

Mekanik Olarak Aktive Edilmiş Kırmızı Çamurdan Değerli Metallerin Geri Kazanılması

M. Deniz TURAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye
mdturan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 29/04/2020;

Kabul/Accepted: 02/12/2020)

Özet: Bu çalışmada, Bayer prosesi ile boksitten alüminyum üretimi sırasında ortaya çıkan kırmızı çamurdan metallerin ekstraksiyonu üzerinde mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Orijinal kırmızı çamur örnekleri ve masa üstü tip yüksek enerji aktarımlı bilyeli bir değirmende mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örnekler 25 ve 45 °C'de HCl ile liç edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre artan liç sıcaklığı, artan mekanik aktivasyon süresi ve artan HCl konsantrasyonu ile birlikte metal ekstraksiyon verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneklerin liç işleminde liç süresinin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 30 dk mekanik aktivasyon süresi, 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı, 45°C liç sıcaklığı, 3 M HCl konsantrasyonu ve 25 mL/g sıvı-katı oranında % 100 Al, % 68.51 Ti ve % 15.08 Fe ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: kırmızı çamur, hidrometalurji, mekanik aktivasyon, alüminyum, titanyum.

Recovery of Precious Metals from Mechanically Activated Red Mud

Abstract: In this study, the effect of mechanical activation on the extraction of metals from red mud, which appeared during aluminum production from bauxite by Bayer process, was investigated. Original red mud samples and mechanically activated samples which obtained with grinding in a table type high energy transfer ball mill were leached with HCl at 25 and 45 °C. According to the results obtained, it was determined that metal extraction efficiency increased with increasing leaching temperature, increasing mechanical activation time and increasing HCl concentration. Leaching time was found to be more effective in leaching of samples that were subjected to mechanical activation. Under conditions of 30 min of mechanical activation time, 120 min of leaching time, 400 rpm of stirring speed, 45°C of leaching temperature, 3 M of HCl concentration and 25 mL/g of liquid-solid ratio, extraction yields were obtained as 100% Al, 68.51% Ti and 15.08% Fe.

Keywords: red mud, hydrometallurgy, mechanically activation, aluminum, titanium.

1. Giriş

Doğada alüminyumun çok çeşitli mineralleri olmasına karşılık, dünya alüminyum üretiminin hemen hemen tamamı boksit cevherlerinden sağlanır. Boksit cevherleri ihtiva ettiği alümina mineralleri bakımından farklı sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur. Bu açıdan boksit cevheri alümina (Al_2O_3), gibsit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), böhmüt ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve diasporit ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) alüminyum oksit hidrat minerallerini bulundurabilmektedir [1-2]. Günümüzde boksitten alüminyum üretiminde Bayer prosesi kullanılmaktadır. Bayer prosesi ile alümina üretimi, boksit cevherinin basınçlı bir reaktör sisteminde yüksek sıcaklıkta kostik soda ile muamele edilmesi şeklinde yürütülmektedir. Bayer prosesinde kostik soda ile liç esnasında boksitte bulunan demir katıda kalmakta ve kırmızı çamur adı ile anılmaktadır. Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerde oldukça fazla miktarda elde edildiğinden dolayı zamanla atık yöntemi gibi çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Bayer prosesinde bu atığa, kostik rejenerasyonuna tabi tutulmuşsa kahverengi çamur, tutulmamışsa kırmızı çamur (pH 10.0-12.5) adı verilmektedir. Üretilen bir ton alümina veya 0.5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak bir ton kırmızı çamur (kuru baza göre) oluşmaktadır [3].

Diğer taraftan, kırmızı çamurun depolanması aşağıda verilen problemlere yol açabilmektedir:

- Barajların bakım maliyeti
- Geniş baraj alanlarının satın alınması
- Yaşayan organizmalar için kostik riski
- Barajdan sızıntılar.

Kırmızı çamurun ekonomik olarak işlenmesi konusunda çeşitli metotlar bulunmuş ancak şimdiye kadar pratik bir çözüm geliştirilememiştir. Bu yüzden proses artığı olan kırmızı çamur faydasız bir atık olarak görülmekte ve depolanması her yerde çevresel sorunlara yol açmaktadır. Alümina fabrikaları kırmızı çamurları baraj olarak

isimlendiren göl tipi alanlarda depolamakta, ancak depolama metotları fabrikadan fabrikaya değişmekte ve çoğu çevreye zarar vermektedir [2].

Birçok metal üretim yönteminde öncelikle minerallerin serbestleştirilmesi gerekmektedir. Bunun için çeşitli boyut küçültme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Balaz vd [4], mekanik aktivasyonu partiküllerin yoğun bir boyut küçültme işlemine tabi tutulması olarak tanımlarken bu esnada kimyasal bazı değişimler gözlemlenirse buna da mekanokimyasal işlemler ismini vermektedir. Yüksek enerjili değirmen sistemleri kullanılması ile meydana gelecek mekanokimyasal dönüşümler partiküllerin aktivitesini arttıracaktır. Mekanik aktivasyonun partikül üzerindeki birincil etkisi tane boyutunda azalma ve buna bağlı olarak yüzey alanında artış meydana gelmesidir. Partikül üzerinde meydana gelen enerji değişimi katılardaki bağ enerjilerinin azalmasını beraberinde getirmektedir. Diğer taraftan, mekanik aktivasyonun ikincil etkisi agregasyon, adsorbsiyon ve yeniden kristallenme olarak tanımlanmaktadır [5, 6]

Kırmızı çamurdan değerli metallerin geri kazanılmasına yönelik yapılan çalışmalarda çoğunlukla hidrometalurjik yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. HCl varlığında çeşitli liç parametrelerinin incelendiği bir çalışmada en yüksek çözünme şartlarında çözeltiye %97 Fe₂O₃ ve %52,2 Al₂O₃ geçtiği belirtilmektedir [7]. Ayrıca hidroklorik asit ve sitrik asitin kullanıldığı benzer bir çalışmada liç süresinin etkin olmadığı ancak asit konsantrasyonunun sonuç üzerinde oldukça etkin olduğu belirtilmektedir [8]. Diğer taraftan, % 20'den fazla Al₂O₃ içeren kırmızı çamurdaki alüminanın geri kazanımında alkali ilavesindeki artışa bağlı olarak 1400 °C ye kadar ağırlık kaybında önemli artış olduğu belirtilmektedir [9].

Kırmızı çamurdan alüminanın geri kazanılması üzerine yapılan bir çalışmada soda külü ile sinterlemeyi takiben kostik liç sonucunda alüminanın % 90'dan fazlasının geri kazanıldığı belirtilmektedir [10]. Kırmızı çamurdan çeşitli metallerin geri kazanılması (Fe, Al, Ti, Na, V, Sc ve Ga) ile çevresel açıdan risk potansiyelinin azaltılması [11,12] söz konusu olduğu belirtilmektedir. Yapılan başka bir çalışmada, titanyumun geri kazanılması için iki kademe bir işlem basamağı uygulandığı, sülfürik asit liçini takiben hidroliz ve kalsinasyon işlemlerinin uygulandığı ve %70 TiO₂ kazanımı elde edildiği belirtilmektedir [13]. Kırmızı çamurda en değerli metal olarak görülen titanyumun sülfürik asit liçi ile kazanımının modellenmesi gerçekleştirilmiş liç sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve liç süresi parametrelerinin incelendiği belirtilmektedir [14]. Alüminyumun boksitten veya artıklarından geri kazanılmasında SiO₂/Al₂O₃ oranı oldukça önemlidir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemlerle silisyumun uzaklaştırılmasıyla alüminyum kazanım oranının arttığı belirtilmektedir [15, 18, 19]. Organik ve mineral asitleri kullanımının liç verimi üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada farklı kombinasyonlarda kullanılan asitler ile alüminyum kazanımının % 96'ya kadar çıktığı belirtilmektedir [20, 21]. Yapılan bir çalışmada bir ön muamele olarak sülfürik asidin kullanılması ile öncelikle demirin uzaklaştırıldığı kalan bakiyenin ise 1000°C'nin altında kalsine edildikten sonra alüminyumun klorürü formunda geri kazanıldığı belirtilmektedir [22]. Ayrıca literatürde kırmızı çamurun altın kazanımında pH modifiyeri olarak kullanıldığı [23] ve değerli metallerin biyo liç ile geri kazanıldığı çalışmalara da rastlanmaktadır [20, 24]. Bu çalışmada, kırmızı çamurdaki çeşitli metallerin çözünürlük davranışı mekanik olarak aktive edilmiş örneklerin HCl varlığında liç edilmesi ile incelendi.

2. Materyal ve Metot

Kırmızı çamur Seydişehir Alüminyum tesisinden temin edilmiştir. Kırmızı çamur halkalı bir öğütücü kullanılarak topaklanmaların dağılması ve belirli bir başlangıç tane boyutuna getirilmesi sağlanmıştır. Eleme işleminden sonra -200 mesh tane boyutuna sahip kırmızı çamur deneylerde kullanılmak üzere kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir. Diğer taraftan söz konusu atığın kimyasal bileşimi mikrodalgada çözünürlüştürülmesini takiben elde edilen çözeltilerin ICP ile analiz edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi

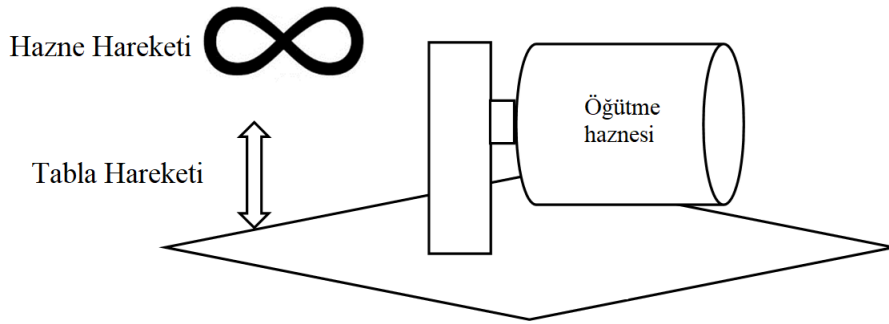
Kimyasal Bileşim (%)										
Fe	Ti	Al	Na	K	Ca	Mg	Pb	Zn	Cr	S
23,05	2,31	9,35	7,43	0,34	0,97	0,16	0,02	0,01	0,07	0,09

Mekanik aktivasyon işlemi yüksek enerji aktarımlı ve masa üstü tip bilyeli bir değirmende yapılmıştır. Öğütme haznesi öğütülen malzemeye kontaminasyonu düşürmek için tungstenden imal edilmiş olup 80 mL hacindedir. Mekanik aktivasyon işlemlerinin tamamı 1/10 kırmızı çamur/bilye oranında gerçekleştirilmiştir.

Mekanik olarak aktive edilecek malzeme söz konusu hazneye farklı büyüklükte bilyeler ile beslendikten sonra hareketli bir tablaya yerleştirilen öğütme haznesinin hareket ettirilmesi ile öğütme işlemi yapılmıştır (Şekil 1).

Liç deneyleri, 15 adet erleni eşit hızda karıştırmaya imkân tanıyan ve karıştırma hızı ayarlanabilen çoklu manyetik karıştırıcı ve bu karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş su giriş-çıkışının yapılabildiği ince camdan imal edilmiş bir küvet düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, orijinal kırmızı çamur ve mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kırmızı çamur örneklerinin liç edilmesi ile çözeltiliye geçen metaller karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Liç deneyleri sonunda elde edilen karışım mavi bant süzgeç kâğıdından süzildükten sonra elde edilen çözeltilerde demir ve alüminyum AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometre-Perkin Elmer A400)' de, titanyum ise UV-spektrometre (Shimadzu UV-VIS mini 1240) kullanılarak analiz edilmiştir. Titanyum analizi, fosforik asit ve hidrojen peroksit varlığında ve iki basamakta gerçekleştirilen bir kompleks oluşumu ile 410 nm dalga boyunda yapılmıştır. Liç deneyleri 0-30 dk öğütme süresinde elde edilen örneklerin 0.1-3.0 M HCl konsantrasyon aralığında, 25 ve 45 °C liç sıcaklığında ve 15-120 dk liç süresi aralığında gerçekleştirilmiştir.

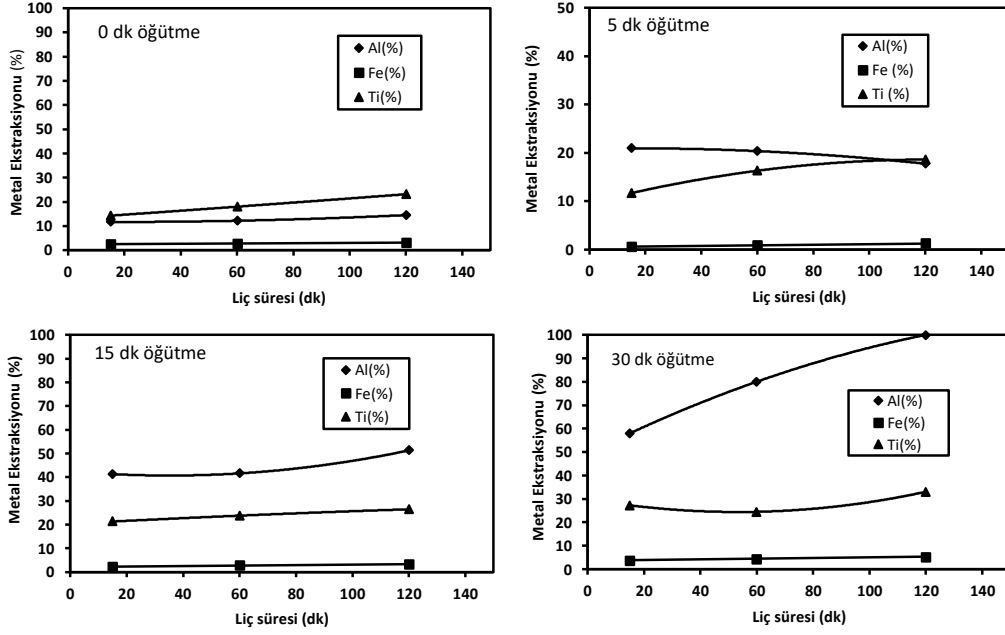


Şekil 1. Masa üstü yüksek enerjili öğütme sistemi

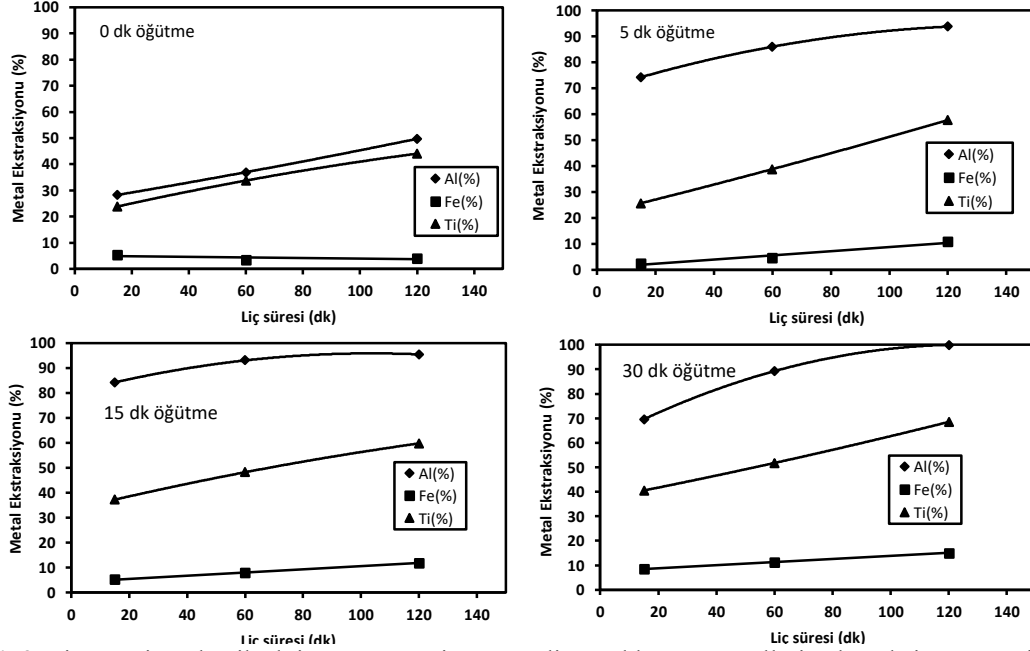
3. Sonuçlar

Bu çalışmada, kırmızı çamurda bulunan bazı metallerin çözünürlüğü HCl liçi ile mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ve tutulmamış örnekler kullanılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Liç süresi ve öğütme süresinin metallerin ekstraksiyonu üzerindeki etkisi Şekil 2'de görülmektedir. Şekilde artan öğütme süresi ve liç süresiyle birlikte alüminyum ve titanyum ekstraksiyon veriminin arttığı ancak kırmızı çamurda bulunan demir çözünürlüğünün ise oldukça sınırlı kaldığı görülmektedir. Deneylerde ayrıca artan liç süresi ile birlikte 5 dk öğütme süresinde titanyum ekstraksiyonu üzerinde daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre 30 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kırmızı çamur örneklerinin 120 dk liç edilmesi sonucu alüminyumun neredeyse tamamının çözeltiliye geçtiği, titanyumun yaklaşık % 35 ve demirin ise yaklaşık % 5'nin çözündüğü belirlenmiştir.



Şekil 2. Liç süresi ve mekanik aktivasyon süresinin metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 400 dev/dk, liç sıcaklığı: 25°C, HCl konsantrasyonu: 3M, sıvı-katı oranı: 25 mL/g).



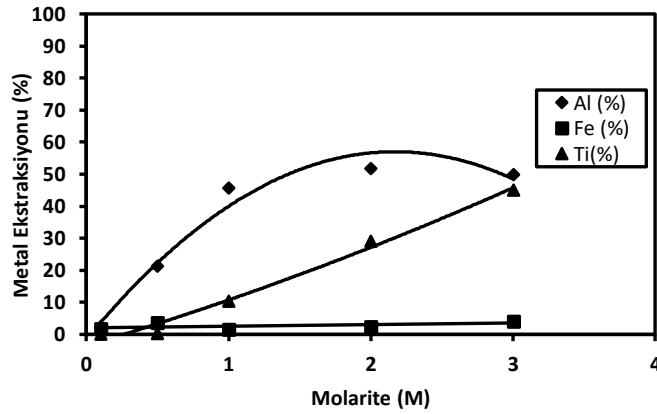
Şekil 3. Liç süresi, mekanik aktivasyon süresi ve artan liç sıcaklığının metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 400 dev/dk, liç sıcaklığı: 45°C, HCl konsantrasyonu: 3M, sıvı-katı oranı: 25 mL/g)

Şekil 3'de deneylerin benzer şartlarda ancak 45°C liç sıcaklığında elde edilmiş sonuçları görülmektedir. Şekilde, artan liç sıcaklığı ile birlikte özellikle mekanik olarak aktive edilmiş örneklerde bütün metallerin

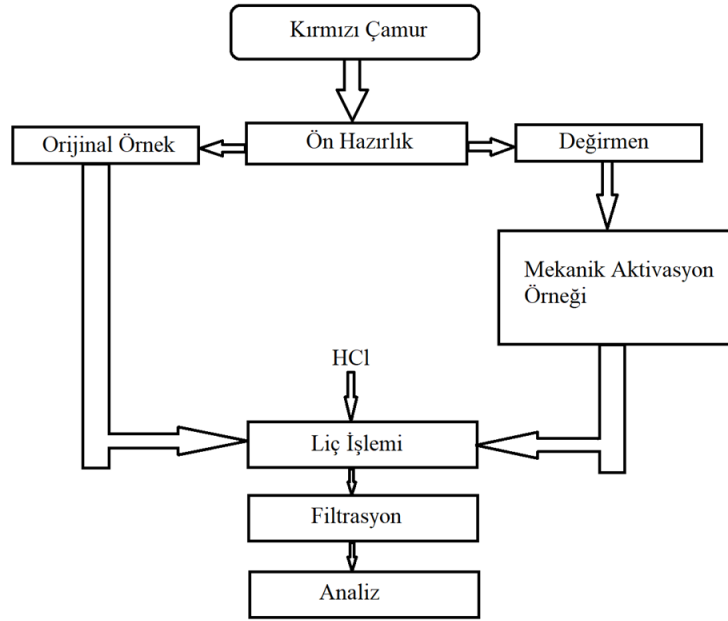
ekstraksiyon veriminde artış olduğu görülmektedir. Buna göre alüminyumun tamamı çözeltiliye geçerken demir ve titanyum çözünürlüğü sırasıyla % 16 ve % 69 olarak belirlenmiştir. Liç sıcaklığı hidrometalurji çalışmalarında metal çözünürlüğünü olumlu etkileyen etkin parametrelerden biridir. Ancak artan liç sıcaklığı ile birlikte çoğu zaman istenmeyen metallere çözeltiliye geçmesi söz konusu olduğundan seçimli ekstraksiyonu olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada da benzer bir eğilimin olduğu, liç çözeltileri için kirletici olarak bilinen ve istenmeyen demir iyonlarının artan liç sıcaklığı ile birlikte arttığı anlaşılmaktadır. Diğer bir önemli sonuç ise mekanik aktivasyon ile elde edilen örnekler üzerinde yapılan deneylerde elde edilen metal ekstraksiyon verimleri orijinal örneklerden elde edilenlerden daha yüksek olmasıdır. Görüldüğü üzere artan liç sıcaklığının özellikle mekanik aktive edilmiş örnekler üzerinde daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebi, mekanik aktivasyon sonucu kırmızı çamurun spesifik yüzey alanda bir artış olması ve artan yüzey alanı ile birlikte liç reaktantının partikül yüzeyinde reaksiyon verme olasılığının artmasındandır. Mekanik aktivasyonun partikül üzerinde en önemli etkisinin öncelikle azalan partikül boyutuna bağlı olarak yüzey alanında meydana gelen artışlar ve uygun şartlarda kristal yapısının bozulmasıdır [25]. Kırmızı çamurun mekanik olarak aktivasyonu ile elde edilen liç verimlerinde görülen belirgin artışın nedeni bahsedilen bu etkenlerin rol alması ile açıklanabilir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçların benzer yayınlar ile karşılaştırmasında özellikle çözeltiliye geçen demir açısından oldukça avantajlı olduğu söylenebilir. Zira, kırmızı çamur ile yapılan diğer çalışmalarda yüksek metal ekstraksiyonu elde etmek için yüksek liç sıcaklıklarında deneyler yapıldığı ve sonuçların bu şartlarda optimize edildiği belirtilmektedir. Ancak yüksek liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiliye % 90'dan fazla demirin geçtiği vurgulanmaktadır [7]. Bu çalışmada ise düşük liç sıcaklığında (25 ve 45 °C) yapılan çalışmalarda özellikle mekanik aktivasyonun olumlu sonuçlarının olduğu ve düşük Fe çözünürlüğüne karşın yüksek Al ve Ti verimleri elde edildiği görülmektedir. HCl konsantrasyonunu etkisini incelemek üzere orijinal örneklerde en yüksek 3 M olmak üzere farklı HCl konsantrasyonlarında liç deneyleri gerçekleştirildi (Şekil 4). Şekilde görüleceği üzere artan HCl konsantrasyonu ile birlikte Al ve Ti ekstraksiyonunda önemli artışlar olduğu görülmektedir. Artan asit konsantrasyonunun özellikle titanyumun çözünürlüğü üzerinde etkisinin fazla olduğu ancak çözeltiliye geçen demir üzerinde etkin olmadığı söylenebilir.

Son olarak yapılan deneysel çalışmanın bir akım şeması Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 4. HCl konsantrasyonunun metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 400 dev/dk, liç sıcaklığı: 45°C, sıvı-katı oranı: 25 mL/g, liç süresi: 120 dk, öğütme süresi: 0 dk).



Şekil 5. Deneysel çalışma akım şeması.

4. Tartışma

Kırmızı çamurdan metallerin ekstraksiyonu karşılaştırmalı olarak orijinal örnekler ve mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneklerin hidroklorik asit ile liç edilmesiyle incelenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi 1/10 katı-bilye oranında masa üstü tip yüksek enerji aktarımlı bilyeli bir değirmende farklı öğütme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Orijinal örnekler ve mekanik olarak aktive edilmiş örneklerin liç edilmesi ve artan liç sıcaklığı ile birlikte özellikle mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneklerin metal ekstraksiyon verimlerinde önemli artışların olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, elde edilen sonuçlara göre liç süresinin artmasına da bağlı olarak liç sıcaklığının artması metal ekstraksiyonu üzerinde etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca düşük sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda da (25 °C'de 30 dk öğütme süresi) reaksiyonların hızlı yürüdüğü (15 dk da yaklaşık % 60 Al ekstraksiyonu) anlaşılmaktadır.

Ayrıca artan hidroklorik asit konsantrasyonunun alüminyum ve titanyum ekstraksiyonu üzerinde olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 30 dk mekanik aktivasyon süresi, 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı, 45°C liç sıcaklığı, 3 M HCl konsantrasyonu ve 25 mL/g sıvı-katı oranında Al, Ti ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 100, % 68.51 ve % 15.08 olarak belirlenmiştir.

Kırmızı çamur, bünyesinde bulundurduğu metaller ve nadir toprak elementleri açısından gelecekte önemli bir ikincil kaynak olacaktır. Çalışmalarda araştırmacıların çoklu metal ekstraksiyonu üzerinde yoğunlaşması, termal ve mekanik aktivasyonun karşılaştırmalı olarak incelenmesi, elde edilen çözeltilerden nadir toprak elementlerinin solvent ekstraksiyonu ile geri kazanılması önerilir.

Teşekkür

Deneysel çalışmaların yapılmasında emeği geçen Nuray Köse, Havva Ak ve Aslıhan Cam'a teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1] Uzun D. Kırmızı Çamurdan Demir Ve Alüminyumun Sülfürik Asit Çözeltisindeki Çözünme Kinetiđi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2006.
- [2] Gülfen M. Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 1998.

- [3] Özgün MA. Kırmızı Çamur Üretimi Ve Değerlendirme Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye, 2012.
- [4] Baláz P, Achimovičová M, Baláz M, Billik P, Cherkezova-Zheleva Z, Criado JM, Delogu F, Dutkova E, Gaffet E, Gotor FJ, Kumar R, Mitov I, Rojac T, Senna M, Streletskii A, Wieczorek-Ciurowa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 7571–7637.
- [5] Baláz P. Extractive Metallurgy of Activated Minerals. 1st edn. Elsevier Science B.V., Amsterdam 2000. ISBN: 0 444 50206 8. Sayfa: 9-124.
- [6] Haug TA. Dissolution and carbonation of mechanically activated olivine- Investigating CO2 sequestration possibilities, Thesis for the degree of Philosophiae Doctor, Norwegian University of Science and Technology, ISBN 978-82-471-1960-0 (printed ver.), Sayfa: 25-26, Norveç, 2010.
- [7] Aksu S. Kırmızı Çamurun Temel Bileşenlerinin Hidrojen Klorür Çözeltilisindeki Çözünürlükleri. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, Türkiye, 2001.
- [8] Selcen T, Kalsen A. Kırmızı Çamurdaki Değerli Metallerin Hidrometalurjik Proseslerle Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye, 2018.
- [9] Goral MS. Kırmızı Çamurdan Alümina'nın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 1999.
- [10] Mishra B, Staley A, Kirkpatrick D. Recovery of value-added products from red mud, *Min Mett Proc* 2002; 19 (2): 87-94.
- [11] Liu W, Yang J, Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *J Hazard Mater* 2009; 161 (1): 474–478.
- [12] Smirnov DI, Molchanova TV. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. *Hydrometallurgy* 1997; 45 (3): 249–259.
- [13] Yu Z, Shi Z, Chen Y, Niu Y, Wang Y, Wan P. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. *Trans Nonferrous Metal Soc* 2012; 22 (2): 456–460.
- [14] Zhang R, Zheng S, Ma S, Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. *J Hazard Mater* 2011; 189 (3): 827–835.
- [15] Zhong L, Zhang Y, Zhang Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process. *J Hazard Mater* 2009; 172 (2–3): 1629–1634.
- [16] Zimmer E, Nafissi A, Winkhaus G. Eclamation treatment of redmud. US patent US4119698, 1978.
- [17] Şayan E, Bayramoğlu M. Atık Kırmızı Çamurdan TiO₂'nin Seçimli Liçinin Modellenmesi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK, İstanbul 17–19, 2005.
- [18] Ablamoff B, Qian-de C. Physical and Chemical Principles of Comprehensive Treatment of Aluminum-containing Raw Materials by Basic Process. Central South University of Technology Press 1988; 178–182.
- [19] Liu Z, Yang C, Cheng Z, Ai M. Treatment and utilization of red mud derived from Bayer process. *Chin J Nonferrous Metal* 1997; 7 (1): 40–44.
- [20] Vachon P, Tyagi RD, Auclair JC, Wilkinson KJ. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud. *Environ Sci Technol* 1994; 28 (1): 26–30.
- [21] Bosecker K. Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, Wiley, 1986.
- [22] Uzhidy A, Borlai O, Szabo P, Jelinko R, Szepvolgyi J, Fenyi G, Szabo M. Processing low-quality alumina-containing ores by selective chlorination of iron. *Hungarian Patent* 181729, 1983.
- [23] Browner RE. The use of bauxite waste mud in the treatment of gold ores. *Hydrometallurgy* 1995; 37: 339-348.
- [24] Yang Q, Bin L, Binbin M, Congqiang L. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*. *Hydrometallurgy* 2013; 136: 71-77.
- [25] Turan MD, Altundoğan HS, Boyrazlı M, Sarı ZA, Nizamoğlu H, Demiraslan A. Basic Leaching Behavior of Mechanically Activated Zinc Plant Residue, *Trans Indian Ins Met* 2019; 72 (9): 2359–2364.