



Eskişehir Bastnasit Cevherinde Bulunan Lantanın Zenginleştirilmesi

*Enrichment of Lanthanum from Eskişehir Bastnaesite Ore*İbrahim Dolak^{1*}, Rüstem Keçili²¹Dicle Üniversitesi, Diyarbakır Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojileri Bölümü, idolak@dicle.edu.trORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2095-7614>²Anadolu Üniversitesi, Yunus Emre Sağlı Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler Bölümü, rkecili@anadolu.edu.trORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8377-9042>

MAKALE BİLGİLERİ

Makale geçmişi:

Geliş: 4 Ocak 2022

Düzeltilme: 4 Şubat 2022

Kabul: 4 Şubat 2022

Online 30 Mart 2022

Anahtar kelimeler:

Lantan Zenginleştirme, Bastnaesit cevheri, Flotasyon,

ÖZ

Bu çalışmada, Eskişehir Sivrihisar'da yer alan ve ülkemize ekonomik getiri açısından çok önemli bir yere sahip bastnasit cevherindeki lantan elementinin flotasyon tekniği ile seçici olarak cevherden ayrımı gerçekleştirildikten sonra çözelti ortamında zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmanın ilk kısmında bastnasite bileşen analizi uygulanmış ve içeriğinde yer alan seryum, toryum ve lantan gibi nadir toprak elementlerinin miktarları belirlenmiştir. bastnasit cevherindeki lantan flotasyon tekniği ile kompleks cevher ayrılarak zenginleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmanın en önemli kısmı ise flotasyondan önce bastnasitin kristal yapısı değiştirilerek belirli bir tanecik boyutunda serbestleşme derecesi sağlanması ve daha sonra numunenin flotasyon tekniği ile lantanın etkili bir şekilde ve yüksek verimle ayrılmasıdır. Diğer taraftan, sülfürleme işlemi cevherin kristal yapısının değiştirilerek belirli bir boyutta serbestleşme derecesini arttırmak için yapılmıştır. Bunun için, gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda sülfürleme prosesine ortam sıcaklığı, zaman ve uygulanan H₂S derişiminin etkisi, flotasyon verimine ise ortam pH'ı, pülp yoğunluğu, toplayıcı miktarı ve canlandırıcı-bastırıcı reaktiflerin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, optimum koşullarda bastnasitin içeriğinde yer alan lantanın flotasyon verimi %95'tir. Aynı zamanda, elde edilen konsantrde lantan tenörü % 1,13'den % 11,03'lere kadar değiştiği belirlenmiştir.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 4 January 2022

Revised: 4 February 2022

Accepted: 4 February 2022

Available Online 30 March 2022

*Keywords:*Enrichment of Lanthanum,
Bastnaesite Ore, Flotation

ABSTRACT

This research was conducted for the enrichment of the lanthanum in bastnaesite ore having rare earth elements that is located in Sivrihisar district of Eskişehir. This ore sample has high importance for Turkey's economy. In the first step of the current research, the analysis of the components exist in ore was carried out and the amounts of rare earth elements (i.e. thorium, cerium and lanthanum) in the ore samples were determined. In next stage of this research, the selective separation and enrichment of the target lanthanum in the ore samples by applying the flotation process was aimed. One of the most crucial aspect of this research is to change the crystal structure of the ore prior to flotation process to provide a certain particle size and to effectively separate the lanthanum from the mineral structure via flotation. The applied process to increase the degree of liberation at a certain size through changing the crystal structure of the ore is the sulfurization process. For this aim, the impact of temperature, time and the amount of H₂S on the sulfurization process while the impact of medium pH, amount of collector, pulp density and some stimulating and suppressing reagents on the efficiency flotation process were carefully investigated. The achieved results showed that the efficiency of the flotation process for lanthanum in the ore samples was found as 96.1%. under optimum parameters. On the other hand, lanthanum grade in the concentrated sample significantly increased from 1.0% to 10.35%.

Doi: 10.24012/dumf.1053377

* Sorumlu yazar

Giriş

Lantan ilk kez C. G. Mosander tarafından 1839'da keşfedilmiştir. Periyodik cetvelde Lantanidler grubunun ilk elementidir. yoğunluğu 6.1 g/cm^3 olan lantanın Atom ağırlığı 138,905 akb, atom numarası 57, erime noktası $920 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $3470 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Lantan diğer nadir toprak elementleri ile birlikte doğada karışık halde bulunmasına rağmen özellikle monazit ve bastnasit içerisinde yer alır. Aynı zamanda toryum, uranyum ve plutonyum'un fisyon tepkimeleri sonunda açığa çıkan ürünlerde de lantan bulunur [1].

Lantan, projektörlerin üretiminde yaygın olarak kullanım alanı bulan karbon temelli aydınlatma sistemlerinin üretim proseslerinde, La_2O_3 formunda camın alkali direncinin artmasına katkı sağladığı için optik ve cam malzemelerin özellikle infrared ışınlarını absorblayan camlar, kameralar, teleskoplar ve lenslerin üretim proseslerinde, demire katkı maddesi olarak eklenerek granüllü demir üretimi proseslerinde, hidrojen emici özellikteki sünger alaşımlarında, çeliğin içeriğine ilave edilerek malzemenin darbe ve genleşme dayanıklılığının artırılmasında, katalizör olarak da elektronik vakum tüplerinin üretilmesinde kullanım alanı bulmaktadır [1-5].

En değerli bastnasit, fluorit ve barit cevheri yatağı ülkemizde Eskişehir Sivrihisar ilçesi'nde bulunmaktadır. Burada yaklaşık %3 tenörlü 4 000 000 ton civarında nadir toprak elementini içeren cevheri yer almaktadır. Cevherin içeriğindeki nadir toprak elementlerinin miktarı bastnasit mineraline bağlıdır. Fakat cevherin içeriği ve yapısı fluorit ve barit ile beraber oldukça komplekstir. İçeriğinde yer alan elementler ve özellikle düşük tenörlü seryum, toryum ve lantan içeriğine sahip olması nedeniyle oldukça önemlidir. Nadir toprak elementleri kompleks yapıdaki cevherde yer alan bastnasit mineralinin içerisinde ve cevher yapısında yaklaşık % 1.23 oranında lantan tenörü yer almaktadır [1]. Cevher yatağında gerçekleştirilen araştırmaların tarihi 1959'a kadar uzanmaktadır. Bu araştırmaların ilk aşamasında odaklanılan noktalar cevher eşmenin oluşumu ve yatağın rezervidir [6,7]. Aynı zamanda, cevher yatağının teknoloji kaynaklı problemlerini çözmek için de bazı ön araştırmalar

yapılmıştır [8]. Nadir toprak elementlerinin yer aldığı minerallerin çok ince taneli yapıda olması, fiziksel yöntemler kullanılarak zenginleştirilmesini ve içeriğinin belirlenmesini güçleştirmektedir. Bu noktada, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından nadir toprak elementlerinin gerekli analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre numunelerde lantan, seryum, neodimyum ve niyobyum gibi nadir toprak elementleri ve toryum varlığı belirlenmiştir. Aynı zamanda nadir toprak minerallerinin ise bastnasit formunda olduğu sonucuna varılmıştır [9].

Cevher içeriğinde yer alan lantan ve nadir toprak elementlerinin etkili bir şekilde ayrılması için gerçekleştirilen araştırmalarda, asit liçi [10-12] ve flotasyon [13-16] gibi farklı teknikler uygulanmış, fakat lantanın zenginleştirilmesi istenilen seviyede gerçekleştirilememiştir. Çözelti içerisinde yer alan lantanın ve nadir toprak elementlerinin seçici ve etkin bir şekilde ayrılmasına yönelik olarak adsorpsiyon-biyosorpsiyon [17-22] ve ekstraksiyon [23-32] teknikleri uygulanır.

Bu çalışmada, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi'nde yer alan ve ülkemiz için ekonomik değeri oldukça fazla olan bastnasit cevherinden lantanın flotasyon tekniği ile zenginleştirilmesi ve liç işlemi ile çözültüye alınması amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmanın ilk kısmında cevher örnekleri ilk önce belirli tanecik boyutuna gelmesi için öğütülmüştür. Daha sonra cevher numunelerinin tanecik boyutunun homojen hale gelmesi için elekten geçirme işlemi uygulanmıştır. Sonraki aşamada, cevher numunelerinin içeriğindeki bileşenler analiz edilmiş ve yapıda yer alan nadir toprak elementlerinin (toryum, seryum, lantan vb.) miktarları belirlenmiştir. Daha sonra, cevher numunesi içindeki lantanın flotasyon tekniği uygulanarak yapıdan ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, cevherin serbestlik derecesinin ve flotasyon veriminin artırılması için flotasyon işlemine başlamadan cevher numunesine sülfürleme işlemi uygulanmıştır. Sülfürleme işleminde deneysel koşulların optimizasyonunun sağlanması için, zaman, sıcaklık ve H_2S miktarının sülfürleme işlemine olan etkisi araştırılmıştır. Diğer taraftan, ortam pH'ı, toplayıcı miktarı, pülp yoğunluğu ve bazı canlandırıcı ve bastırıcı reaktiflerin flotasyon verimine etkisi incelenmiştir. Optimum

koşullarda elde edilen sonuçlar cevher numunesinde yer alan lantanın flotasyon veriminin %95 olduğunu göstermiştir. Bu yöntemle ortaya çıkan konsantrde lantan tenörü oranı % 11,10'lara kadar yükseltilmiştir. Araştırmanın son kısmında, flotasyon tekniği ile cevher numunesinden ayrılan ve zenginleştirilen lantanın “sülfatlaştırıcı kavurma” ve “su liçi” teknikleri kullanılarak çözelti ortamına alınması sağlanmıştır. Bu işlemlerde, konsantr numunelere yüksek sıcaklıkta kavurma işlemi uygulanmış, uygulanan kavurma sıcaklığı ve zaman gibi faktörlerin proses verimine etkisi araştırılmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında lantanın yaklaşık tamamının çözelti ortamına alındığı belirlenmiştir.

DeneySEL Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel süreç 5 ana kategoride toplanmıştır. Bunlar;

- ✓ Cevher numunelerinin parçalanarak öğütülmesi ve deneysel çalışmalara uygun tanecik boyutuna getirilmesi, eleme ile homojen tanecik boyutunun elde edilmesi.
- ✓ Homojen tanecik boyutundaki cevher numunelerinin içeriğinin analizi. Bu aşamada cevher numunelerinin içeriğinde yer alan lantan ve diğer nadir toprak elementlerinin miktarlarını belirlemek için numunelerin çözünürleştirme işlemleri HF/HNO₃ karışımında sıcaklık ayarlı mikrodalga (Berghow marka MWS-2 model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cevher numunesi içerisindeki hedef elementlerin analizleri İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) (Perkin Elmer marka 2100 model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre cevher numunesinin %1,01 seryum, % 1,23 lantan ve % 0,029 oranında toryum içerdiği belirlenmiştir.
- ✓ Cevher numunesindeki lantana uygulanan flotasyon veriminin artırılması için sülfürleme işleminin uygulanması ve gerekli parametrelerin optimize edilmesi: Bu aşamada numunelere uygulanan sülfürleme işlemi 1,3 L iç hacme ve 2 cm et kalınlığında bir hücresi olan, 250 atm basınca ve 350 °C sıcaklığa dayanıklı tasarlanmış ve Cr-Ni çeliğinden üretilmiş otoklav kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Sülfürleme işleminin gerçekleştirildiği otoklav

- ✓ Sülfürleme işlemi uygulanmış cevher numunelerindeki lantanın flotasyon tekniği ile yapıdan ayrılarak deriştirilmesi. Flotasyon tekniği uygulanırken Denwer marka flotasyon cihazından faydalanılmıştır. Sonraki aşamada deriştirilmiş olan ve artık numuneler içerisinde yer alan seryum ve diğer nadir toprak elementlerinin analizi ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

- ✓ Flotasyon işlemi uygulanarak cevher içeriğinden ayrılan ve konsantr edilen lantanın çözelti içerisine alınması. Bu aşamada ise sülfatlaştırıcı kavurma ve su liçi teknikleri uygulanmıştır. Bu amaçla, kavurma aşamasında Carbolite marka tünel fırından faydalanılmıştır. Kavurma aşaması sonrası çözeltiye alınan ve artıka kalan lantanla birlikte diğer nadir toprak elementlerinin analizleri de ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir.

✓ 2.1.Sülfürleme işleminde kullanılan kimyasallar

Sülfürleme işlemi otoklav içerisinde aşağıdaki reaksiyonlar temelinde gerçekleştirilmiştir.

- ✓ $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ (Oksijensiz ortamda 725 °C'de kavurma işlemi) (1)
- ✓ $2FeS + H_2SO_4 \rightarrow H_2S(g) + FeSO_4$ (2)

Reaksiyon (1) ve (2)'den görüldüğü gibi sülfürleme aşamasında sülfür kaynağı ve asit olarak sırasıyla pirit ve sülfürik asit kullanılmıştır.

Flotasyon tekniğinde kullanılan kimyasallar

Seryum flotasyonunda, toplayıcı olarak potasyum amil ksantat (Merck marka), köpürtücü olarak DW-250, canlandırıcı olarak ise FeCl₃(Merck marka), ortamın pH'ının ayarlanmasında NaOH ve 0.1 M HNO₃ (% 65'lik) ve bastırıcı olarak Na₂SiO₃ (Merck marka) çözeltisi kullanılmıştır.

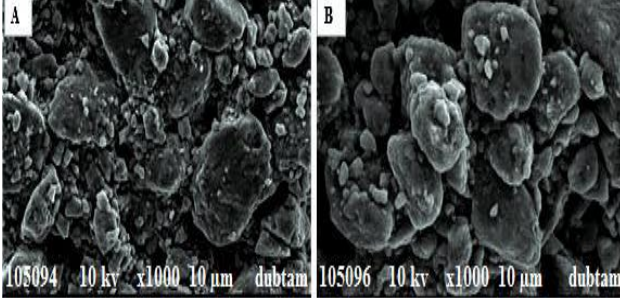
Diğer taraftan, sülfatlaştırıcı kavurma liç işleminde H₂SO₄ (Fluka marka, % 98'lik) ve bidistile saf su, çözünürleştirme işleminde ise HF ve HNO₃ (Merck marka) kullanılmıştır.

Bastnasit cevher numunesinin karakterizasyonu ise SEM (FEI marka Quanta FEG 250 model) ve FT-IR (Perkin Elmer marka Spectrum 400 FT-IR model IR spektrofotometresi) ile gerçekleştirilmiştir.

Lantan analizlerinde kullanılan seryum standartları La(NO₃)₃ tuzundan (Merck marka) hazırlanmıştır. Bunun için 100 mgL⁻¹ konsantrasyonda stok çözelti hazırlanarak analizlerde 1.0, 5.0, 10.0 ve 20.0 mgL⁻¹ konsantrasyonda standartlar kullanılmıştır. Gerçekleştirilen bütün deneyler aşamalarda, işlem öncesi ve işlem sonrası pH ölçümlerinde dijital pH metreden (Mettler Toledo marka) faydalanılmıştır.

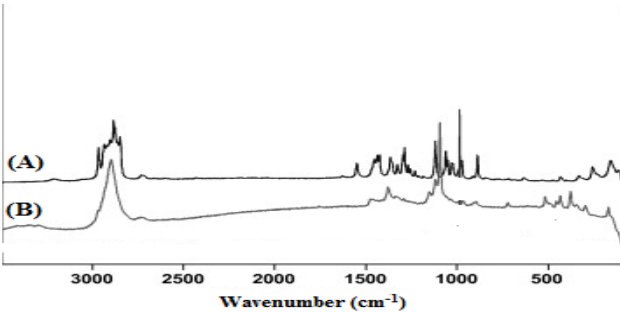
Cevher numunesinin karakterizasyonu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri



Şekil 2. Bastnasit cevherine ait SEM görüntüleri A-sülfürleme işlemi öncesi; B- sülfürleme işlemi sonrası

FT-IR Analizleri



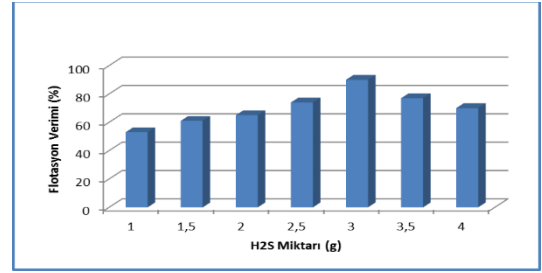
Şekil 3. Bastnasit cevherine ait FT-IR spektrumları A-sülfürleme işlemi öncesi; B- sülfürleme işlemi sonrası

Flotasyon İşleminde Önce Optimum Sülfürleme Koşullarının Tespit Edilmesi

Flotasyon işleminden önce optimum sülfürleme koşullarının tespit edilmesi amacıyla ilk önce bastnasit cevher numunesinden lantanın ayrılması için flotasyon tekniği kullanılmış fakat oldukça düşük verim elde edilmiştir. Bu sonucun sebebinin cevher numunesinin minerolojik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırmaya yönelik olarak serbestleşme derecesini yükseltmek için sülfürleme işlemi uygulanmıştır.

Sülfürleme ortamında kullanılan optimum H₂S miktarının belirlenmesi

Gerçekleştirilen deneyde çalışmalarda sülfürleme ortamındaki H₂S miktarının flotasyon verimine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

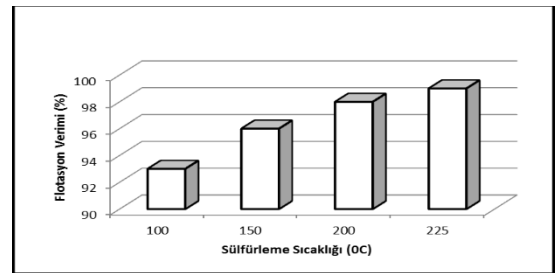


Şekil 4. H₂S miktarının Lantanın flotasyon verimine etkisi

Şekil 4'den de açıkça görüldüğü gibi, tespit edilen optimum parametrelerde (100 g cevher numunesi için 3g H₂S) lantanın flotasyon verimi %87,9 olarak belirlenmiştir ve elde edilen konsantrasyon numunedeki lantan miktarının %9.02 belirlenmiştir.

Optimum sülfürleme sıcaklığının belirlenmesi

Belirlenen optimum miktarda H₂S kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda sülfürleme sıcaklığının lantanın flotasyon verimine etkisi araştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir.

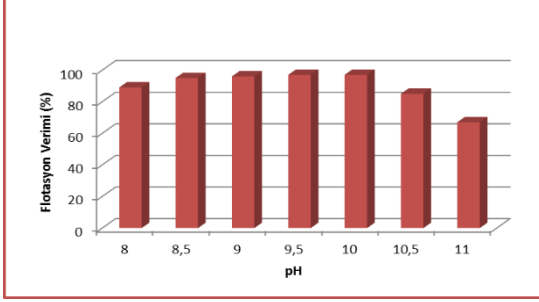


Şekil 5. Sülfürleme sıcaklığının Lantanın flotasyon verimine etkisi

Şekil 5’den de açıkça görüldüğü gibi, sülfürleme sıcaklığı arttıkça flotasyon verimi artmaktadır. Tespit edilen ideal koşullarda, lantanın flotasyon verimi % 92.17 olarak belirlenmiş, elde edilen konsantrede numunedeki seryum tenörünün ise % 10.08 civarında olduğu gözlenmiştir.

Flotasyon işlemi için optimum pH’ın belirlenmesi

pH’ın Lantanın flotasyon verimine etkisi ni araştırmak için ortam pH’ı 8 ile 11 aralığında değiştirilmiş ve % flotasyon verimi hesaplanmıştır (Şekil 6).

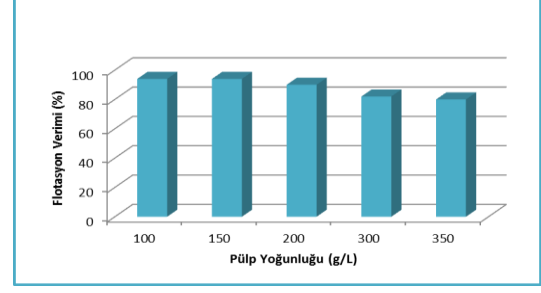


Şekil 6. pH’ın Lantanın flotasyon verimine etkisi

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, ortam pH’ının 9.5 olması durumunda en yüksek flotasyon verimine ulaşılacağını göstermiştir. Bununla birlikte, bu pH değerinde yüzen madde miktarı fazla olduğu için elde edilen konsantre numunedeki lantan tenörlerinin pH 8.50’de elde edilen konsantre tenörlerinden düşük olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, flotasyon verimi ile birlikte yüzen madde miktarı da önem arz ettiği için en ideal pH değeri yüzen madde miktarı da göz önünde bulundurularak 8.50 olarak belirlenmiştir.

Flotasyon işlemi için optimum pülp yoğunluğunun belirlenmesi

Lantana uygulanacak flotasyon işlemi için optimum pülp yoğunluğunun belirlenmesine yönelik çalışmalarda pülp yoğunluğu 100-350 g L⁻¹ aralığında değiştirilmiştir (Şekil 7).

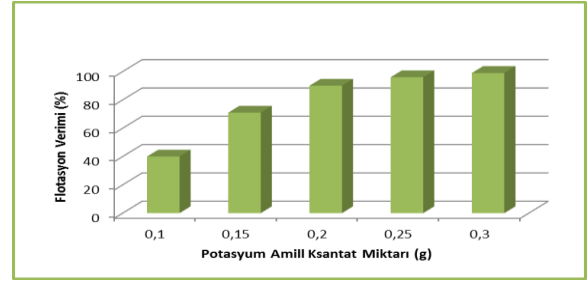


Şekil 7. Pülp yoğunluğunun lantanın flotasyon verimine etkisi

Şekilde 7’den de görüldüğü gibi, 200 gL⁻¹ pülp yoğunluğuna kadar lantanın flotasyon veriminde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiş, bununla birlikte 350 gL⁻¹ değerine kadar çıkan pülp yoğunluğunda, elde edilen flotasyon veriminde azalma tespit edilmiştir.

Toplayıcı miktarının flotasyon verimine etkisi

Lantana uygulanan flotasyon tekniğinde kullanılan toplayıcının (potasyum amil ksantat) en uygun miktarını belirlemek için potasyum amil ksantat miktarı 0.1 ile 0.3 g arasında değiştirilerek % flotasyon verimine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Toplayıcı miktarının lantanın flotasyon verimine etkisi

Şekil 8’den görüldüğü gibi, toplayıcı miktarının 0.25 g olduğu durumda lantanın flotasyon verimi yaklaşık % 95 civarındadır. Bununla birlikte, elde edilen konsantre numunedeki tenör ise % 11.13 tespit edilmiştir.

Flotasyon işleminden sonra elde edilen konsantre numunelerden seryumun çözeltiliye alınması

Flotasyon işleminden sonra elde edilen konsantre numunelerden seryumun çözeltiliye alınması için ilk önce sülfatlaştırıcı kavurma işlemi ve sonra uygulanan liç işleminde ise ilk önce su, sonrasında 0.1 M sülfürik asit çözeltisi

kullanılmıştır. Bu amaçla, uygulanan kavurma sıcaklığı ve zamana bağlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan sonra, liç işlemi sonrasında çözeltiliye geçen lantan miktarının zamanla değişimi Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Liç işlemi sonrasında çözeltiliye geçen lantan miktarının zamanla değişimi

Zaman (Sa)	Suya geçen lantan miktarı	Sülfürik asite geçen lantan miktarı	Artıkta kalan Lantan miktarı
1	14.73	78.47	7.80
2	16.46	77.69	5.85
3	20.68	77.23	2.09
4	34.75	64.97	0.23
5	35.21	64.46	0.33

Tablo 1’den de açıkça görüldüğü gibi, uygulanan flotasyon işlemi sonunda elde edilen konsantre numunede bulunan lantanın çözeltiliye geçmesi için uygulanan sülfatlaştırıcı kavurma tekniğinde en ideal sürenin 4 saat ve sıcaklık değerinin ise 700 °C olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda uygulanan kavurma işlemi sonunda konsantre numune içerisindeki lantanın neredeyse tamamı (% 99.77) çözeltiliye alınabilmiştir.

Sonuçlar

Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi’nde yer alan ve ülkemiz için ekonomik değeri oldukça fazla olan bastnasit cevherinden lantanın flotasyon tekniği ile zenginleştirilmesi ve liç işlemi ile çözeltiliye alınması amaçlanmıştır.

Cevher numunesine flotasyon işlemi uygulandığında elde edilen flotasyon veriminin düşük olduğu belirlenmiş, o nedenle cevher numunesine serbestlik derecesini arttırmak için flotasyon işleminden önce sülfürleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonrası gerçekleştirilen flotasyon aşamasında elde edilen optimum koşullarda lantanın % 95.00’i flote edilmiştir ve konsantre numunedeki lantanın % 11.03’lere arttığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, ana cevher numunesindeki yüzdesine bakıldığında yaklaşık 10 kat bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında, konsantre edilen lantanın sülfatlaştırıcı kavurma liçi ile elde edilen optimum koşullarda % 99.77’si çözeltiliye alınmıştır. Lantanın özellikle birçok alanda

yaygın kullanımda olması gerçekleştirilen çalışmanın önemini ayrıca ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- [1] İ. Dolak, ‘Nadir Toprak elementleri içeren barit ve fluorit cevherinin değerlendirilmesi’ Ph.D. dissertation, Dept. Chem., Dicle Univ., Diyarbakır, Turkey, 2010.
- [2] İ. Dolak, İ. Teğin, R. Güzel, R. Ziyadanoğulları, ‘Removal and Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cr(VI) from the Aqueous Solution and Speciation of Cr(III)-Cr(VI) by Using Functionalized Amberlite XAD-16 Resin with Dithioethylenediamine’ *Asian Journal Of Chemistry*, vol. 22, no. 8, pp. 6117-6124, 2010.
- [3] İ. Dolak, İ. Teğin, R. Güzel, R. Ziyadanoğulları, ‘Removal and Preconcentration of Pb(II), V(V), Cr(VI) from the Aqueous Solution and Selective Separation of V(V)-Cr(VI) by Using Functionalized Amberlite XAD-16 Resin with Dithioethylenediamine’ *Asian Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 8, pp. 6107-6116, 2010.
- [4] İ. Dolak, İ. Teğin, R. Güzel, R. Ziyadanoğulları, ‘Synthesis and preconcentration of Amberlite XAD-4 resin modified by dithioethylenediamine’ *Asian Journal of Chemistry*, vol 21, no. 1, pp. 165-175, 2009.
- [5] İ. Dolak, İ. Teğin, R. Güzel, R. Ziyadanoğulları, ‘Reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by natural and roasted pyrite’ *Asian Journal of Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp 2389-2396, 2007.
- [6] H. Kaplan, ‘MTA Genel Müdürlüğü, Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi’ *MTA Dergisi*, Ankara, Türkiye, 1977.
- [7] S. Kulaksız, ‘Eskişehir toryum cevherinin değerlendirilmesi’, Ph.D. dissertation, Dept. Chem., Hacettepe Univ., Ankara, Turkey, 1977.
- [8] M.S. Çiftçi, ‘Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır fluoritli kompleks cevher yatağının fluorit yönünden değerlendirilmesine ilişkin ön teknolojik çalışmalar’ *MTA Dergisi*, vol. 103, p. 82-83, 1985.
- [9] Elgin G., (1983). MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, *MTA Dergisi*, Ankara, Türkiye.
- [10] M. Kul, Y.Topkaya, İ. Karakaya, ‘Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite’, *Hydrometallurgy*, vol. 93, no. pp. 129-135, 2008.
- [11] R. Vijalayakshmi, S.L. Mishra, H. Singh, C.K. Gupta, ‘Solvent Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acids’, *Hydrometallurgy*, vol 61, pp. 75-80, 2001.
- [12] R. Chi, X. Zhang, G. Zhu, Z.A. Zhou, Y. Wu, C. Wang, F. Yu F, ‘Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation’, *Minerals Engineering*, vol. 17, pp. 1037-1043, 2004.
- [13] İ. Dolak, R. Ziyadanoğulları, ‘Eskişehir bastnasit cevherinde bulunan toryumun zenginleştirilmesi’, *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, vol. 10,no. 1, p. 211-220, 2019.

- [14] M. Chamsaz, M.S. Hosseini, M.H. Arbab-Zavar ‘Synergic Flotation Spectrophotometric Investigation of Rare Earth(III) Ions with Alizarin and 1,10-Phenanthroline’, *Journal of Colloid Interface Science*, vol 256, pp. 472-476, 2002.
- [15] J. Ren, S. Song, A. Lopez-Valdivieso, S. Lu, ‘Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant’, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, pp. 237,245, 2000.
- [16] İ. Dolak, ‘Enrichment of Cerium from Eskişehir Bastnaesite Ore’, *Dicle University Journal of Engineering*, vol. 12. No. 2, pp. 13-20, 2021.
- [17] E.V. Oral, S. Özdemir, İ. Dolak, V. Okumus, A. Dundar, B. Ziyadanogulları, Z. Aksoy, R. Onat, R., ‘Anoxybacillus sp. SO B1–Immobilized Amberlite XAD-16 for Solid-Phase Preconcentration of Cu(II) and Pb(II) and Their Determinations by Flame Atomic Absorption Spectrometry’, *Bioremediation Journal*, vol .19, no. 2, pp. 139-150, 2015.
- [18] İ. Yener, E.V. Varhan, İ. Dolak, S. Özdemir, R. Ziyadanogulları, ‘A new method for preconcentration of Th (IV) and Ce (III) by thermophilic Anoxybacillus flavithermus immobilized on Amberlite XAD-16 resin as a novel biosorbent’, *Ecological Engineering*, vol. 103, pp. 43-49, 2017.
- [19] M.F. Baran, M.Z. Duz, S. Uzan, İ. Dolak, K.S. Celik, E. Kılınç, ‘Removal of Hg (II) from Aqueous Solution by Bacillus subtilis ATCC 6051 (B1)’, *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, vol. 8, no. 4, pp. 1-7, 2018.
- [20] İ. Dolak, ‘Ion Imprinted AffinityCryogels for the Selective Adsorption Uranium in Real Samples’, *Iranian journal of chemistry and chemical engineering*, vol. 38, no. 6, pp. 115-125, 2019.
- [21] İ. Dolak, ‘Selective Adsorption of U(VI) by using U(VI)-imprinted poly-hydroxyethyl methacrylate-methacryloyl-L-histidine (p-[hema-(mah)3]) cryogel polymer’, *Applied Ecology and Environmental Research*, vol. 17,no. 2, pp. 3165-3178, 2018.
- [22] Z. Baysal, E. Aksoy, İ. Dolak, A. Ersöz, R. Say R., ‘Adsorption behaviours of lysozyme onto poly-hydroxyethyl methacrylate cryogels containing methacryloyl antipyrine-Ce(III)’, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 67, no. 4, pp. 199-204, 2018.
- [23] İ. Dolak, M. Karakaplan, B. Ziyadanogulları, R. Ziyadanogulları, ‘Solvent Extraction, Preconcentration and Determination of Thorium with Monoaza 18-Crown-6 Derivative’, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, no. 5, pp. 1564-1568, 2011.
- [24] İ. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, ‘Ion-imprinted polymers for selective recognition of neodymium (III) in environmental samples’, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 54, no. 19, pp. 5328-5335, 2015.
- [25] E.V. Oral, İ. Dolak, H. Temel, B. Ziyadanogulları, ‘Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry’, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 1, pp. 724-730, 2011.
- [26] İ. Dolak, ‘Selective Separation and Preconcentration of Thorium (IV) in Bastnaesite Ore Using Thorium (IV)-Imprinted Cryogel Polymer’, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, vol. 46, no. 2, pp. 187-197, 2018.
- [27] R. Keçili, İ. Dolak, B. Ziyadanoğulları, A. Ersöz, R. Say, ‘Ion imprinted cryogel-based supermacroporous trapsfor selective separation of cerium (III)in real sample’, *Journal of Rare Earths*, vol. 36, no. 8, pp. 857-862, 2018.
- [28] İ. Dolak, R. Keçili, R. Onat, B. Ziyadanoğulları, A. Ersöz, R. Say, ‘Molecularly imprinted affinity cryogels for the selective recognition of myoglobin in blood serum’, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1174, pp. 171-176, 2018.
- [29] İ. Dolak, G. Canpolat, A. Ersöz, R. Say, ‘Metal chelate based site recognition of ceruloplasmin using molecularly imprinted polymer/cryogel system’, *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 199-208, 2020.
- [30] İ. Dolak, G. Canpolat, R. Keçili, R. Onat, Z. Baysal, B. Ziyadanoğulları, A. Ersöz, R. Say, ‘A novel lanthanide-chelate based molecularly imprinted cryogel for purification of hemoglobin from blood serum: An alternative method for thalassemia diagnosis’, *Process Biochemistry*, vol. 91, pp. 189-196, 2020.
- [31] G. Canpolat, İ. Dolak, R. Keçili, R. Onat, Z. Baysal, B. Ziyadanoğulları, A. Ersöz, R. Say, ‘Development of molecular imprinting-based smart cryogels for selective recognition and separation of serum cytochrome-c as a biochemical indicator’, *Process Biochemistry*, vol. 106, pp. 112-119, 2021.
- [32] İ. Dolak, R. Keçili, F. Yılmaz, A. Ersöz, R. Say, ‘Selective Recognition and Separation of Ubiquitin by Nanoparticle Embedded Cryogel Traps with Ubiquitin Memories Based on Photosensitive Covalent Imprinting’, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 2, pp. 165-171, 2021.