



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Referans malzeme üretim süreçlerinin tasarımında temsili örnekleme ve homojenizasyonun önemi

The importance of representative sampling and homogenization in designing the reference material production processes

Yazar(lar) (Author(s)): Berna YÜKSEL¹, Aysel BERKKAN², Hakan ATEŞ³, Çiğdem GÜLDÜR⁴

ORCID¹: 0000-0001-7506-9609

ORCID²: 0000-0003-4669-5496

ORCID³: 0000-0002-5132-4107

ORCID⁴: 0000-0002-4404-6882

To cite to this article: Yüksel B., Berkkkan A., Ateş H. and Güldür Ç., “Referans malzeme üretim süreçlerinin tasarımında temsili örnekleme ve homojenizasyonun önemi”, *Journal of Polytechnic*, 28(6): 1615-1622, (2025).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Yüksel B., Berkkkan A., Ateş H. ve Güldür Ç., “Referans malzeme üretim süreçlerinin tasarımında temsili örnekleme ve homojenizasyonun önemi”, *Politeknik Dergisi*, 28(6): 1615-1622, (2025).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1641044

Referans Malzeme Üretim Süreçlerinin Tasarımında Temsili Örnekleme ve Homojenizasyonun Önemi

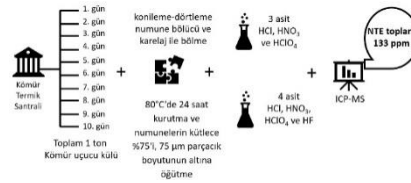
The Importance of Representative Sampling and Homogenization in Designing The Reference Material Production Processes

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Referans malzeme (RM) üretim faaliyetlerinde temsili örnekleme ve homojenliğin öneminin gösterilmesi / Demonstrating the importance of representative sampling and homogeneity in reference material (RM) production activities
- ❖ Temsili örneklenen kömür uçucu kül (KUK) numunelerinde nadir toprak elementlerinin çözeltiye alınmasında farklı çözme yöntemlerinin etkisinin incelenmesi / Examining the effect of different dissolution methods on the solubilization of rare earth elements in representative coal fly ash (CFA) samples

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Manisa-Soma yöresine ait KUK için özgün bir temsili numune alma planı oluşturulmuş ve KUK içerisinde bulunan toplam NTE konsantrasyonu 133 ppm olarak belirlenmiştir. (A unique representative sampling plan was created for CFA from the Manisa-Soma region and the total REE concentration in the CFA was determined as 133 ppm.).



Şekil. KUK temsili örnekleme, çözeltiye alma ve NTE içeriğini belirlenmesi / Figure. Representative sampling of CFA, dissolution and determination of REE content

Amaç (Aim)

RM üretim süreçlerinin tasarlanmasında temsili örnekleme ve homojenizasyonun öneminin gösterilmesi amaçlanmıştır. / It is aimed to demonstrate the importance of representative sampling and homogenization in designing RM production processes.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Santralde belirlenen noktadan, aynı vardiyada, her biri 100 kg olmak üzere toplam 1 ton numune, ardı ardına on gün boyunca alınmıştır. Alınan numuneler karıştırılarak konileme-dörtleme yöntemi, numune bölücü ve karelay yöntemi ile bölünmüş ve alt numuneler oluşturulmuştur. Temsili olarak örneklenen KUK malzemeleri iki farklı çözme yöntemiyle (3 asit ve 4 asit) çözeltiye alınmış ve NTE'lerin kimyasal analizi ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. / A total of 1 ton of samples, 100 kg each, were taken from the designated point in the power plant, during the same shift, for ten consecutive days. The samples taken were mixed and divided by the cone-quadrant method, sample divider and grid method, and sub-samples were created. Representatively sampled NTE materials were taken into solution with two different dissolving methods (3 acid and 4 acids) and the chemical analysis of REEs was carried out with the ICP-MS device.

Özgünlük (Originality)

Manisa-Soma bölgesinden alınan KUK numunelerinin temsili olarak farklı günlerde örnekleme ve iki farklı çözme yöntemi (3 asit ve 4 asit) kullanılarak çözeltiye alınmasının etkileri incelenmiştir. Bu malzemeye ait özgün bir temsili numune alma planı oluşturulmuş olup farklı günlerde alınan örneklerin nadir toprak elementleri (NTE) içeriğinin sabit olmadığı gösterilmiştir. / The effects of representatively sampling CFA samples taken from the Manisa-Soma region on different days and taking them into solution using two different dissolving methods (3 acid and 4 acid) were examined. A unique representative sampling plan for this material was created and it was shown that the REE content of the samples taken on different days was not constant.

Bulgular (Findings)

Örnekleme KUK içinde bulunan NTE'lerin 3 asit çözme yöntemiyle daha verimli olarak çözeltiye alınabildiği gözlemlenmiştir. / It was observed that the REEs in the sampled CFA could be taken into solution more efficiently by 3 acid dissolution methods.

Sonuç (Conclusion)

Temsili örnekleme için en uygun yolun biriktirme yöntemi ile numune alma olduğu ve malzeme içerisindeki NTE'lerin 3 asit çözme yöntemiyle daha yüksek verimle çözeltiye alınabileceği tespit edilmiştir. / It has been determined that the most appropriate way for representative sampling is sampling with the accumulation method and that the REEs in the material can be taken into solution with higher efficiency by the 3-acid dissolution method.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Referans Malzeme Üretim Süreçlerinin Tasarımında Temsili Örneklem ve Homojenizasyonun Önemi

(Bu çalışma ICMATSE 2024 konferansında sunulmuştur. / This study was presented at ICMATSE 2024 conference.)

Araştırma Makalesi / Research Article

Berna YÜKSEL^{1,2}, Aysel BERKKAN³, Hakan ATEŞ⁴, Çiğdem GÜLDÜR⁵

¹Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Türkiye

²Bor Araştırma Enstitüsü, Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK), Türkiye

³Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Türkiye

⁴Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

⁵Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 16.02.2025 ; Kabul/Accepted : 14.05.2025 ; Erken Görünüm/Early View : 21.05.2025)

ÖZET

Nadir toprak elementleri (NTE); yenilenebilir enerji, havacılık sanayi, elektronik, savunma sanayi ve daha birçok ileri teknoloji alanının en önemli hammaddelerini oluşturmaktadır. Termik santrallerde kömürün yanmasıyla büyük miktarlarda açığa çıkan yan ürünler önemli miktarda NTE içermektedir. Bu nedenle metallerin ve NTE'lerin geri kazanımına yönelik sürdürülebilir geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi önerilmektedir. Bu teknolojiler geliştirilirken NTE'lerin analitik kimyasal yöntemlerle doğru ve kesin analiz sonuçlarına her aşamada ihtiyaç duyulmaktadır. Dünya çapında tutarlı bir ölçüm sisteminin geliştirilmesi ve sürdürülmesi için referans malzeme (RM) kullanımı anahtar bir faaliyettir. RM'ler, ölçüm proseslerinde kalibrasyon, metot validasyonu ve sistem yeterliliğinin gösterilmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. RM üretim süreci, en önemli adımları Temsiliyet, Homojenlik ve Kararlılık çalışmalarının güvence altına alınması olmak üzere birden fazla önemli adımı içeren ve her bir farklı matriks için farklı algoritmalarla tasarlanması gereken bir süreçtir. RM üretim faaliyetleri yürütülürken temsili örneklem ve homojenliğin süreç üzerinde özel bir öneme sahip olduğu tespit edilmiş olup bu çalışmada bahse konu aşamaların öneminin gösterilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca uçucu kül numunelerinin temsili olarak farklı günlerde örneklenmesinin ve iki farklı çözme yöntemi kullanılarak çözeltiye alınmasının etkileri incelenmiştir. Örneklenen uçucu kömür külü içinde bulunan NTE'lerin 3 asit çözme yöntemiyle daha verimli olarak çözeltiye alınabildiği gözlemlenmiştir. Temsili örneklem sırasında belirlenen 10 farklı günde biriktirme yöntemiyle örneklem yapılmasının doğru bir yaklaşım olduğu, ilgili örneklerin NTE analiz sonuçlarının atık içeriklerinde günlere göre yadsınamayacak değişiklikler gösterdiği ve sabit olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Referans malzeme üretimi, nadir toprak elementleri, kömür külü, homojenlik, istatistiksel veri analizi.

The Importance of Representative Sampling and Homogenization in Designing The Reference Material Production Processes

ABSTRACT

Rare earth elements (REE); constitutes the most important raw materials in renewable energy, aviation industry, electronics, defense industry and many other advanced technology fields. During the coal combustion (CC) in thermal power plants, huge amounts of by-products are released. These coal by-products contain a significant amount of REEs. For this reason, it is recommended to develop sustainable recycling technologies for the recovery of metals and REEs. While developing these technologies, accurate and precise analysis results in analytical chemical methods of REEs are required at every stage. The use of reference materials (RM) is a key activity to develop and maintain a consistent measurement system in the world. RM is used for various purposes such as deviation evaluation, calibration, method validation, etc. in measurement systems. RM production process is a process that includes some major multiple steps but the most important ones are Representative Sampling (RS) and assurance of Homogeneity (H) and Stability (S) of the sample. Also, this is a production process that needs to be designed with different algorithms for each different matrix. While conducting RM production activities, it is determined that RS and H have a crucial importance on the process, and this study aims to show the importance of these stages. In addition, the effects of sampling fly ash samples on different days and taking them into solution using two different dissolution methods were examined. It was observed that the REEs in the sampled coal fly ash could be taken into solution more efficiently by 3 acid dissolution method. It was seen that sampling with the accumulation method on 10 different days determined during RS was a correct approach, and that the REE analysis results of the relevant samples showed undeniable changes in the waste content according to the days and were not constant.

Keywords: Reference material production, rare earth elements, coal ash, homogeneity, statistical data analysis.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nadir Toprak Elementleri (NTE'ler), lantanitler, skandiyum ve itriyum dâhil olmak üzere bir grup geçiş

metalidir. Fosforlar, katalizörler, seramik ve cam, metal alaşımları, parlatma, kalıcı mıknatıslar, piller, savunma ve sağlık endüstrilerinin yanı sıra temiz enerji

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : cguldur@gazi.edu.tr

teknolojileri de dâhil olmak üzere geniş uygulama alanları olması nedeniyle NTE'lere artan bir talep olduğu bilinmektedir. Ekonomik ve çevresel sorunların yanı sıra yasal izinler ve ticaret kısıtlamaları, NTE'lerin **madenciliği ve ulaşılabilirliği** ile ilgili endişeleri artırmaktadır. Bu nedenle, **bu elementlerin, kömür ve kömür yakma yan ürünleri (örneğin, Kömür Uçucu Külü) dâhil olmak üzere ikincil kaynaklardan geri kazanılması çok önemlidir.** [1-8]. Bu atık akışlarından değerli unsurların geri kazanılması, Atıktan Değere Dönüştürme konseptiyle iyi bir şekilde uyumludur ve mevcut bertaraf uygulamalarının sürdürülebilirliğini artırır. Bu da aynı zamanda Avrupa Yeşil Mutabakat Hedeflerine ve Döngüsel Ekonomi Eylem Planına da tamamen katkıda bulunmaktadır.

Kömürün hem ülkemizde hem de dünyada elektrik üretiminde kullanılan vazgeçilmez kaynaklardan biri olması nedeniyle önemli miktarda NTE içeren yan ürünlerinin ekonomik ve çevresel açıdan değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Gelecek yüzyılda kullanımı artacak olan ileri teknolojik uygulamaların çoğunda hammadde olarak nadir toprak elementlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak nadir toprak elementleri hem ABD hem de AB'de arz güvenliği ve çeşitlilik açısından kritik hammadde sınıflandırmasına dahil edilmiştir. Dolayısıyla madencilik dışındaki ikincil kaynaklardan NTE geri kazanım çok önemli hale gelmiştir. Nadir toprak elementlerinin kömür külünden geri kazanımı hususunun gelecek vadede bir uygulama olduğu dünyaca kabul görmüş bir düşüncedir [9-17].

Bu hususta literatürde birçok farklı geri kazanım prosesi tasarımları bulunmaktadır. Bu prosesler tasarlanırken her aşamasında NTE'lerin analitik kimyasal yöntemlerde doğru ve kesin analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak doğru, kesin ve kaliteli (ISO/IEC-17025 [18] kriterleri ile uyumlu) analiz sonuçları ile yapılan geri kazanım proses tasarımlarına ait fizibilite analizleri, endüstriyel uygulamalarda faydalı olacaktır. **Bu noktada doğru, kesin ve kaliteli analiz sonuçları ise tüm Dünyada ve Avrupa'da da kabul gördüğü gibi tam matriks uyumlu standart referans malzeme ya da referans malzeme kullanımı ile elde edilebilmektedir.**

Dünya çapında, analiz ve test laboratuvarı gibi tutarlı bir ölçüm sisteminin geliştirilmesi ve sürdürülmesi için referans malzeme kullanımı anahtar bir faaliyettir. Farklı özelliklere sahip referans malzemeler, ölçüm proseslerinde doğruluk-kesinlik kontrolü; sapma değerlendirilmesi, kalibrasyon, diğer malzemelere değer atama ve ölçüm cihazı performans değerlendirmesi, metot validasyonu, sistem yeterliliğinin gösterilmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Tüm Dünya'da ve Avrupa'da yayınlanan bir dizi yönetmelik ve yasal düzenlemede de **laboratuvarlarda analiz kalitesinin ve sürekliliğinin sağlanması amacıyla SRM/RM kullanımının oldukça önemli** olduğu vurgulanmaktadır [19].

RM üretim süreci, en önemli adımları Temsiliyet, Homojenlik ve Kararlılık çalışmalarının güvence altına

alınması olmak üzere birden fazla önemli adımı içeren (Şekil 1) ve her bir farklı matriks için farklı algoritmalarla tasarlanması gereken bir süreçtir.



Şekil 1. Referans Malzeme Üretimi Akış Şeması
(Reference Material Production Flow Chart)

Özellikle farklı ülkelerin jeolojik etüt kuruluşları veya bazı metroloji kurumları tarafından üretilen, çeşitli uygulamalara yönelik, farklı matrikslere sahip çok sayıda sertifikalı referans malzemesi bulunmaktadır. Ancak gıda, çevre, madencilik, sağlık ve ilaç gibi araştırma ve geliştirme disiplinlerinin genişletilmesiyle farklı uygulamalara yönelik farklı matrikslerde yeni referans materyallerin üretilmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır [8]. Hali hazırda kullanımda olan birçok kömür külü sertifikalı referans malzemesi bulunmaktadır. Bunlara örnek SARM ve NIST referans malzemeleri verilebilir. Ancak son yıllara kadar kömür külü matriksinde NTE parametreleri kullanıcıların bir ihtiyacı olmadığından ya SRMlerde raporlanmamış ya da nadir toprak elementlerinden bir ya da birkaçı belirsizlik değerleri olmaksızın yalnızca merteye bildirilmesi bakımından rapor edilmiştir. Gelişen konjonktürde NTE'lerin kömür külünden kazanılması faaliyetlerinde, NTE'lerin doğru ve kesin biçimde rapor edilmiş olması önem arz etmektedir. Bu konu ile ilgili gelişen ihtiyaçların karşılanması için bir başlangıç olarak Amerikan Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) Kömür Külünde Eser Elementler isimli yeni bir kömür uçucu külü SRMsi üretmiş (Sertifika Tarihi 2.2.2021) ve kullanıma sunmuştur. Bu yeni SRM'de NTE bileşimleri de belirsizlikleriyle birlikte rapor edilmiştir. Bu ürün şu anda NIST'in internet alışveriş sitesinde 75 gramı 845\$ olarak satışa sunulmuştur [20]. Referans malzeme üretimi konusundaki **özgünlük ve yenilik, farklı parametreler için farklı matrikslere dayanmaktadır.** Örneğin bugün farklı kömür külü sertifikalı referans malzemeleri mevcuttur ama bunlar daha önce farklı amaçlarla üretildiğinden artık o matriks için gerekli parametreleri (Örneğin NTE vb.) içermemektedir. Ancak kömür külünde NTE referans malzeme üretimine yönelik literatürde patent ya da yayın olarak herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, tasarlanan örnekleme yöntemleri ile Türkiye'de elektrik üretiminde aktif olarak kullanılan bir kömür termik santralinden uçucu külden temsili örnekleme yapılması planlanmaktadır. **Çalışmanın en önemli ve kritik noktalarından biri kömür uçucu külünün temsili örnekleme yapılmasıdır.**

Temsili numunenin homojenleştirilmesi, gelecekteki kimyasal analizlerde santralden alınan kömür uçucu külünün bileşiminin doğru bir şekilde belirlenmesi için bir diğer önemli faaliyettir. Homojenlik çalışması ile her bir elementin konsantrasyonunun temsili numune boyunca aynı olduğu gösterilmesi gerekmektedir. Burada bahsedilen "Temsil Edilebilirlik" ve "Homojenlik" çalışmaları da uluslararası standartlarda referans malzeme üretim sürecinde karşılanması gereken koşullar olarak karşımıza çıkmakta ve her birinin farklı matrisler için ayrı ayrı tasarlanması gerekmektedir.

Bu nedenle çalışmamızda, kömür külü matrisinde NTE'ler için kullanılacak bir RM üretilmesi ve belirtilen spesifik matris (kömür külü) ve parametre/ler (NTE) için uluslararası kaynaklarda belirtilen tüm gereksinimleri karşılayan bir RM üretim prosesinin tasarlanması amaçlanmıştır. [18, 21-29]. RM üretim faaliyetleri yürütülürken temsili örnekleme ve homojenliğin süreç üzerinde özel bir öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada referans malzeme üretim süreçlerinin tasarlanmasında temsili örnekleme ve homojenizasyonun öneminin gösterilmesi amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM (METHODS)

2.1 Temsili Örnekleme (Representative Sampling)

Çalışmanın ilk adımı olarak, Türkiye genelinde elektrik üretiminde aktif olarak kullanılan kömür termik santrallerine ait uçucu küllerdeki NTE içeriklerinin göreceli değerlendirmesi yapılarak numune alma yeri/yöresi Manisa-Soma bölgesi olarak belirlenmiştir. Sonrasında belirlenen kömür termik santralinden uçucu kül için temsili numune alma planı oluşturulmuştur. Temsili numune alma işleminde hedeflenen yüksek temsil edilebilirliğin sağlanması kapsamında, 10 günlük periyotlarda beslenen kömürün yapısındaki olası değişikliklerin, numune alınan kömür uçucu külünün bileşimi üzerindeki etkilerini en aza indirmek amacıyla, 10 günlük süre içerisinde her gün için belirlenen her sabit vardiyada kütlece en yüksek miktarda (100 kilogram) kömür külü numunesi alınması gerektiği belirlenmiştir. Böylece 10 gün boyunca toplanacak kömür uçucu kül numunesinin, atığın bileşimini etkileyebilecek tüm değişkenlerin etkisi de dahil olmak üzere, santralin rutin çalışmaları sırasında oluşan kömür uçucu kül atığını temsil edeceği öngörülmüştür. Tasarlanan plan doğrultusunda, prosesin belirlenen aynı noktasından, aynı vardiyada, her biri 100 kilogram olmak üzere toplam 1 ton numune, ardı ardına on gün boyunca alınmıştır. Her gün için alınan numuneler kodlanarak ayrı kaplarda toplanmıştır.

2.2 Homojenizasyon (Homogenization)

Alınan numuneler manuel olarak karıştırılarak konileme-dörtleme yöntemi, numune bölücü ve karelay yöntemi ile bölünmüş ve alt numuneler oluşturulmuştur. Öncelikle günlere göre kömür uçucu külü bileşiminin değişimini gözleyebilmek amacıyla her bir farklı günden baklava yöntemiyle temsili alt örnekleme yapılmıştır. Son olarak

her ayrı alt numuneden eşit miktarda alınan numuneler harmanlanmıştır. Tüm uçucu kül malzemeleri manuel olarak karıştırılmış, 80°C'de 24 saat etüve kurutulmuş ve numunelerin kütlece %75'i, 75 µm parçacık boyutunun altına öğütülmüştür.

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Çözeltiye Alınması (Solution of Rare Earth Elements)

Temsili olarak örneklenen uçucu kül malzemelerinin tamamı iki farklı çözme yöntemiyle (3 asit ve 4 asit) çözeltiye alınmıştır. Uçucu kül numunesi 550°C'de 5-6 saat kül fırınında külleştirildikten sonra belirli miktarda tartımı alınmıştır. Üç asit çözme yönteminde sırasıyla HCl, HNO₃ ve HClO₄ belirli oranlarda (her asit 5 mL'den düşük) ilave edilerek hafifçe çalkalanarak karıştırılmıştır. Ardından ağzı kapalı teflon kaplarda çözme ünitesine yerleştirilmiş ve 90°C'de 3 saat homojen bir şekilde ısıtılmıştır. Soğuması için çözme ünitesinden çıkarılarak deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanmış ve cihazda analize hazır hale getirilmiştir. Dört asit çözme yönteminde ise sırasıyla HCl, HNO₃, HF ve HClO₄ belirli oranlarda (her asit 5 mL'den düşük) ilave edilerek hafifçe çalkalanarak karıştırılmıştır. Ardından ağzı kapalı teflon kaplarda çözme ünitesine yerleştirilmiş ve 90°C'de 3 saat homojen bir şekilde ısıtılmıştır. Soğuması için çözme ünitesinden çıkarılarak deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanmış ve cihazda analize hazır hale getirilmiştir.

2.4 Nadir Toprak Elementlerinin Kimyasal Analizi (Chemical Analysis of Rare Earth Elements)

Uçucu küllerdeki nadir toprak elementlerinin kimyasal analizi, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) (Analitikjena Plasma Quant ICP-MS) ile yapılmıştır. Plazma, yardımcı ve nebulizatör gazı üretmek için Argon (%99.998) kullanılmıştır. ICP-MS cihazı ile nadir toprak elementlerinin analizi için CMS-1 (10 ppm) çoklu NTE standart çözeltisi kullanılarak sırasıyla 2,5 ppb, 5,0 ppb, 12,5 ppb, 25,0 ppb, 50,0 ppb ve 100,0 ppb NTE çoklu kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra tüm bu çözelti korle birlikte okunarak cihaz kalibre edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulurken tüm elementler için doğrusal regresyon yöntemi kullanılmış ve kalibrasyon denklemleri için tüm R² değerleri 0,999'dan yüksek olacak şekilde belirlenmiştir. ICP-MS analizlerinde kıyaslama yapılabilmesi bakımından da sertifikalı referans malzeme (SRM) olarak CTA-FFA-1 (Polish Certified Reference Material Fine Fly Ash) kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Literatürde dünyanın farklı bölgelerinden gelen kömür uçucu küllerindeki NTE içeriğinin karşılaştırılması yapılmış ve buna göre Türkiye'deki kömür uçucu külündeki NTE içeriğinin dünya ortalamasının üzerinde olduğu görülmektedir [30]. Türkiye için yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak incelendiğinde; Türkiye'deki bazı termik santrallerde (Soma, Tunçbilek, Çatalağzı, Yatağan) kömür uçucu külündeki NTE içeriğinin dünya ortalamasının oldukça üzerinde olduğu tespit edilmiştir

[31]. Kömür uçucu külünden NTE geri kazanımı çalışmalarında kömür külünde en yüksek NTE içeriğine sahip bölgelere ait örneklerin dikkate alınacağı göz önüne alındığında, özellikle yüksek NTE içeriğine sahip kömür uçucu külleri için uygun matriksli RM üretiminin daha öncelikli olacağı düşünülmektedir. Sahadan yapılacak kömür uçucu kül örneklemesinde bu konu dikkate alınmış ve bu nedenle saha çalışmaları Manisa-Soma bölgesi seçilerek planlanmıştır.

Sahadan numune alınmadan önce çok iyi bir planlama yapılması gerekmektedir. Bu konunun önemi, Birleşik Krallık Çevre Ajansı'nın Kül Örnekleme ve Analizi (TGN M4) [32] başlıklı Teknik Kılavuz Notunda (İzleme) (2016) da vurgulanmaktadır. Hatta ilgili belgede olayı bütünsel ve farklı yönlerden ele alan bir örnekleme metodolojisi önerisi de sunulmaktadır. Bu çalışmada sahadan temsili kömür külü örneklemesinde de benzer bir yöntemin izlenmesi gerektiği düşünülmüş ve bu çalışma için özgün bir örnekleme planı belirlenmiştir. Numune alma planı belirlenirken ilgili Teknik Kılavuz Notunda yer alan tüm ayrıntılar dikkate alınmıştır.

Sahaya çıkmadan önce kömür külü atıklarının bir yığın halinde tutulduğu varsayımından hareketle temsili numune alma süreçleri teorik olarak ele alınarak, süreci etkileyebilecek farklı yöntem ve faktörler değerlendirilmiştir. Ancak sahada yapılan çalışmalarda kömür külü atık alanlarının santral için neredeyse ondan fazla futbol sahası büyüklüğünde olduğu ve santralden çıkan her türlü atığın bu atık barajlarında bir arada depolandığı belirlenmiştir. Bu nedenle kömür külü özelinde yapılacak bilimsel araştırmaları, bilinmeyen ve sonuçları etkileyebilecek diğer değişkenlerden arındırmak amacıyla, termik santrallerde yeni yakılmış kömürden elde edilen taze kömür uçucu külü, sistemlerden atık havuzlarına aktarılacağı nokta dışında herhangi bir malzemeye temas etmeden ve olası kirlenmelerin önüne geçilerek, uçucu külün olduğu noktadan toplanmıştır. Uçucu külü taze olduğu anda sıcak olarak almanın en uygun yöntem olacağı belirlenmiştir. Açığa çıkan kömür uçucu külünün sıcaklığının yüksek olması nedeniyle numune kabı ile sıcak uçucu kül arasında oluşabilecek olası kimyasal reaksiyonların önlenmesi amacıyla plastik varil yerine çelik kap ile numune alınmasının daha doğru olacağı değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, besleme kömürleriyle eşlenik kömür uçucu külünün, başka hiçbir malzemeye temas ettirilmeden, vardiya bazlı biriktirme yöntemi kullanılarak çelik kaplarda taze olarak örneklenmesine karar verilmiş olup tasarlanan plan doğrultusunda, prosesin belirlenen aynı noktasından, aynı vardiyada, her biri 100 kilogram olmak üzere toplam 1 ton numune, ardı ardına on gün boyunca alınmıştır.

Temsili olarak örneklenen uçucu kül malzemelerinin tamamı iki farklı çözünme yöntemiyle (3 asit ve 4 asit) çözeltiye alınmış ve nadir toprak elementlerinin kimyasal analizi ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde örneklenen uçucu kömür külü içinde bulunan NTE'lerin 3 asit çözme yöntemiyle daha verimli olarak çözeltiye alınabildiği görülmektedir (Çizelge 1). ICP-MS analizlerinde kıyaslama yapılabilmesi bakımından sertifikalı referans malzeme (SRM) olarak CTA-FFA-1 (Polish Certified Reference Material Fine Fly Ash) kullanılmış olup Çizelge 2'de bahse konu SRM'nin 3 asit ve 4 asit çözme yöntemlerine ait NTE analiz sonuçları sunulmuştur. SRM ile yapılan ICP-MS analizlerinde NTE'lerin tamamı için 3 asit çözme yöntemi ile yapılan analizlerin daha doğru olduğu belirlenmiştir. 3 asit çözme yöntemi ile kömür külündeki NTE'lerin büyük bir kısmının çözeltiye alınabildiği diğer yandan farklı asitlerle yapılan 4 asit çözme yönteminde ise kömür külündeki NTE'lerin kısmen çözeltiye alınabildiği görülmüştür. Bu sonuçla benzer biçimde Finler ve ark. tarafından yapılan çalışmada Amerika'da bulunan Texas, Alama ve Georgia kömür termik santrallerinden alınan uçucu kül örneklerinin kral suyu-mikrodalga çözme yöntemi ve açık-asit çözme yöntemi ile çözeltiye alınarak NTE'lerin geri kazanımının araştırıldığı görülmektedir. Bahse konu çalışmada kral suyu-mikrodalga (AR-MW) çözme yönteminin, C Sınıfı kömür uçucu küllerinde analit başına yüksek NTE geri kazanımı (%78-97) ve F Sınıfı kömür uçucu küllerinde %48-67 geri kazanım sağladığı ve ek olarak, C Sınıfı kömür uçucu külleri üzerinde açık asit çözme yöntemi gerçekleştirildiğinde ve AR-MW çözme yöntemiyle karşılaştırıldığında daha düşük NTE geri kazanımı (%56-66) gösterdiği belirtilmiştir [33].

Diğer bir yandan burada en fazla günlük değişimin derişimi en yüksek olan elementlerde görülebileceği öngörüsü ile atık uçucu küldeki derişim değeri en yüksek olan 4 elementin (Ce, La, Nd ve Y) farklı günlerdeki içeriklerinin yadsınamaz değişimler gösterdiği ve sabit olmadığı görülmektedir (Şekil 2 ve Şekil 3). Aynı şekilde çalışmanın başında temsili bir numune alma planı yapılırken, örnekleme 10 günlük bir süre içerisinde günlük biriktirme ile yapılması gerektiği düşüncesi, günlük olarak değişen besleme kömüründen kaynaklanabilecek günlük atık konsantrasyonundaki değişimi de içerecek şekilde temsili numune almaya olanak sağlayacak bir plan oluşturulması yönünde olmuştur. Bu veriler çalışmanın başında belirlenen temsili numune alma planının ne kadar gerçekçi olduğunun göstergesidir.

Ayrıca RM üretim sürecinin tasarımına ilaveten, atık olarak Manisa-Soma uçucu külünün toplam NTE konsantrasyonunun yaklaşık 133 ppm olduğu belirlenmiştir.

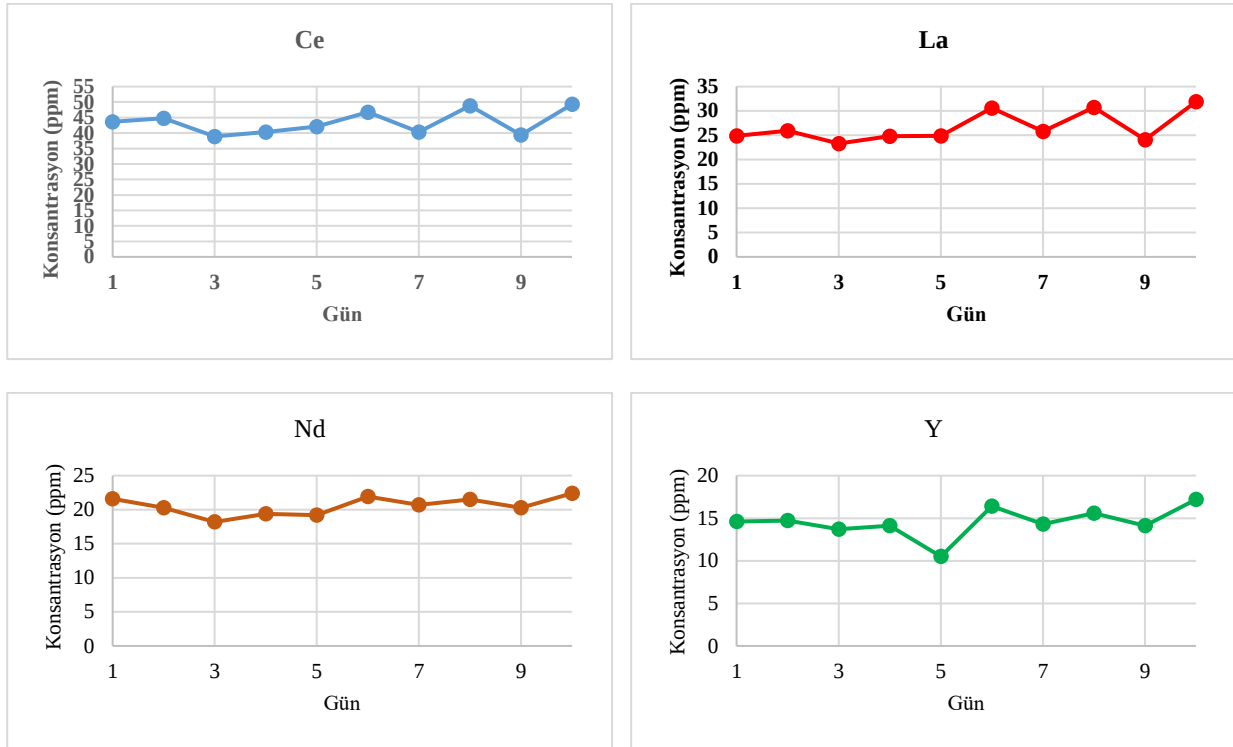
Çizelge 1. Kömür Uçucu Kül Örneklerinin Farklı Çözme Yöntemleri ve Farklı Günlerdeki NTE Analizi Sonuçları
(REE Analysis Results of Coal Fly Ash Samples with Different Dissolution Methods and on Different Days)

Numune No	Ce (ppm)	Dy (ppm)	Er (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Ho (ppm)	La (ppm)	Lu (ppm)	Nd (ppm)	Pr (ppm)	Sc (ppm)	Sm (ppm)	Tb (ppm)	Tm (ppm)	Y (ppm)	Yb (ppm)	Numune Kodu*
1	43,6	2,7	1,4	0,9	3,1	0,5	24,9	0,3	21,6	4,6	7,6	2,9	0,6	0,3	14,6	1,8	3A-1
1	11,8	0,6	1,2	0,4	0,9	0,3	6,9	0,1	7,2	1,2	4,5	0,8	0,3	0,2	2,3	1,1	4A-1
2	44,8	2,8	1,4	0,8	3,2	0,5	25,9	0,3	20,3	4,7	7,8	2,9	0,6	0,3	14,7	1,7	3A-2
2	11,9	0,7	1,4	0,5	0,9	0,3	10,2	0,1	8,9	1,3	4,5	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-2
3	38,9	2,7	1,5	0,7	2,8	0,5	23,3	0,3	18,2	4,1	7,1	3,5	0,5	0,3	13,7	1,9	3A-3
3	10,2	0,6	1,3	0,3	0,7	0,2	5,9	0,1	7,5	1,1	4,2	1,2	0,3	0,2	1,9	0,9	4A-3
4	40,3	2,6	1,7	0,7	2,9	0,5	24,8	0,3	19,4	4,2	7,8	3,6	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-4
4	14,9	0,9	1,2	0,5	1,1	0,3	8,9	0,2	9,4	1,6	4,2	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-4
5	42,1	1,9	2,4	0,9	2,8	0,5	24,9	0,3	19,2	4,4	4,8	4,6	0,5	0,3	10,5	1,9	3A-5
5	41,4	1,9	2,3	0,9	2,8	0,4	24,7	0,3	18,9	4,3	4,8	4,6	0,5	0,3	10,4	1,8	4A-5
6	46,7	2,8	1,8	0,8	3,4	0,5	30,6	0,3	21,9	4,9	8,4	4,4	0,6	0,3	16,4	2,1	3A-6
6	28,2	1,5	1,9	0,7	1,9	0,4	19,8	0,2	15,6	2,9	5,8	3,6	0,4	0,3	7,2	1,6	4A-6
7	40,3	2,7	1,7	0,9	2,9	0,5	25,8	0,3	20,7	4,2	7,9	3,7	0,5	0,3	14,3	1,9	3A-7
7	15,4	0,9	1,5	0,5	1,1	0,3	11,7	0,2	10,8	1,6	4,1	2,4	0,3	0,2	4,1	1,2	4A-7
8	48,8	2,9	1,9	1,1	3,5	0,5	30,7	0,3	21,5	5,1	8,8	4,2	0,6	0,3	15,6	1,9	3A-8
8	36,4	1,6	2,1	0,8	2,6	0,4	22,9	0,2	17,9	3,8	5,6	3,9	0,5	0,3	9,2	1,7	4A-8
9	39,4	2,6	1,7	0,9	2,9	0,5	24,1	0,3	20,3	4,2	8,4	3,8	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-9
9	24,5	1,3	1,8	0,6	1,8	0,4	15,6	0,2	14,7	2,6	5,3	3,1	0,4	0,2	6,9	1,4	4A-9
10	49,3	3,1	1,5	1,1	3,6	0,5	31,9	0,3	22,4	5,2	8,3	4,7	0,6	0,3	17,2	2,2	3A-10
10	43,6	1,8	2,4	0,9	3,1	0,4	23,6	0,2	16,5	4,6	2,9	4,2	0,5	0,3	9,8	1,7	4A-10

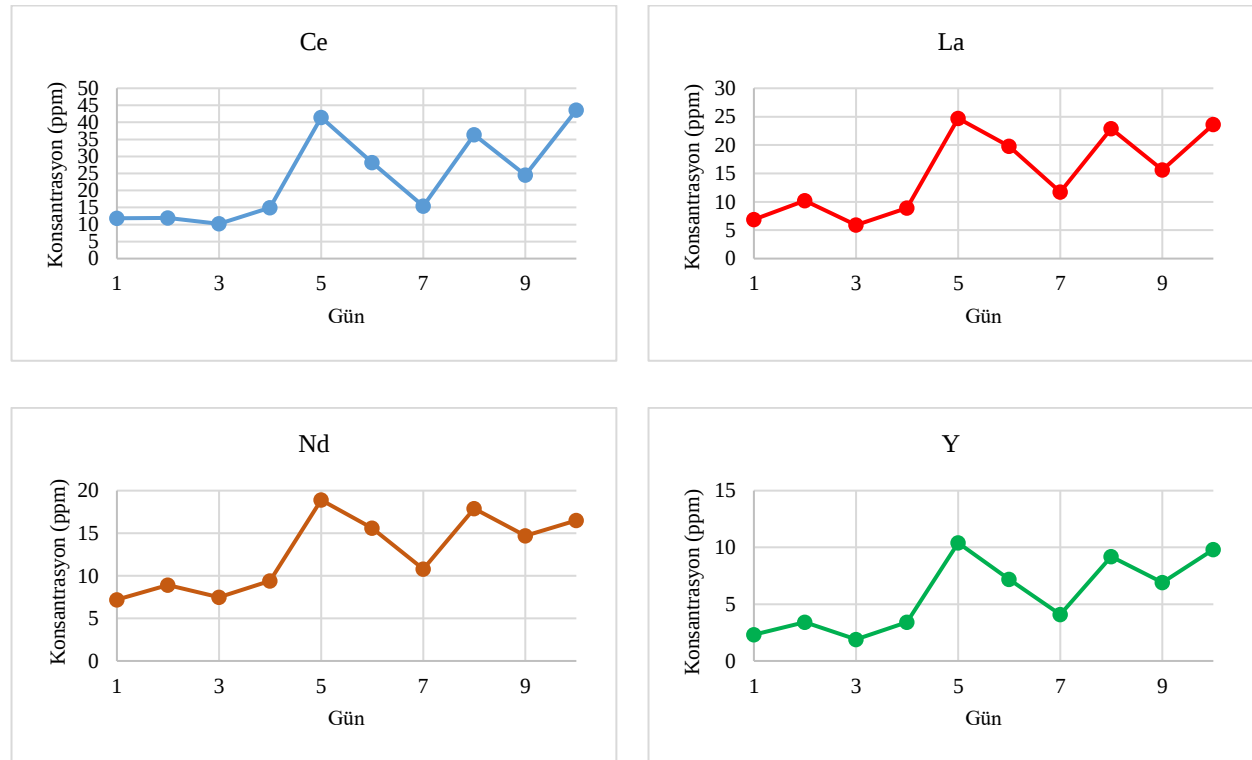
*3A: Üç asit çözme yöntemi, 4A: Dört asit çözme yöntemi, 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10: Farklı günleri göstermektedir.

Çizelge 2. Farklı Çözme Yöntemleri İçin Kömür Külü SRM'sine CTA-FFA-1'e ait NTE Analiz Sonuçları
(Results of REE Analysis of Coal Ash CRM CTA-FFA-1 for Different Dissolution Methods)

SRM Sertifika Değeri (ppm)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
	120	9,09	4,52	2,39	10	60,7	0,65	56,8	10,9	1,38	0,705	45	4,24
Çözme Yöntemi	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
3 asit (ppm)	115,2	10,1	4,3	2,5	8,9	53,1	0,6	53,2	11,1	1,5	0,6	38	4,8
4 asit (ppm)	78,3	4,8	2,9	2,2	7,5	40,5	0,4	32,3	6,6	0,8	0,3	34	3,1



Şekil 2. Örnek No 1-10 Soma Torku Uçucu Kül 1. Günden 10. Güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 3 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi (Sample No. 1-10 Manisa-Soma Fly Ash Change of REE analysis results in 10 days by dissolving the samples taken separately from Day 1 to Day 10 with 3 acids)



Şekil 3. Örnek No 1-10 Soma Torku Uçucu Kül 1. Günden 10. Güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 4 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi (Sample No. 1-10 Manisa-Soma Fly Ash Change of REE analysis results in 10 days by dissolving the samples taken separately from Day 1 to Day 10 with 4 acids)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Kömür külünden NTE'lerin geri kazanılmasında kullanılabilecek bir RM üretilmesi ve belirtilen spesifik matriks (kömür külü) ve parametre/ler (NTE) için uluslararası kaynaklarda belirtilen tüm gereksinimleri karşılayan bir RM üretim prosesinin tasarlanması çalışmaları kapsamında RM üretim faaliyetleri yürütülürken temsili örnekleme ve homojenliğin süreç üzerinde özel bir öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada referans malzeme üretim süreçlerinin tasarlanmasında temsili örnekleme ve homojenizasyonun önemi gösterilmiştir. Manisa-Soma bölgesinden alınan uçucu kül numunelerinin temsili olarak farklı günlerde örneklelenmesinin ve iki farklı çözme yöntemi (3 asit ve 4 asit) kullanılarak çözeltiye alınmasının etkileri incelenmiştir. Örneklenen uçucu kömür külü içinde bulunan NTE'lerin 3 asit çözme yöntemiyle daha verimli olarak çözeltiye alınabildiği gözlemlenmiştir. Temsili örnekleme sırasında belirlenen 10 farklı günde biriktirme yöntemiyle örnekleme yapılmasının doğru bir yaklaşım olduğu, ilgili örneklerin NTE analiz sonuçlarının atık içeriklerinde günlere göre yadsınamayacak değişiklikler gösterdiği ve sabit olmadığı görülmüştür. Ayrıca RM üretim sürecinin tasarımına ilaveten, atık olarak Manisa-Soma uçucu külünün toplam NTE konsantrasyonunun yaklaşık 133 ppm olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

FOA-2023-9027 numaralı proje ile vermiş oldukları destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

Ayrıca numune temini ve santralden temsili örnekleme yapılması aşamalarındaki desteklerinden ötürü başta Türkiye Enerji Nükleer ve Araştırma Kurumu (TENMAK) - Nahir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) olmak üzere Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu ile İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Berna YÜKSEL: Çalışmanın yöntemini oluşturmuş, deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

Aysel BERKKAN: Makaleyi incelemiş ve düzenlemeler yapmıştır.

Hakan ATEŞ: Makaleyi incelemiş ve düzenlemeler yapmıştır.

Çiğdem GÜLDÜR: Çalışmanın yöntemini oluşturmuş, sonuçlarını analiz etmiş, makaleyi incelemiş ve düzenlemeler yapmıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., Lee, Jin-Y., "Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste", *Journal of Cleaner Production*, 267 (122048): 1-26, (2020).
- [2] Pan, J., Hassas, B. V., Rezaee, M., Zhou, C., Pisupati, S. V., "Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes", *Journal of Cleaner Production*, 284 (124725): 1-9, (2021).
- [3] Zhang, W., Rezaee, M., Bhagavatula, A., Li, Y., Groppo, J., Honaker, R., "A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products", *Int. J. Coal Prep. Util.* 35: 295-330, (2015).
- [4] Dong, Y., Sun, X., Wang, Y., Huang, C., Zhao, Z., "The sustainable and efficient liquid-type saponification strategy for rare earth separation processing", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4: 1573-1580, (2016).
- [5] Lin, R., Howard, B.H., Roth, E.A., Bank, T.L., Granite, E.J., Soong, Y., "Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations", *Fuel*, 200: 506-520, (2017).
- [6] Huang, Z., Fan, M., Tiand, H., "Coal and coal byproducts: a large and developable unconventional resource for critical materials - rare earth elements", *Journal of Rare Earths*, 36: 337-338, (2018).
- [7] Taggart, R.K., Hower, J.C., Dwyer, G.S., Hsu-Kim, H., "Trends in the rare earth element content of US based coal combustion fly ashes", *Environ. Sci. Technol.*, 50 (11): 5919-5926, (2016).
- [8] I.R.B. Olivares, G.B. Souza, A.R.A. Nogueira, G.T.K. Toledo, D.C. Marcki, "Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis - Focus on food, water, soil, and sediment matrices", *Trends in Analytical Chemistry*, 100: 53-64, (2018).
- [9] Seredin, V.V., "Rare earth element-bearing coals from the Russian far east deposits", *Int. J. Coal Geol.*, 30: 101-129, (1996).
- [10] Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S. W., Yoon, S., Bae, S., Kim, H. S., "Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction", *Journal of Hazardous Materials*, 402 (123760): 1-8, (2021).
- [11] Ramakrishna, C., Thenepalli, T., Nam, S.Y., Kim, C., Ahn, J.W., "The brief review on coal origin and distribution of rare earth elements in various coal ash samples", *KSEE* 27, 2, 61-69, (2018).
- [12] Jayaranjan, M.L.D., Hullebusch, E.D., Annachhatre, A.P., "Reuse options for coal fired power plant bottom

- ash and fly ash”, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 13 (4): 467–486, (2014).
- [13] Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., “A comprehensive review on the applications of coal fly ash” *Earth-Sci. Rev.*, 141: 105–121, (2015).
- [14] Vaziri Hassas, B., Rezaee, M., Pisupati, S.V., “Precipitation of rare earth elements from Acid mine drainage by CO₂ mineralization process”, *Chem. Eng. J.*, 399: 125716, (2020).
- [15] Kolker, A., Scott, C., Hower, J.C., Vazquez, J.A., Lopano, C.L., Dai, S., “Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe” *Int. J. Coal Geol.*, 184: 1-10, (2017).
- [16] Pan, J., Zhou, C., Liu, C., Tang, M., Cao, S., Hu, T., Ji, W., Luo, Y., Wen, M., Zhang, N., “Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash: a case study”, *Energy Fuels*, 32 (9): 9738-9743, (2018).
- [17] Pan, J., Zhou, C., Tang, M., Cao, S., Liu, C., Zhang, N., Wen, M., Luo, Y., Hu, T., Ji, W., “Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure”, *Fuel*, 237: 555-565, (2019).
- [18] TS EN ISO/IEC 17025- General requirements for the competence of testing and calibration labs, (2017).
- [19] https://shop.nist.gov/ccrz__ProductList?categoryId=a013d00000005KpyAAE&ccclcl=en_US, Son erişim tarihi:15.02.2025.
- [20] ISO Guide 30:2015 Reference Materials – Selected Terms and Definitions.
- [21] ISO Guide 31:2015 Reference Materials–Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- [22] ISO Guide 32:1997 Calibration in analytical chemistry and use of CRM.
- [23] ISO Guide 33:2015 Reference Materials – Good practice in using RM.
- [24] ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of RM producers.
- [25] ISO Guide 35:2017 Reference Materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [26] ISO 17034:2016 Reference Material Producer Accreditation.
- [27] EA-4/14 INF:2003 The Selection and Use of Reference Materials.
- [28] ILAC-G12:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of RM Producers.
- [29] Shu, C., Volli, V., Gollakota, A.R.K., “Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review”, *Science of the Total Environment*, 672: 951–989, (2019).
- [30] Karayigit, A.I., Gayer, R.A., Querol, X., Onacak, T., “Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants”, *International Journal of Coal Geology*, 44: 169–184, (2000).
- [31] Environment Agency of United Kingdom, Guidelines for Ash Sampling and Analysis Technical Guidance Note (Monitoring) M4 (2016).
- [32] Finley, S., Hosseini, P., Wang, B., Ginder-Vogel, M., “Aqua regia-based digestion methods for trace rare earth element recovery from coal fly ash”, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 215 (108093): 1-8, (2025).