbinleri	400 kg/MW	8.500
Araçlar		
1. Otomobiller (Küçük motorları ve sensörleri vb.)	250 g	22.000
2. Elektrikli araç motorları (HEV, PEHHV ve EV)	1,25 kg	>7.000
3. Elektrikli bisikletler (Elektrik motorları)	300-350 g	6.000
Toplam		51.000

Kalıcı mıknatısların gelişimine bağlı olarak bu mıknatıslar cevher zenginleştirme ekipmanlarında da kullanılmaya başlanmıştır (Hassoy, 2007) (Şekil 4). Nd-Fe-B alaşımlı kalıcı mıknatısların manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla zayıf paramanyetik minerallerin (mika, hornblend vb.) ayrılması ve endüstriyel hammaddelerin (feldispat, manyezit vb.) zenginleştirilmesi mümkün olmuştur. Son 20 yıl içerisinde, yüksek manyetik alan şiddetine sahip olan Nd-Fe-B mıknatıslarının kullanıldığı tambur ve rulo tipi ayırıcılarda, NTE içeren cevherlerin zenginleştirilmesi, zayıf manyetik minerallerin ve metalik olmayan cevherlerin ayrılması ve cüruf ya da şamların değerlendirilmesi amacıyla geliştirilmiş ve yaygın bir şekilde uygulama alanı bulmuştur (Straka ve Žežulka, 2019). Rulo tipi manyetik ayırıcıda kullanılan manyetik rulolar, kalınlıkları 3-12 mm arasında değişen Nd-Fe-B

alaşımlı kalıcı mıknatıs diskleri içerir. Bu rulo, mıknatıs diskler ile beraber yumuşak çelikten yapılmış diskler arasında dilimler şeklinde birleştirilmesiyle yapılırlar. Bu dizilim sayesinde 1,7 Tesla civarında bir manyetik alan şiddeti oluşturulmaktadır. Manyetik tambur ayırıcılarda, ferrit mıknatıs blokları ya da küçük Nd-Fe-B blokları, dönen tambur içerisine yerleştirilmiş çelik segmentin yüzeyine monte edilirler (Svoboda ve Fujita, 2003; Svoboda, 2004). Manyetik ayırıcılar dışında, manyetik filtreler, yüksek alan şiddetine sahip mıknatısları içeren ve sıvı (ya da yağ) içerisindeki mikron boyutundaki manyetik tanelerin uzaklaştırılmasında kullanılan ekipmanlardır. Cevher hazırlama proseslerinde kullanılan bu ekipmanlarda da Nd-Fe-B mıknatısların kullanımı yaygındır (Žežulka vd., 2005; Straka ve Žežulka, 2019).



Şekil 4. Endüstriyel ölçekli rulo tipi kuru manyetik ayırıcı (sol) (Bateman Permroll), temsili görünümü (orta) (Hassoy, 2007) ve kalıcı rulo mıknatısın görünümü (sağ) (Straka ve Žežulka, 2019).

Modern teknolojilerde kullanımı hızla artan ve çok farklı uygulama alanları bulunan Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılan NTE'nin geri dönüşümü günümüzde oldukça önemlidir. Hizmet

süresi ve üretim süreci düşünüldüğünde bilgisayar sabit diskleri, rüzgâr türbinleri ve otomotiv endüstrisi Nd-Fe-B mıknatıslarının geri dönüşüm potansiyeli olan uygulamalar olarak

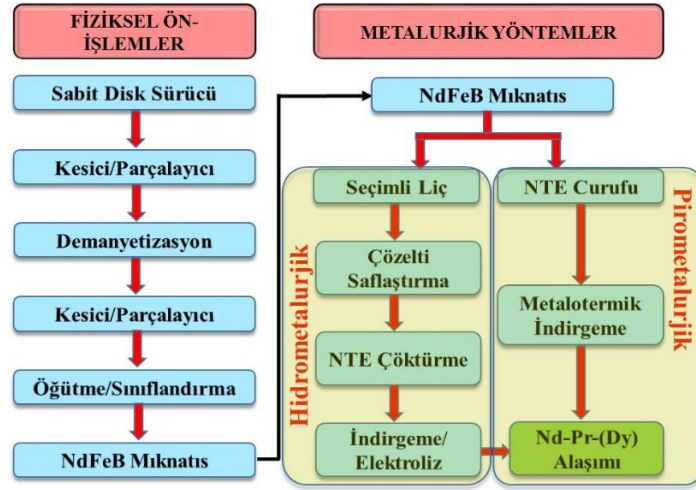
düşünülmektedir (Rademaker vd., 2013). Bu değerlendirmeye manyetik ayırıcı mıknaatları üretim atıkları katılmamıştır. Nd-Fe-B mıknaatlarından nadir toprak elementlerinin geri kazanımı amacıyla yapılan araştırmalar çoğunlukla bilgisayar sabit disklerindeki mıknaatlar üzerine yoğunlaşmaktadır.

Nd-Fe-B mıknaatlarının üretildiği tarihten itibaren 2007 yılına kadar toplam 97.000 ton Nd, Pr, Dy ve Tb (62.6 kt Nd, 15.7 kt Pr, 15.7 kt Dy ve 3.1 kt Tb) gibi NTE'nin kullanıldığı rapor edilmiştir (Du ve Graedel, 2011). Bu miktar, cevherlerden üretilen miktarın yaklaşık 4 katına eşittir. Yapılan modellemelere göre, 2050 yılında Nd ve Dy'ye olan taleplerin karşılanamayacağı ve geri dönüşüm olmaksızın 2050 yılında arz-talep arasındaki boşluğun kapanmasının mümkün olamayacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, 2100 yılında geri dönüşümden sağlanan üretim miktarının ihtiyaç duyulacak talebin %50'sini karşılayabileceği öngörülmektedir (Habib ve Wenzel, 2014). Bu açıdan bakıldığında, gelecek 10-15 yıl içerisinde ömrünü tamamlamış Nd-Fe-B mıknaatlarından NTE'nin geri kazanımı oldukça önemli olacaktır.

Bununla birlikte, mıknaat üretim esnasında sinterleme, manyetizasyon ve istenen şekli vermek

için kesme ve öğütme işlemlerinde kullanılan mıknaatların %20-30'u atık durumuna gelmektedir (1500-2500 t/yıl) (Rabatho vd., 2013). Türkiye'de Nd-Fe-B mıknaatları kullanarak manyetik ayırıcı üreten yaklaşık 5 firma bulunmaktadır. Kullanılan mıknaatlardan yaklaşık 0,5 kg/100 kg atık oluştuğu ve üretim esnasında yaklaşık 2,5 ton/yıl Nd-Fe-B mıknaat atık olarak hurdaya verildiği bildirilmiştir (Tumbaz, 2019).

NdFeB mıknaat atıklarından NTE'nin geri kazanımında ön işlemlerin (hidrojen dekrepitasyon gibi) yanı sıra hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (Şekil 5) (Yang vd., 2017). Pirometalurjik yöntemlerin yüksek enerji gereksinimi ve düşük seçimliliğe sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bununla birlikte, hidrometalurjik yöntemler özellikle düşük tenörlü malzemeler ve küçük çaplı uygulamalar için uygun yöntemler olup düşük enerji tüketimine ve düşük gaz emisyonuna sahip olmaları nedeniyle de daha düşük çevresel etkilere sahiptirler. Ayrıca, çevresel etkisi daha düşük organik reaktiflerin kullanılması hidrometalurjik yöntemleri NTE'nin kazanımı için daha da uygun hale getirmektedir (Behera ve Parhi, 2016; Reisdörfera vd., 2019). Günümüzde NdFeB mıknaatlarının ve nadir toprak elementlerinin geri kazanımına yönelik ticari bir uygulama tanımlanmamıştır.



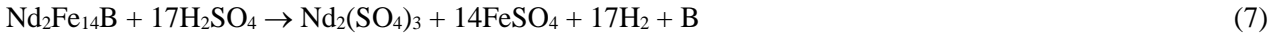
Şekil 5. Bilgisayar sabit disklerinden NTE'nin geri kazanımını gösteren akım şeması (Yang vd., 2017).

Kalıcı mıknaatlardan nadir toprak elementlerinin (Nd, Pr, Dy) geri kazanılmasında hidrometalurjik yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Binnemans vd., 2013). Sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit gibi inorganik asitlerin kullanıldığı liç yöntemleri uygulanmaktadır (Yang vd., 2017). İnorganik asitlerden başka malik asit, sitrik asit, okzalik asit ve asetik asit gibi organik asitlerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur (Bandara vd.,

2016; Reisdörfera vd., 2019; Erust vd., 2019). Liç yöntemi olarak ya konsantre asit liçi (Lyman ve Palmer, 1993; Rabatho vd., 2012) ya da oksitleyici kavurma-seçimli asit liçi (Hoogerstraete vd., 2014) yöntemleri araştırılmıştır. Maliyetinin daha düşük olması ve sülfat çözeltilerinden çöktürme işleminin nispeten kolay olması nedeniyle genellikle sülfürik asit liçi kullanılmaktadır (Eşitlik 7) (Lyman ve Palmer, 1993; Hua, 2016; Parthasarathy ve

Bulbule, 2019). Sülfürük asit liçinden başka HCl asit liçi de mıkınatıslardan neodimyum kazanımı için irdelenmiştir (Bandara vd., 2016; Erust vd., 2019). Konsantre asit liçinde asit tüketimi yüksek olup demir de çözündüğü için seçimli bir yöntem değildir. Yüksek miktarda çözünen demirin çözeltiden uygun bir şekilde uzaklaştırılması (jarosit çöktürme) gerekmektedir (Abrahami vd., 2015; Bandara vd., 2016). Bu nedenle liç sonrasında seçimli çöktürme işlemi gerektirmektedir. Çözünen bor, çinko borat hidrat olarak kazanılabilmektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Yüklü liç çözeltisinden neodimyum florür (HF ile) ya da okzalit olarak çöktürülebilir. Bunların yanı sıra sodyum hidrosit ya da amonyum sülfat ile sülfat tuzu olarak da çöktürülebilir (Lyman ve Palmer, 1993; Hua,

2016). Elde edilen neodimyum-sülfat ($Nd_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$) çökeleği hidrojen florür (HF) ya da okzalik asit ile beraber sırasıyla NdF_3 ya da Nd_2O_3 'e dönüştürülmektedir (Eşitlik 8) (Hoogerstraete vd., 2014). Ancak bu proseslerden elde edilen florit çökeleği, oluşan jelatinimsi yapısından dolayı filtrasyonu zorlaştırmaktadır. Ayrıca okzalit çöktürme maliyetli bir işlem olup neodimyum oksit formunda elde etmek için okzalit çökeleğinin tekrar kavrulması gerekmektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Ayrıca çözeltide bulunan demir, okzalit çöktürmesini olumsuz etkilemektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Çözelti saflaştırma (jarosit çöktürme) işleminden sonra çöktürme işleminden farklı olarak NTE, solvent ekstraksiyon yöntemiyle de kazanılabilmektedir (Erust vd., 2019).



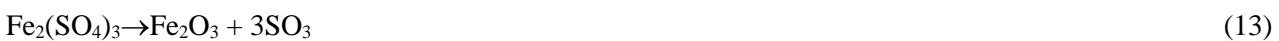
Liç işleminde seçimliliği sağlamak için öncesinde neodimyum oksitlemek amacıyla seçimli oksidasyon (500 °C ve 950 °C) işlemi önerilmiştir (Eşitlik 9) (Onal vd., 2015). Kavurma işleminde oluşan demir ve kobalt oksitlerin çözünme kinetiğinin NTE oksitlerinkinden daha yavaş olması nedeniyle liç esnasında seçimlilik sağlanmakta ve demir katıda (hematit gibi) kalmaktadır (Eşitlik 10). Ancak oksidasyon sırasında $NdFeO_3$ oluşumu neodimyumun çözünmesini engelleyebilmektedir (Eşitlik 11) (Onal vd., 2015). Prosesin bir diğer dezavantajı,

kavurma esnasında sülfat bileşiklerinin endotermik termal bozunma reaksiyonları için nispeten yüksek sıcaklıklara (≥ 800 °C) ihtiyaç duyulması nedeniyle enerji sarfiyatının yüksek olmasıdır (Onal vd., 2017; Zhang vd., 2018). Bununla birlikte neodimyum (III) sülfat için termal bozunma sıcaklıkları da yüksektir (800-1027 °C) (Onal vd., 2015; Borra vd., 2016). Ayrıca zararlı gaz (SO_2) emisyonu da bu yaklaşımın diğer bir dezavantajıdır.



NTE'nin seçimli olarak çözündürülmesinde sülfatlayıcı kavurma ve liç yöntemi de araştırılmıştır (Borra vd., 2016). Bu proseste önce sülfatlama aşamasında malzeme ile konsantre sülfürük asit karışımı kurutulur. Bu aşamada malzemedeki oksitlerin çoğu sülfatlı bileşiklerine dönüştürülür. Kavurma işleminde (600-800 °C) sülfürük asit ve metaller arasında reaksiyon sonucunda NTE, sülfatlı bileşiklerine dönüştürülür (Eşitlik 12) (Onal vd., 2015). Sonrasında bu sülfatlı bileşikler su liçi veya hafif asidik ortamda (pH:5)

çözündürülmektedirler. Bununla birlikte, 600-700 °C'de Fe(III) sülfat gibi düşük termal kararlılığa sahip sülfatlar suda çözünmeyen oksitlerine dönüşürler (Eşitlik 13) (Borra vd., 2016). Asit rejenerasyonunun mümkün olması nedeniyle asit tüketimleri daha düşüktür. Ayrıca direkt liçe göre daha küçük hacimlerde ve yaklaşık nötr pH'a sahip bir atık suyun oluşumu avantajına sahiptir. Ancak proses esnasında doğrudan liç işlemine kıyasla öncesinde kavurma işleminin uygulanması gerekmektedir (Borra vd., 2016).



Onal vd. (2015), otomotiv endüstrisi mıkınatıs atıklarından (<40 μm 'a öğütölmüş) sülfatlayıcı kavurma (14,5 M H_2SO_4 , 650-850 $^\circ\text{C}$, 1 saat) sonrasında su liçiyile NTE'nin (Nd, Dy, Pr, Gd, Tb ve Eu) %95-100 kazanma verimiyle elde etmişlerdir. Farklı asit-katı karışımı oranlarında hazırlanan numuneler kavrulduktan sonra kalsinenin su liçinde (0,02 g/mL, 1 saat, 25 $^\circ\text{C}$) NTE kazanılırken demir, kalsinede hematit olarak kalmaktadır.

Sülfürik asitin kullanıldığı sülfatlayıcı kavurma prosesinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi (≥ 800 $^\circ\text{C}$) ve sülfürik asidin düşük sıcaklıklarda (337 $^\circ\text{C}$) buharlaşması gibi dezavantajına karşın amonyum sülfat ortamında kavurma işlemleri daha düşük sıcaklıklarda (300-400 $^\circ\text{C}$) gerçekleştirilebilmektedir (Zhang vd., 2018). Ergitme (>1600 $^\circ\text{C}$), sülfatlayıcı kavurma (450-1000 $^\circ\text{C}$), indirgeyici kavurma (>800 $^\circ\text{C}$), klorlayıcı kavurma (600-1000 $^\circ\text{C}$) gibi diğer kavurma işlemlerine kıyasla amonyum sülfat kavurma-liç prosesi daha düşük enerji tüketimlerine sahiptir (Li vd., 2017). Ayrıca proste kullanılan amonyumun geri kazanılmasıyla, reaktif tüketimleri ve zararlı çevresel etkiler azaltılabilmektedir. Amonyum sülfat kavurma ve su liç proselinin, düşük maliyetli, yüksek ekstraksiyon oranı ve yüksek seçiciliğe sahip olan ve düşük tenörlü kompleks cevherlerin zenginleştirmesinde kullanılması mümkün olan bir yöntem olduğu ileri sürölmüştür (Li vd., 2017).

2.2.2. Nikel-metal hidrür (NiMH) piller

Hidrojenin metal hidrür formunda depolanması ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılması amacıyla kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrür ve lityum-iyon gibi şarj edilebilir piller geliştirilmektedir. Hidrojen depolama özelliklerinden dolayı NTE'ni içeren alaşımlar şarj edilebilir nikel-metal hidrür pillerde kullanılmaktadır. Örneğin LaNi_5 önemli miktarda hidrojen gazı depolama özelliğine sahiptir. LaNi_5H_6 'deki hidrojen yoğunluğu sıvı hidrojenen çok daha yüksektir (Binnemas vd., 2013). Saf lantan fiyatının yüksek olması nedeniyle onun yerine hafif NTE'ni (La, Ce, Pr, Nd) içeren bir alaşım kullanılır. NiMH pili, negatif elektrot olarak metal hidrür, pozitif elektrot olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve alkali elektrolitten (KOH) oluşmaktadır.

Nikel-metal hidrür (NiMH) piller %36-42 Ni, %3-4 kobalt ve %8-10 La, Ce, Pr ve Nd içeren bir alaşım içermektedirler. Bu pillerden nikel, kobalt ve NTE kazanımına yönelik çalışmalar

yapılmaktadır (Zhang vd., 1998 ve 1999). Lyman ve Palmer (1995), NiMH atık pillerinden HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 asit liçiyile NTE'ni çözüdümlüşler ve en iyi sonuç 4 M HCl asit liçinde elde edilmiştir. Çözüdümlülen NTE'ler klorür çözeltilisine fosforik asit ilave edilerek fosfat olarak çöktürmüşlerdir. Şekil 6a'da sülfürik asit liç sonrasında Na_2SO_4 ile çöktürme ve solvent ekstraksiyon yöntemleriyle metallerin (Ni, Co gibi) ve NTE'nin kazanımını gösteren akım şeması verilmektedir (Yoshida vd., 1995; Binnemas vd., 2013).

2.2.3. Atık floresan lambalar

Floresan lambalar (FLs) içerisindeki fosforesan malzeme Y, Eu ve Tb gibi NTE'ni içermektedir ve önemli bir ikincil kaynak konumundadırlar (Rabah, 2008; Binnemas vd., 2013). Atık fosforesan malzemelerden H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NaOH ve NH_3 gibi asit ve baz liç ile NTE'lerin kazanımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Tan vd., 2015; De Michelis vd., 2011). Floresan atıklarından Y ve Eu'nun kazanımına yönelik önerilen bir akım şeması Şekil 6b'de verilmektedir (Takahashi vd., 2001). Yapılan çalışmada sülfürik asit (1,5 M) liç sonrasında %92 Y ve %98 Eu çözüdümlülmüştür. Çözeltiliden çöktürme sonrasında %98 saflıkta Y ve Eu içeren NT oksit elde edilmiştir.

2.2.4. Diğer ikincil kaynaklar

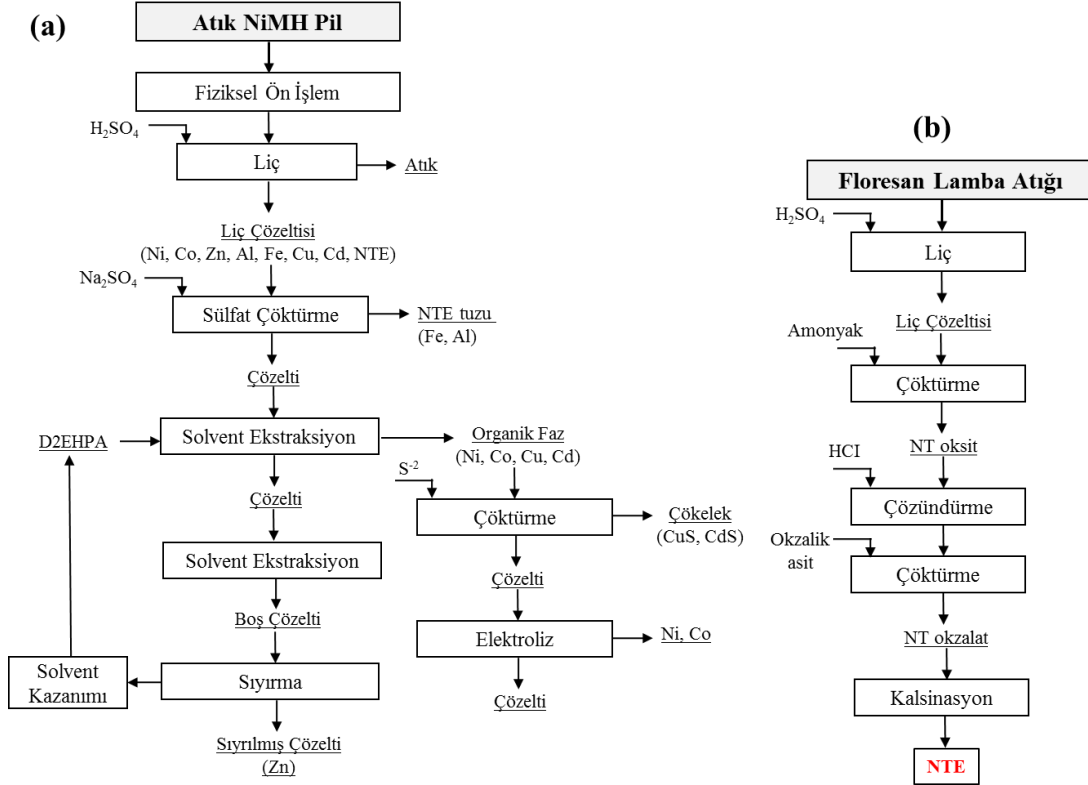
Floresan lambalar (FLs) dışında TV ya da bilgisayar monitörlerindeki katot tüpleri (CRT), cam parlatma tozları, petrol rafineri katalizörleri (FCC) ve optik camlar diğer NTE içeren ikincil kaynaklardır (Binnemas vd., 2013, Jha vd., 2016).

CRT içerisinde kullanılan fosforesan materyaller Y ve Eu içermekte ve NTE kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Menad, 1999). Resende ve Morais (2010) sülfürik asit liçiyile bilgisayar monitörlerindeki Eu ve Y'yi %97 verimle kazanmışlardır. 16,5 g/L Y ve 0,55 g/L Eu içeren ve solvent ekstraksiyonla NTE'lerin kazanılabileceği bir liç çözeltilisi (pH: 0,3) elde edilmiştir.

Cam parlatma tozları CeO_2 içermektedir ve önemli bir NTE uygulama alanıdır. 2008 yılında yaklaşık 10.000 ton CeO_2 parlatma tozu üretilmiştir (Xu ve Peng, 2009). Atık parlatma tozları içerisindeki NTE'ler HNO_3 - H_2O_2 asit karışımında çözüdümlüldükten sonra karbonatla çöktürölmektedir (Binnemas vd., 2013).

Optik camlar (kamera ve mikroskop lensleri) %40 oranında La_2O_3 ve ilave olarak Y_2O_3 ve Gd_2O_3 içermektedirler. Yılda 20.000 ton optik cam üretildiği ifade edilmektedir. Yılda yaklaşık 1.600 ton NTE oksitin geri kazanım potansiyeli bulunmaktadır. Atık borosilikat optik camlardan (%43,12 L_2O_3 , %9,37 Y_2O_3 , %4,6 Gd_2O_3) NTE'ler önce konsantre sodyum hidroksit ile NTE-hidroksitlere dönüştürdükten sonra sıcak HCl asit

liçiyile (6 M) NTE-klorürler olarak çözündürülmektedir (Jiang vd., 2004 ve 2005). Petrol kimya endüstrisinde kullanılan katalizörler (FCC) temel olarak La'nın yanında daha az oranda Ce, Pr ve Nd olmak üzere %3,5 oranında NTE içermektedirler. Dünya'da üretilen La'nın %50'si bu alanda kullanılmaktadır. FCC'lerden NTE'lerin geri kazanımında asit içi uygulamaları bulunmaktadır (Jha vd, 2016).



Şekil 6. a) Nikel-metal hidrür (NiMH) atık pillerinden metallerin geri kazanımını gösteren akım şeması (Yoshida vd., 1995); b) Floresan lamba atıklarından Y ve Eu'nun kazanımını gösteren akım şeması (Takahashi vd., 2001).

3. Sonuçlar

İleri teknolojik ürünlerin geliştirilmesine bağlı olarak nadir toprak elementleri (NTE) gibi kritik hammaddelere olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bastnazit, monazit ve ksenotim gibi NTE içeren minerallerin zenginleştirilmesinde flotasyonla beraber gravite zenginleştirme (sallantılı masa, spiraller) yöntemleri kullanılmaktadır. Flotasyon konsantrelerinden NTE'nin kazanımında sülfürik asidin yaygın bir şekilde kullanıldığı hidrometalurjik yöntemler sonrası çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamalarını içeren prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır. Nd-Fe-B mıknatıslar, nikel-metal hidrür piller ve lamba fosforları önemli ikincil NTE kaynakları olarak değerlendirilmektedirler. Bu atıklardan NTE'nin kazanımında inorganik asitlerin kullanıldığı liç yöntemleri yaygın olarak uygulanmaktadır.

Özellikle hibrit ve elektrikli araçların, rüzgâr türbinlerin ve floresan lambaların kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber bu elementlere olan talep gelecekte hızlı bir şekilde artacaktır. Bu gerekçelerle, artan kritik hammadde talebi ve tüketimini karşılayabilmek için birincil kaynaklar dışında ikincil kaynaklardan da NTE gibi kritik hammaddelerin geri kazanımına/dönüşümüne yönelik faaliyetlerin artması öngörülmektedir.

Kaynaklar

Abrahami, S. T., Xiao, Y. and Yang, Y. (2015). Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 124(2), 106-115. <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000084>

- Akıska, E., Karakaş, Z. and Öztürk, C. (2019). Uranium, thorium and rare earth element deposits of Turkey. F. Pirajno, T. Ünlü, C. Dönmez, M.B. Şahin (Ed.), *Mineral Resources of Turkey* (s. 655-679). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02950-0_14
- Akkurt, S., Topkaya, Y. and Ozbayoglu, G. (1993). Extraction of rare earths from a Turkish ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 68-76.
- Anderson, L. (1986). Occurrence and processing of rare earth minerals, *Erzmetall*, 39(4), 152-157.
- Bandara, H. M. D., Field, K. D. and Emmert, M. H., 2016. Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles. *Green Chemistry*, 18,753-759. <https://doi.org/10.1039/C5GC01255D>.
- Behera, S. S. and Parhi, P. K. (2016). Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. *Separation and Purification Technology*, 160, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014>.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A. and Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- Borra, C. R., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K. and Gerven, T. V. (2016). Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching. *Minerals Engineering*, 92, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.002>.
- Chan, T. N. (1992). A new beneficiation process for the treatment of supergene monazite ore. *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*. TMS and AusIMM, San Diego, 77-94.
- Cheng, T. W. (2000). The point of zero charge of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, 13(1), 105-109. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00153-3)
- Cheng, T. W., Holtham, P. N. and Tran, T. (1993). Froth flotation of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, 6(4), 341-351.
- Cheng, T. W., Partridge, A. C., Tran, T. A. M. and Wong, P. L. M. (1994). The surface properties and flotation behaviour of xenotime. *Minerals Engineering*, 7(9), 1085-1098. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90001-9).
- Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M. and Hutton, A. T. (2005). Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. Royal Society of Chemistry.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. and Pinkerton, F. E. (1984). Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 55(6), 2078-2082.
- Dai, S. and Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>.
- De Michelis, I., Ferella, F., Varelli, E. F. and Veglio, F. (2011). Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. *Waste Management*, 31, 2559-2568.
- Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6(34), 1-2.
- Du, X. and Graedel, T. E. (2011). Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets. *Journal of Industrial Ecology*, 15(6), 836-843. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00362.x>.
- Dushyanthaa, N., Batapolaa, N., Ilankoonb, I. M. S. K., Rohithaa, S., Premasiria, R., Abeysinghea, B., Ratnayakea, N. and Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H. and Yazici, E. Y. (2019). A Multi-stage process for recovery of neodymium (Nd) and dysprosium (Dy) from spent hard disc drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1692010>.
- European Commission, (2017). Critical raw materials, in the communication on the list of critical raw materials 2017. Erişim adresi <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/>.
- European Commission, (2019). Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills. Erişim adresi <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/recovery-critical-and-other-raw-materials-mining-waste-and-landfills>.
- Ferron, C. J., Bulatovic, S. M. and Salter, R. S. (1991). Beneficiation of rare earth oxide mineral. *Material Science Forum*, 251-270.
- Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M. and Wdowin, M. (2015). Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution*

- Research, 22, 9464-9474.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4111-9>.
- Gao, L. and Chen, Y. (2010). A study on the rare earth ore containing scandium by high gradient magnetic separation. *Journal of Rare Earths*, 28(4), 622-626. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60167-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60167-8).
- Greinacher, E. (1981). History of rare earth applications, rare earth market today: Overview. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements ACS Symposium Series* (pp. 3-18). Washington, DC 164, American Chemical Society.
- Gschneidner, K.A. (1990). Physical properties of rare earth metals. *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, 11, 216-224.
- Gschneidner, K. A., Beaudry, B. J. and Capellen, J., 1995. Rare earth metals, *ASM Metals Handbook*, (s. 720-732). Metals Park, OH, ASM International.
- Gschneidner, K. A. and Daane, A. H. (1988). Physical metallurgy. Gschneidner, K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (s. 409-484). North Holland, Amsterdam.
- Gschneidner, K. A. (2011a). Globalization and the Sustainability of the Rare Earths, *Materials Engineering 220*, Iowa State University, Ames, IA.
- Gschneidner, K. A. (2011b). The rare earth crisis-The supply and demand situation for 2010-2015. *Material Matters*, 6(2).
- Guy, P. J., Bruckard, W. J. and Vaisey, M. J. (2000). Beneficiation of Mt weld rare earth oxides by gravity concentration, flotation, and magnetic separation. *Seventh Mill Operators' Conference* (pp. 197-205). AusIMM, Kalgoorlie.
- Habib, K. and Wenzel, H. (2014). Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. *Journal of Cleaner Production*, 84, 348-359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.035>.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S. and 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>.
- Hassoy, H. (2007). *Nadir Toprak Elementleri Alaşımı Sabit Miknatıslı Rulo Tipi Kuru Manyetik Ayırıcılarda İşlem Parametreleri ile Ayırım Performansı Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hedrick, J. B., Sinha, S. P. and Kosynkin, V. D. (1997). Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca) (Ti, Nb, Ta, Fe⁺³) O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 250, 467-470. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02824-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02824-1).
- Higashiyama, Y. and Asano, K. (2007). Recent progress in electrostatic separation technology. *Particulate Science and Technology*, 16(1), 77-90. <https://doi.org/10.1080/02726359808906786>.
- Hoogerstraete, T. V., Blanpain, B., Gerven, T. V. and Binnemans, K. (2014). From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Advances*, 109(4), 64099-64111.
- Houot, R., Cuif, J. P., Mottot, Y. and Samama, J. C. (1991). Recovery of rare earth minerals with emphasis on flotation process. Siribumrungsukha, B., Arrykul, S., Sanguan Sai, P., Punggrassami, T., Sikong, L. and Kooptarnon, K. (Ed.), *Proceedings of the International Conference of Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (ss. 301-324). Hat Yai, Thailand.
- Hua, Z. (2016). Rare earth recycling from NdFeB. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Icin, K. (2016). *Nd-Fe-B Esaslı Sert (Kalıcı) Miknatısların Melt Spinning Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ito, S., Yotsumoto, H. and Sakamoto, H. (1991). Magnetic separation of monazite and xenotime. *Proceedings of the International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (pp. 279-299). Prince Songkla University, Hat Yai, TH.
- Jackson, W. D. and Christiansen, G. (1993). *International strategic minerals inventory summary report-Rare earth oxides.*, Denver, CO: U.S. Geological Survey Circular 930-N, U.S. Geological Survey, Map Distribution.
- Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J. R., Yoo, K. and Lee, J. Y. (2016). Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165, 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.
- Jiaye, L. and Xiangyong, C. (1984). Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou complex iron ore, China. IMM and Chinese Society of Metals PRC (Ed.), *Processing, Mineral and Metallurgy, Extractive* (s. 663-675). Kunming, Yunnan Province.

- Jiang, Y. R., Shibayama, A., Liu, K. and Fujita, T. (2004). Recovery of rare earths from the spent optical glass by hydrometallurgical process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 43, 431-438. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2004.43.4.431>.
- Jiang, Y.R., Shibayama, A., Liu, K.J. and Fujita, T. (2005). A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. *Hydrometallurgy*, 76, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.010>.
- Jordens, A., Cheng, Y. P. and Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.
- Kanazawa, Y. and Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>.
- Kashiwakura, S., Kumagai, Y., Kubo, H. and Wagatsuma, K. (2013). Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute H₂SO₄ solvent. *Open Journal of Physical Chemistry*, 3(2), 69-75. doi: 10.4236/ojpc.2013.32009.
- Kosynkin, V. D., Moiseev, S. D., Peterson, C. H. and Nikipelov, B. V. (1993). Rare earths industry of today in the commonwealth of independent states. *Journal of Alloys and Compounds*, 192(1-2), 118-120. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90204-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90204-Z).
- Krishnamurthy, N. and Gupta, C. K. (2016). *Extractive Metallurgy of Rare Earths* (Second Edition). CRC Press-Taylor & Francis Group.
- Kul, M., Topkaya, Y. ve Karakaya, I. (2008). Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite, *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.008>.
- Kumar, V., Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J. R. and Lee, J. Y. (2014). Recovery of rare earth metals (REMs) from primary and secondary resources: A review. *EPD Congress-2014, (TMS)*. San Diego, California.
- Kursun, İ. and Terzi, M. (2018). Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices: A review, *Journal of Mining & Environment*, 9(3), 641-655.
- Kurşun, İ., Özdemir, O., Tombal, T. D., Terzi, M. and Hacifazlıoğlu, H. (2017). Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskişehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liçi ile Çözünürlüklerinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1), 207-214.
- Kurşun, I. and Terzi, M. (2018). Isparta çanaklı cevherinden sülfürik asit liçi ile NTE ekstraksiyonunun deneysel tasarımı. *Bilimsel Madencilik*, 57(4), 267-280.
- Kurşunoğlu, S., Top, S., Hussaini, S., Gökçen, H. S., Altiner, M., Ozsarac, S. and Kaya, M. (2020). Extraction of Lanthanum and Cerium from A Bastnasite Ore by Direct Acidic Leaching. *Bilimsel Madencilik*, 59(2), 85-92.
- Kuzmin, V. I., Pashkov, G. L., Lomaev, V. G., Voskresenskaya, E. N. and Kuzmina, V. N. (2012). Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores. *Hydrometallurgy*, 129-130, 1-6.
- Li, F., Wang, J. and Zeng, X. (1988). A process for the recovery of RE minerals with a chelating collector. Bautista, R.G. and Wong, M.M. (Ed.), *Rare Earths*, (s. 71-79). Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society.
- Li, J., Chen, Z., Shen, B., Xu, Z. and Zhang, Y. (2017). The extraction of valuable metals and phase transformation and formation mechanism in roasting-water leaching process of laterite with ammonium sulfate. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1148-1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.050>.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. and Cordier, D. (2010). *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States-A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*. Reston, VA, USA: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5220, 1-104.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. and Cordier, D. (2012). The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. Sinding-Larsen, R., Wellmer, F.-W. (Eds.), *Non-renewable Resource Issues: Geoscientific and Societal Challenges* (s.131-155). Netherlands: Springer.
- Lyman, J. W. and Palmer, G. R. (1993). *Recycling of neodymium iron boron magnet scrap. Report of Investigations 9481*. United States Bureau of Mines.
- Lyman, J. W. and Palmer, G. R. (1993). Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet scrap. *High Temperature Material Processes*, 11(1-4), 175-187. <https://doi.org/10.1515/HTMP.1993.11.1-4.175>.
- McGill, I. (2000). Rare earth elements. W.-V.V.G., & C. KGaA (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of*

- Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Menad, N. (1999). Cathode ray tube recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 26, 143-154. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00079-2](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00079-2).
- Moustafa, M. I. and Abdelfattah, N. A. (2010). Physical and chemical beneficiation of the Egyptian Beach Monazite. *Resource Geology*, 60(3), 288-299. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00131.x>.
- MTA, (2017). Dünya’da ve Türkiye’de nadir toprak elementleri, *Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Serisi 5*, 24s.
- Onal, M. A. R., Aktan, E., Borra, C. R., Blanpain, B., Gerven, T. V. and Guo, M. (2017). Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Hydrometallurgy*, 167, 115-123.
- Onal, M. A. R., Borra, C. R., Guo, M., Blanpain, B. and Gerven, T. V. (2015). Recycling of NdFeB magnets using sulfation, selective roasting, and water leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1, 199-215. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0021-9>.
- Özbayoglu, G. and Atalay, U. M. (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 520-523. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00639-3).
- Parthasarathy, P. and Bulbule, K. A. (2019). Recovery of rare earth elements from spent hard disc drive magnets- urban mining suitable for developing countries. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 8(1), 137-145.
- Rabatho, J. P., Tongamp, W., Takasaki, Y., Haga, K. and Shibayama, A. (2012). Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 171-178. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0105-6>.
- Rademaker, J. H., Kleijn, R. and Yang, Y. (2013). Recycling as a strategy against rare earth element criticality: A systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling. *Environmental Science and Technology*, 47, 10129-10136.
- Reisdörfera, G., Bertuol, D. and Tanabe, E. H. (2019). Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Minerals Engineering*, 143, 105938. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105938>.
- Resende, L. V. and Morais, C. A. (2010). Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps-leaching experiments. *Minerals Engineering*, 23, 277-280. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.012>.
- Rosenblum, S. and Brownfield, I. K. (1999). *Magnetic Susceptibilities of Minerals*. Erişim adresi <https://pubs.usgs.gov/of/1999/ofr-99-0529/MAGRPTfinal.pdf>
- Sadri, F., Nazari, A. M. and Ghahreman, A. (2017). A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths*, 35(8), 739-752. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60971-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2).
- Sagawa, M., Fujimura, S., Yamamoto, H. and Matsuura, Y. (1984). Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth Iron Boron Tetragonal Compounds. *Journal of Applied Physics*, 55(6), 2083-2087.
- Shaw, K. G., Smutz, M. and Bridger, G. L. (1954). *A process for separating thorium compounds from monazite sands*. Springfield, VA: U.S. Atomic Energy Commission Report ISC-407, National Technical Information Service.
- Straka, P. and Žezulka, V. (2019). Linear structures of Nd-Fe-B magnets: Simulation, design and implementation in mineral processing-A review, *Minerals Engineering*, 143, 105900. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105900>.
- Svoboda, J. (2004). *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Dordrecht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers.
- Svoboda, J. and Fujita, T. (2003). Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering*, 16, 785-792. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00212-7).
- Taggart, R. K., King, J. F., Hower, J. C. and Hsu-Kim, H. (2017). Rare earth element recovery from coal fly ash by roasting and leaching methods. *Paper Presented at the World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Lexington, KY.
- Tan, Q., Li, J. and Zeng, X. (2015). Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 749-776. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900240>.
- Topkaya, Y. and Akkurt, S. (1999). *Acid Curing and Baking of Bastnaesite Ore and Concentrate*, *Materials Science Forum*. Switzerland: Trans Tech Publications.

- Tran, T. (1991). New Developments in the Processing of Rare Earths. *International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (s. 337-353). Prince Songkla University, Hat Yai, TH.
- Tumbaz, E. (2019). Kişisel Görüşme, Eng Mineral Separation Technologies.
- U.S. Geological Survey, 2019. *Rare Earth Elements in Coal and Coal Fly Ash*, Fact Sheet 2019-3048.
- USGS (U.S. Geological Survey), (2016). *Minerals yearbook*. Erişim adresi <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>.
- USGS (U.S. Geological Survey), 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Erişim adresi <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>.
- Vijayan, S., Melnyk, A. J., Singh, R. D. and Nuttall, K. (1989). Rare earths: their mining, processing, and growing industrial usage. *Mining Engineering*, 41, 13-8.
- Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Guth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.M., Gerven, T. V., Jones, P. T. and Binnemans, K. (2017). REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: A critical review *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3, 122-149. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0090-4>.
- Yıldız, N. (2016). *Nadir toprak elementleri*. Ankara: Dijital Yayın.
- Yoshida, T., Ono, H. and Shirai, R. (1995). Recycling of used Ni-MH rechargeable batteries, *Minerals, Metals & Materials Society*, 145-152.
- Žežulka, V., Straka, P. and Mucha, P. (2005). The permanent NdFeB magnets in the circuits for magnetic filters and the first technological tests. *International Journal of Mineral Processing*, 78, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.07.004>.
- Zhang, G., Luo, D., Deng, C., Lv, L., Liang, B. and Li, C. (2018). Simultaneous extraction of vanadium and titanium from vanadium slag using ammonium sulfate roasting-leaching process. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 504-511. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.300>.
- Zhang, J. and Edwards, C. (2012). A review of rare earth mineral processing technology. *44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors* (s. 79-102). CIM, Ottawa.
- Zhang, P. W., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M. and Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 50, 61-75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2).
- Zhang, P. W., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M. and Inoue, K. (1999). Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77, 116-122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7).
- Zhu, Z., Pranolo, Y. and Cheng, C. Y. (2015). Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production-a review. *Minerals Engineering*, 77, 185-196. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.012>