



Eskişehir Beylikahır Kompleks Cevher Çözündürülmesinde Cyphos IL 101 İyonik Sıvı Kullanımının İncelenmesi

Investigation of The Dissolution of Eskişehir Beylikahır Complex Ore Using Cyphos IL 101 Ionic Liquid

Şenol Sert ^{1*} 

¹ Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Bornova, İzmir, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: senol.sert@ege.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 12.07.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216120

Kabul Tarihi / Accepted: 26.10.2018

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf şekli/ How to cite: SERT, Ş. (2019). Eskişehir Beylikahır Kompleks Cevher Çözündürülmesinde Cyphos IL 101 İyonik Sıvı Kullanımının İncelenmesi. DEUFMD, 21(61), 201-211.

Öz

Eskişehir-Beylikahır'da bulunan toryum ve nadir toprak elementleri cevherinin değerlendirilmesi, ekonomik ve teknolojik açıdan ülkemize önemli bir girdi sağlayabilir. İyonik sıvılar, anyon ve katyonlardan oluşan, düşük erime noktası ve buhar basınçlarına sahip, yanma ve patlama özelliği göstermeyen çevre dostu kimyasallardır. Pek çok kullanım alanının yanı sıra katılar için uygun çözücü özellikleri göstermektedirler. Bu çalışmada tri(hexzil)tetradesilfosfonyum klorür (Cyphos® IL 101, P₆₆₆₁₄Cl) iyonik sıvısının cevher çözündürme işleminde kullanımında; süre, sıcaklık, katı/sıvı oranı parametreleri ile eklenen ekstraktant türünün etkisi incelenmiştir. Çözündürme sonrası iyonik sıvıya geçen elementlerin belirlenmesi ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Çözündürme öncesi ve sonrası cevher karakterizasyonu için XRF, SEM ve XRD yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cevher çözündürülmesi, Liçing, Nadir toprak elementleri, Toryum, İyonik sıvılar

Abstract

Thorium and rare earth elements ore found in Eskişehir-Beylikahır may provide an important input to our country economic and technologically. Ionic liquids are eco-friendly chemicals which are composed of anions and cations and have low melting point, low vapor pressure and no combustion and explosion properties. In addition to many uses in other fields, it also exhibits suitable solvent properties for many solids. In this study, parameters such as duration, temperature, solid/liquid ratio and the effect of added extractant were investigated using tri (hexyl) tetradecylphosphonium chloride (Cyphos® IL 101, P₆₆₆₁₄Cl). Determination of the elements passing into the ionic liquid after dissolution was performed with ICP-OES. XRF, SEM and XRD methods were used for ore characterization before and after dissolution.

Keywords: Ore dissolution, Leaching, Rare earth elements, Thorium, Ionic liquids

1. Giriş

Periyodik tabloda lantanitler adı ile gösterilen ve atom numarası 57-71 arasında olan 15 element ile benzer kimyasal özellikler gösteren skandiyum ve itriyumun (sırasıyla atom numaraları 21 ve 39) oluşturduğu 17 elementlik guruba nadir toprak elementleri adı verilir. Hafif ve ağır nadir toprak elementleri olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılan bu gurup, gösterdikleri nükleer, metalürjik, kimyasal, katalitik, elektriksel, manyetik ve optik özellikler sebebi ile günümüz dünyasının pek çok teknolojik uygulamasında hayati bir öneme sahiptir. Cep telefonu, bilgisayar, televizyon, tablet, petrol rafinerileri, güneş enerjisi panelleri, rüzgâr türbinleri uçak motorları ve tüm bunların yanı sıra sağlık, savunma ve ulaşım gibi pek çok alanda nadir toprak elementleri kullanılmaktadır [1]. Ülkemiz uranyum ve toryum kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik MTA (Maden Tetkik ve Arama) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, Eskişehir Sivrihisar ilçesinin kuzeybatısında, toryumun yanı sıra nadir toprak elementleri içeren 15 km²'lik bir bölge belirlenmiştir. Gerçekleştirilen incelemeler sonucunda "Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Bastnazit-Florit Kompleks Cevher Yatağı" nihai etüt raporu hazırlanmıştır [2]. Sonraki yıllarda sürdürülen çalışmalarda, cevherdeki florit ve barit rezervlerinin yanı sıra 7 sektörde toplam 950 000 ton %3,14 tenörlü Nadir Toprak Elementleri rezervi [3] ve ortalama tenörü %0,2 olan toplam 380.000 ton Th rezervi tespit edilmiştir [4]. Elde edilen verilerin incelenmesi sonucunda, cevherin sadece toryum madeni olarak işletilmesinin ekonomik olmadığı, nadir toprak elementleri ile birlikte değerlendirilmesinin verimli olacağı sonucuna varılmıştır [5]. Metallerin cevherlerden kazanımı için sıklıkla gerçekleştirilen eritme veya liçing işlemleri oldukça yüksek enerji ve güçlü asit/baz tüketimi gerektirmektedir. Bu tür prosesler sıvı, katı veya gaz formunda atık üretirler. Bu atıkların güvenli bir şekilde depolanabilmesi için gereken işlemler daha da çok enerji kullanımını gerektirir. Böylelikle proses maliyetleri ve doğaya salınan CO₂ miktarı oldukça artar [6].

İyonik sıvılar tamamen iyonlardan oluşan ve fiziksel olarak sıvı formunda olan tuz yapılarıdır. Ancak iyonik sıvılar ile ergimiş tuzlar birbirinden farklıdır. Ergimiş tuzlar ancak yüksek sıcaklıklarda sıvı yapısında olan, oldukça korozif ve yüksek viskoziteli sıvılardır. İyonik

sıvılar 100⁰C'nin altında ve bir bölümü oda sıcaklığında sıvı haldedir ve viskoziteleri görece düşüktür [7]. Yüksek termal kararlılığa, düşük yanıcılık ve ihmal edilebilir buhar basıncına sahip iyonik sıvılar, çevresel çalışmalarda ve yeşil kimya uygulamalarında tercih edilen bir kimyasal gurubudur [8]. İyonik sıvılar, içerdikleri yüksek derişimdeki koordine edici anyon içerikleri nedeni ile metallerin türleşmesini etkileyebilir ve sıvı fiziksel formu içerisinde, metallerin türü, redoks hali ve rengi gibi özelliklerini değiştirip çözünür hale getirebilirler. Bu yaklaşım iyonometalurji olarak adlandırılır [9]. Altın ve gümüşün cevherden kazanımı amacı ile Whitehead ve arkadaşları, demir(III) sülfat oksidantı ve thiourea içeren 1-butyl-3-methyl-imidazolyum hidrojen sülfat (bmimHSO₄⁻) iyonik sıvısını kullanmıştır. Chalcopyrite/pyrite/pyrrhotite/sphalerite mineralleri içeren cevherden oda sıcaklığında ve 50 saatlik bir sürede %85 altın %60 gümüş kazanımı seçici olarak gerçekleştirilmiştir [10]. Altın, gümüş ve bakırın sülfidik cevherlerden kazanımını inceleyen bir çalışmada, 1-bütül-3-metil-imidazolyumun (bmim⁺), HSO₄⁻, Cl⁻, CH₃SO₃⁻ ve N(CN)₂⁻ gibi farklı anyonik gurupları içeren analogları denemiş ve bmim(HSO₄⁻)'in en uygunu olduğu görülmüştür. Demir(III) sülfat oksidantı ve thiourea eklenmiş 1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat (bmim(HSO₄⁻)) kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, bakır 70°C' de %87, altın 20-50 °C'de %85'den fazla ve gümüş %60'dan fazla kazanım elde edilmiştir [11]. Diğer bir çalışmada, 1-butyl-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (bmimHSO₄⁻) ve bmimCl⁻ iyonik sıvıları ile peroksomonosülfat (HSO₅⁻) veya demir(III) oksidantları ile thiourea, klorür, bromür veya iyodür liçing ajanları karşılaştırmıştır. HSO₅⁻/ thiourea ile bmimHSO₄⁻ ve bmimCl⁻ iyonik sıvılarının kullanımı ile 25-50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerde, altın ve gümüş kazanımını %85'in üzerinde olmuştur [12]. Bakırın chalcopyrite mineralinden kazanımını sağlamak için Dong ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, 1-butyl-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ([bmim]HSO₄⁻) kullanılmış ve bakır kazanımının sıcaklık 70 den 90 °C'ye artarken önemli oranda arttığını tespit etmiştir [13]. Atık fosforlu lambalardan Y₂O₃:Eu⁺³ doğrudan geri kazanımı için fonksiyonel gurup eklenmiş betainyum bis(triflorometilsulfonyl) imid, [Hbet][Tf2N] kullanılarak, Y₂O₃:Eu⁺³ geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Çözünen Y ve Eu elementlerinin sıyrılması steokiyometrik oranda

okzalik asit içeren HCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir [14]. Atık elektronik devre kartlarından bakır kazanımı için Chen ve arkadaşları [BSO₃HPy]OTf, [BSO₃HMim]OTf, [BSO₄HPy]HSO₄, [BSO₄HMim]HSO₄ ve [Mim]HSO₄ iyonik sıvılarını kullanmışlar ve tümünden %100'e yakın verim sağlamışlardır. Metal geri kazanımına etki eden, partikül büyüklüğü, liçing zamanı, sıcaklık, iyonik sıvı derişimi, hidrojen peroksit eklenmesi ve katı sıvı oranı gibi parametreleri incelemiştir [15]. Endüstriyel pirinç alaşımından çinko ve bakır geri kazanımını sağlamak için 1-butil-3-metilimidazolyum iyonik sıvı ile birlikte hidrojen peroksit ve potasyum peroksimonosulfat oksidantlarını birlikte kullanılmıştır. Çözündürmeye etki eden zaman, iyonik sıvı konsantrasyonu ve oksitleyici ajan katılması gibi parametreleri incelenmiştir. Çinkoda %99 ve bakırda %82 kazanım iyonik sıvıya %50 hacimsel oranda hidrojen peroksit konularak elde edilmiştir [16].

Bu çalışmada, tri(hegzil)tetradesilfosfonyum klorür (Cyphos® IL 101, P₆₆₆₁₄Cl) iyonik sıvısının Eskişehir Beylikahır yöresi kompleks cevherinin çözündürülme-sinde kullanımı incelenmiştir. Cevherde majör miktar-da bulunan Th ile Ce ve La nadir toprak elementlerinin çözündürme prosesini etkileyen süre, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve nadir toprak elementlerinin ayrılmasında sıkça kullanılan Di-(2-etilhegzil)fosforik asit (DEHPA), tri-n-butil fosfat (TBP) ve Cyanex 923 gibi ekstraktantların etkisi araştırılmış ve iyonik sıvı kullanımının etkinliği tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar

Cevher çözündürme amacı ile kullanılan iyonik sıvı tri(hegzil)tetradesilfosfonyum klorür (Cyphos® IL 101, P₆₆₆₁₄Cl) Cytec firmasından alınmıştır. Mikrodalga çözündürme sisteminde kullanılan Nitrik asit (HNO₃), Hidro klorik asit (HCl), sıyırma çözeltisinde kullanılan Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) Sodyum Klorür (NaCl), ekstraktant türünün etkisini incelemek üzere kullanılan DEHPA, TBP ve Cyanex 923 Merck firmasından satın alınmıştır. Denemelerde kullanılan saf su enstitümüzde bulunan Millipore, Elix, Mili-Q (18 Mohm, TOC 1-5 ppb) cihazından elde edilmiştir. Kullanılan kimyasalların hepsi analitik saflıkta olup ek bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Cevherin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar şunlardır; XRF analizi Rigaku nex cg Edxrf, XRD analizi Thermo Scientific ARL K-Alpha ve SEM analizi COXEM EM-30. Mikrodalga Çözündürme Sistemi olarak Berghof Speedwave MWS-3+ kullanılmıştır. Cevher çözünmesi sonucu çözeltiliye geçen Th, La ve Ce analizleri, Perkin-Elmer Optima 2000DV marka ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2. Mikrodalga yolu ile çözündürme

Cevher örneğinin iyonik sıvı ile çözündürülmesi mikrodalga çözündürme sistemi esas alınarak değerlendirilmiştir. Çözündürme çözeltisi olarak HCl ve HNO₃ (2:3 v/v) karışımı kullanılmıştır. Çözündürme işleminden önce 200 gram örnek, 48 saat boyunca 105°C'de etüvde kurutulmuş ve eleme yapılarak 125 µm ≥ fraksiyonu elde edilmiştir. Aynı fraksiyon iyonik sıvı çözündürme denemelerinde de kullanılmıştır. Etüvde 50°C sıcaklıkta kurutulmuş 0,5 g örnek ve 15 mL asit karışımı doldurulan teflon mikrodalga kaplarına konulmuştur. Maksimum 200°C'ye dek ısıtılan örnek 25 dak süre ile çözündürmeye tabi tutulmuştur. Çözünme işlemi sonunda tüm örnekler saf su ile seyreltilerek 25 mL'lik kapta saklanmıştır.

2.3. İyonik sıvı ile çözündürme

Daha önce hazırlanan cevher fraksiyonundan 0,25 g alınarak bir deney tüpüne konmuş ve üzerine belirli miktarlarda Cyphos IL 101 iyonik sıvısı eklenmiştir. Bir yağ banyosuna konan cevher örneği, belirli bir sıcaklık ve sürede, manyetik bir karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Süre bitiminde 2000 rpm'de 15 dak santrifüj işlemi uygulanarak, örnekteki cevher kalıntısı ile iyonik sıvının ayrılması sağlanmıştır. Bir şırınga yardımı ile iyonik sıvıdan belirli bir miktar çekilmiş ve sıyırma işlemi için bir başka tüpe aktarılmıştır.

2.4. İyonik sıvıda çözünmüş elementlerin sıyırılması

Th ve nadir toprak elementleri ile kompleks yapma özelliği bulunan EDTA çözeltisi, sıyırma işlemi gerçekleştirilebilmek amacı ile kullanılmıştır. Çözündürme işleminde kullanılan 0,5 g Cyphos IL 101 iyonik sıvısı, sıyırma yardımcı ajan olarak kullanılan 0,5 M NaCl tuzu içeren 2 g EDTA çözeltisi (0,3 M) ile 60°C sıcaklıkta 1 saat süre ile karıştırılarak sıyırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.5. Çözündürmeye etki eden parametrelerin incelenmesi

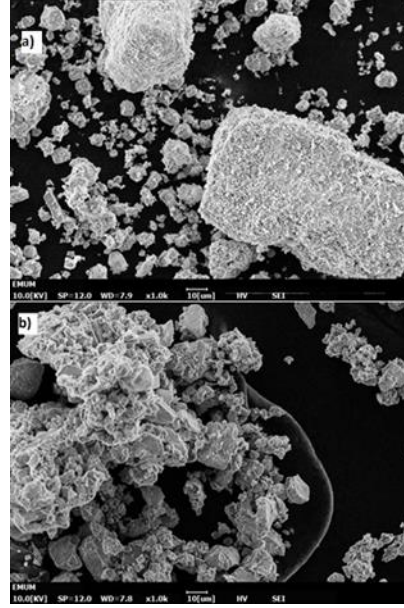
Çözündürme prosesinin verimini etkileyen; çözündürme süresi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve Th ve nadir toprak elementleri ile kompleks yapan bazı ekstraktantların etkisini gözlenmesi için bir dizi deneme gerçekleştirilmiştir. Denemelerde gözlenen etki belirli sınırlar içerisinde değiştirilmiş diğer parametreler sabit tutulmuştur. Süre etkisi 6-24 saat, sıcaklığı etkisi 60-140 °C, katı/sıvı oranı etkisi ise 0,17-0,5 aralığında incelenmiştir. Katı/sıvı oranı denemeleri, cevher miktarı sabit tutulurken kullanılan iyonik sıvı miktarı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Ekstraktantların etkisini gözlemleyebilmek için DEHPA, TBP ve Cyanex 923 ekstraktanları kullanılmıştır. İyonik sıvı ile ağırlık olarak 1/1 oranında ekstraktant karıştırılarak 1g'lık çözündürme sıvısı hazırlanmıştır. Sabit tutulan parametreler ile ilgili veriler şekillerin altında gösterilmiştir. Çözündürme veriminin incelenmesinde g cevher başına mg element miktarı dikkate alınmış ve şekillerde mg/g birimi ile ifade edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Cevher örneği karakterizasyonu

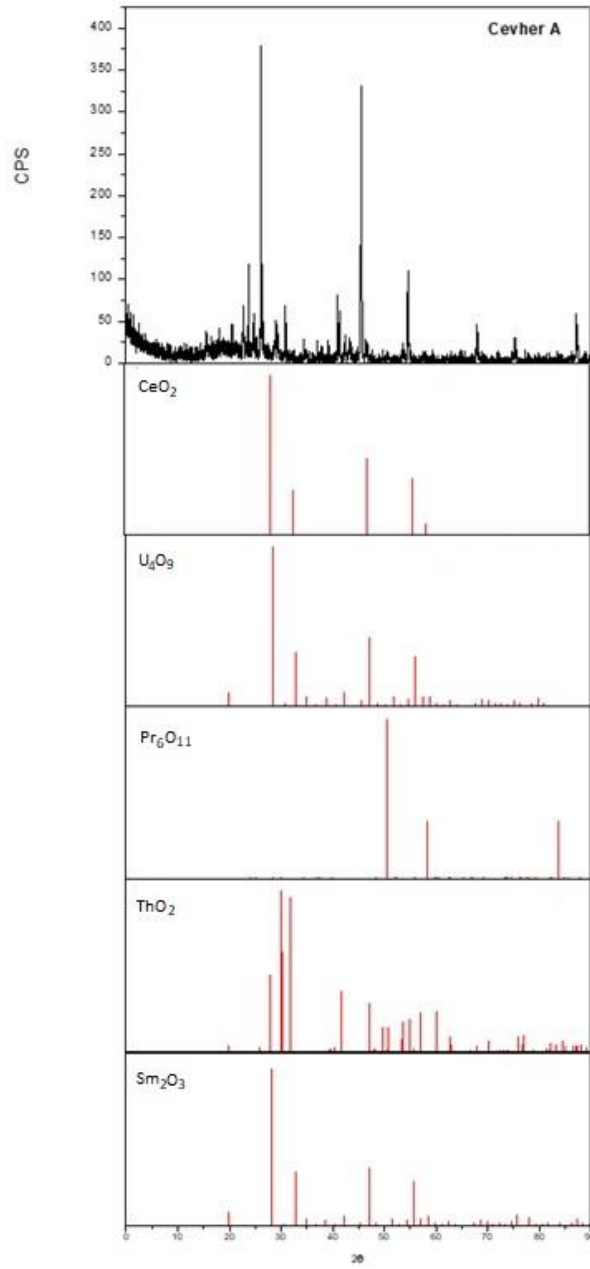
Cevherin 125 µm ≥'lik fraksiyonuna ait elemental XRF sonuçlarına göre cevherin %45,8'lik bölümü Ca ve %27,1'ik bölümü ise Ba elementinden oluşmaktadır. Fe oranı ise %5,63'tür. İncelenen elementler açısından ise Ce %3,07, La %2,76 ve Th %0,214 oranlarında cevherde bulunmaktadır. Bu durumda cevherin zenginliği Ce>La>Th sıralamasına sahiptir. Diğer elementler cevherin geri kalanını oluşturmaktadır. Mikrodalga çözündürme sistemi kullanılarak gerçekleştirilen analizde ise incelenen elementler açısından 23,5 mg/g Ce, 21,02 mg/g La ve 1,142 mg/g Th sonuçları elde edilmiştir. Bu da cevherin nadir toprak kompozisyonunun majör olarak Ce ve La elementlerinden oluştuğunu doğrulamaktadır.

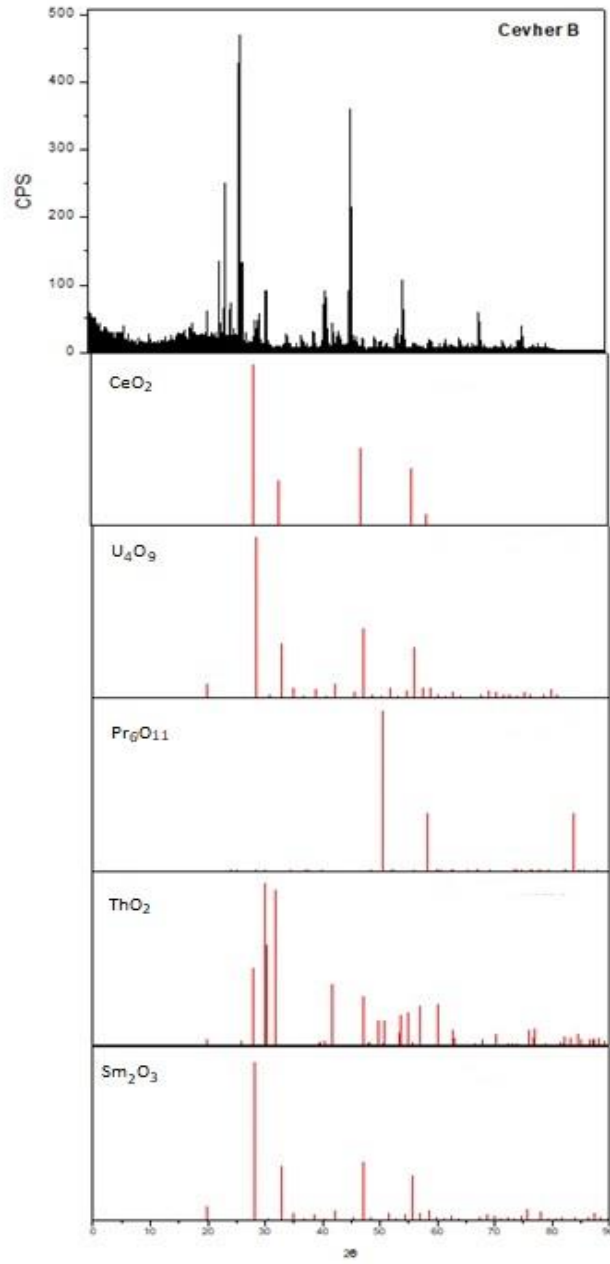
Şekil 1'de cevhere ait iyonik sıvı ile çözündürme öncesi ve sonrası (a,b) SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülerde cevherin çözündürme öncesi farklı büyüklükte parçalardan oluşan dağınık bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çözündürme sonrasında ise daha homojen ve salkımsı bir yapı kazandığı görülmüştür. Çözündürme için kullanılan iyonik sıvının cevherin fiziksel yapısında fark edilir bir değişikliğe yol açtığı belirlenmiştir.



Şekil 1. Cevhere ait çözündürme öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri

Cevherin XRD analizi Cu-Kα radyasyonu ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de çözündürme öncesi ve sonrası (A ve B) olmak üzere elde edilen spektrumlar görülmektedir. Fazların pik karşılıkları şekilde gösterilmiştir. Gözlenen pikler açısından, çözündürme işleminin kristal yapılarda bir değişime yol açmadığı izlenmektedir. Çözündürme işleminin tam verimle gerçekleşmemesi cevherde kalan elementlerin kristal yapısının korunmasını sağlamıştır. Karşılaştırma analizi sonucunda elde edilen PDF numaralarına göre kristal yapıları şunlardır: Sm₂O₃, Eu₂O₃, ThO₂, Pr₆O₁₁ centrosymmetric, CeO₂ ve U₄O₉ non-centrosymmetric. La elementine ait kristal yapılar diğer kristal yapıların pikleri ile çakıştığı için gözlemlenememiştir.





Şekil 2. Cevhere ait çözündürme öncesi (A) ve sonrası (B) XRD spektrum

3.2. Sürenin çözündürmeye etkisi

İyonik sıvı ile cevherin temas süresinin çözündürmeye olan etkisi Şekil 3'te gösterilmiştir. En yüksek çözünme miktarı seryum için sağlanmıştır. Lantan'ın çözünme miktarı toryum'dan biraz yüksektir ancak iki elementin kazanımı arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Seryumun çözünmesi 20 saate kadar artmış ve sonrasında düşmüştür. Zaman değişimi diğer iki element için önemli farklar yaratmamakla birlikte benzer bir davranış görülmektedir. En yüksek verim Ce (1,53 mg/g) ve La (0,15 mg/g) için 20 saatte elde edilmiş, Th (0,05 mg/g) için süre artışı ile önemli bir çözünme miktarı değişimi gözlemlenmemiştir. Sürenin artışı ile çözünmenin artacağı ve belli bir süre sonunda sabit kalması gerçekleştirilen çalışmalarda rastlanılan bir durumdur [10, 16, 17]. Gerçekleştirilen denemelerde 20 saate kadar bir artış gözlemlenmiştir. Cevher çözündürmesindeki 20 saat sonrasında görülen düşüş nedeninin, iyonik sıvının çözündürme özelliklerinin, uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalması ile değişmesi olabileceği düşünülmektedir.

3.3. Sıcaklığın çözündürmeye etkisi

Şekil 4'de sıcaklığının çözündürmeye olan etkisi görülmektedir. En yüksek çözünme miktarının Ce için gerçekleştiği gözlemlenmiştir. La ve Th elementlerinin ise benzer miktarlarda çözüldüğü görülmektedir. 60°C'den 100°C sıcaklığa kadar Ce elementinin çözünmesinde bir artış ve daha sonra keskin bir şekilde düşüş izlenmiştir. Benzer davranış diğer iki elementler içinde görülmekle birlikte değişimler arasında çok önemli farklar görülmemektedir. En yüksek çözündürme miktarı tüm elementler için 100°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile çözünmenin artışı pek çok çalışmada gözlemlenen bir durumdur. Ancak belirli bir sıcaklığın üzerinde gerçekleşen, iyonik sıvının fiziksel yapısındaki değişmelerin, çözündürme kapasitesini azaltabileceği sanılmaktadır.

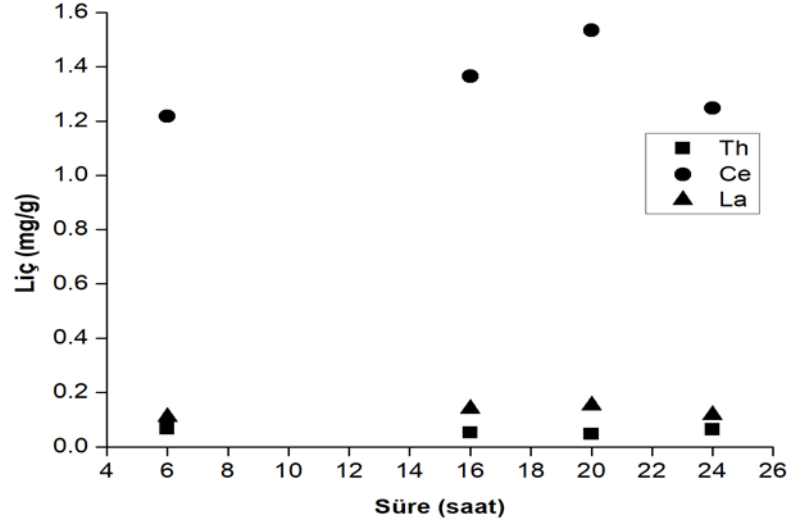
3.4. Katı/sıvı oranının çözündürmeye etkisi

Cevher miktarının iyonik sıvı miktarına olan oranının çözündürmeye olan etkisi Şekil 5'de gösterilmiştir. Seryum elementi için en yüksek çözünme 0,25 oranında elde edilmiştir ve daha

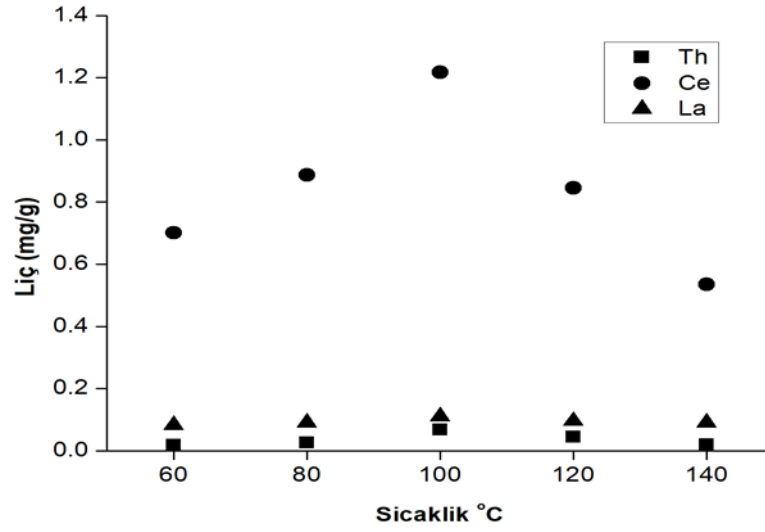
sonra belirgin bir düşme görülmüştür. Lantan için en yüksek çözünme miktarı 0,17 oranında sağlanmıştır. Toryum elementinin çözünürlüğü 0,25 oranında en yüksek değeri almakla beraber denenen oranlar arasında çok büyük farklar gözlemlenmemiştir. Whitehead ve arkadaşlarının bmim+HSO₄- kullanarak altın cevherinde gerçekleştirdiği çalışmalarında da 0,25 katı sıvı oranında liçing işlemi gerçekleştirilmiştir [10].

3.5. Ekstraktant türünün çözündürmeye etkisi

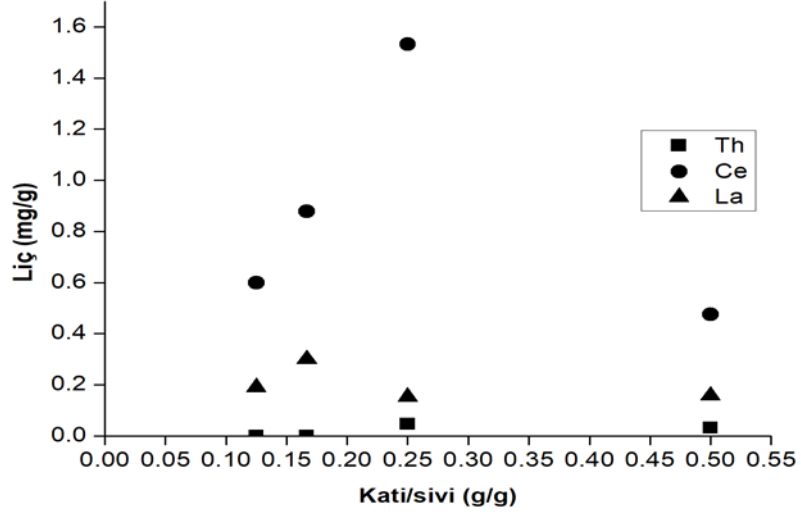
İyonik sıvıya eklenen ekstraktant türünün çözündürmeye olan etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Ce için en yüksek çözünme miktarı sadece iyonik sıvı varlığında gerçekleşmiş ve ekstraktant eklenmesi ile birlikte bir düşüş gözlemlenmiştir. Th ve La için çözünme miktarındaki en yüksek artış Cyanex 923 eklenmesi ile elde edilmiştir. Diğer ekstraktantların etkisinin sınırlı olduğu görülmüştür. Azalan iyonik sıvı miktarının çözünmede azalmaya, ekstraktant varlığının ise lantanitlerin seçimli çözünmesinde artışa yol açtığı sanılmaktadır. Bu durumun oluşturduğu yarışma ortamı sonucunda, Ce çözünmesi azalmış, Th ve La çözünmesi artmıştır.



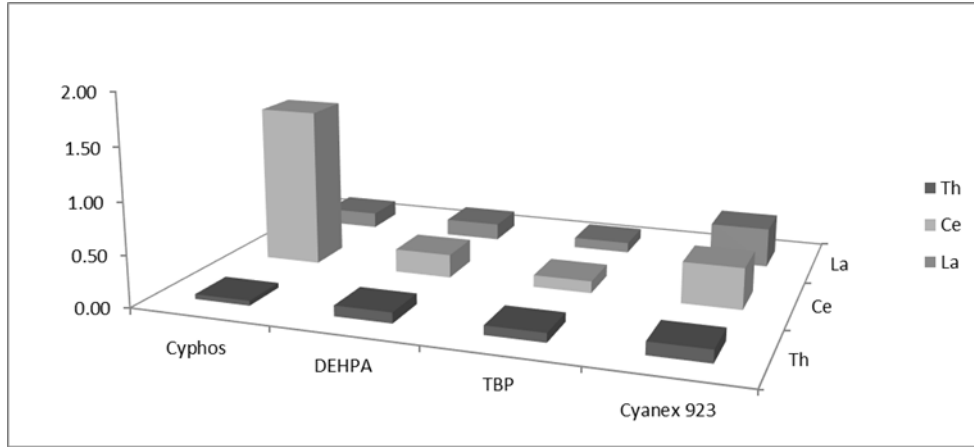
Şekil 3. Cevher çözdürmesinde sürenin etkisi (sıcaklık: 100°C, cevher miktarı: 0.25 g, iyonik sıvı miktarı 1 g)



Şekil 4. Cevher çözdürmesinde sıcaklık etkisi (süre: 6 saat, cevher miktarı: 0.25 g, iyonik sıvı miktarı 1 g)



Şekil 5. Cevher çözündürmesinde katı/sıvı oranı etkisi (süre: 6 saat, sıcaklık: 100°C)



Şekil 6. Cevher çözündürmesinde ekstraktant etkisi (süre: 20 saat, sıcaklık: 100°C, cevher miktarı: 0.25 g, iyonik sıvı+ekstraktant miktarı 1 g)

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada Eskişehir-Beylikahır'da bulunan toryum ve nadir toprak elementleri cevherinin, Cyphos® IL 101 iyonik sıvısı kullanılarak çözündürülmesi işleminde bazı temel parametreler incelenmiş ve uygun çözündürme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları, Th içeren cevherin, nadir toprak elementleri olarak, Ce ve La elementleri açısından zengin olduğunu ortaya koymuştur. İyonik sıvı ile gerçekleştirilen çözündürme işleminin cevherin yapısında majör değişikliklere yol açmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç elde edilen çözündürme verimleri ile de örtüşmektedir.

Öncelikle tüm elementler için sadece iyonik sıvı kullanılarak elde edilen en yüksek çözündürme; 100°C sıcaklıkta, 20 saat süre ile 0,25 m/V oranında, 1,53 mg/g Ce, 0,15 mg/g La ve 0,05 Th olarak elde edilmiştir. Sıcaklık ve süre artışının çözündürmeyi arttırdığı gözlemlense de belirli değerlerin üzerinde verimde düşme olduğu görülmüştür. Bu da iyonik sıvının kullanımında bazı sınırlamaların olduğunu göstermektedir.

Cyanex 923 ekstraktantı eklendiğinde ise Ce için %1,7, La için %1,8 ve Th için %10 verimleri elde edilmiştir. Cyanex 923'ün (dört trialkil fosfin oksidin karışımı R₃P(O), R₂R₀P(O), R₀RP(O), R₀RP(O)) [18] içerdiği oksijen varlığı nedeni ile çözündürme veriminde daha yüksek etkinlik gösterdiği düşünülmektedir.

Mikrodalga sistemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında iyonik sıvı çözündürme verimi; Ce için %6,5, La için %0,67 ve Th için %4,4 olarak bulunmuştur. Mikrodalga sisteminde 200°C'ye dek çıkılan yüksek sıcaklık ve kullanılan güçlü asitler cevherin mineral yapısının kırılmasında daha etkin şartların gerçekleştiğini göstermektedir. Whitehead ve arkadaşları, BmimHSO₄- kullanarak cevherden bakır, altın ve gümüş kazanımı amacı ile gerçekleştirdikleri çalışmada; ferrik oksidant eklenmesinin oksidasyonu artırarak çözünmeyi geliştirdiği sonucuna varmışlardır [11]. Carlesi ve arkadaşları cevherden bakır elde edilmesinde iyonik sıvı kullanımını inceledikleri çalışmada, iyonik sıvının doğrudan çözücü olarak kullanılması yerine bir katalizör veya liçing katkısı olarak kullanılmasının daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır [19].

Elde edilen sonuçlar Cyphos® IL 101 iyonik sıvısının söz konusu cevherin

çözündürülmesinde içerdiği kısıtlar nedeni ile tek başına kullanılmasının verimli olmadığı, ek bazı oksidantlar kullanımı ile birlikte veya çözündürme için kullanılacak asitlere bir katkı olarak ele alınmasının daha doğru olacağını göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası 16NBE004.

Kaynakça

- [1] Haxel, G. B., Hedrick, J. B., and Orris G. J. 2002. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02.
- [2] Kaplan, H. 1977. Bastnaesite-barite-fluorite complex ore deposit in near-south of Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören village. MTA Rept. No: 477.
- [3] TAEK, 1995. Toryum Araştırmaları Etüd Projesi Sonuç Raporu
- [4] TAEK, 2003. Bülteni, Toryum ve Türkiye'de Toryum Gerçeği
- [5] Kopuz, B., Güreli, L., Bayram, Y., Acarkan S. ve Uzmen R. 2003. Eskişehir Beylikahır Toryum ve Nadir Topraklar Kompleks Cevherinin Değerlendirilmesi İçin yapılan çalışmalar. ÇNAEM.
- [6] Gawen, R.T., Jenkin, Ahmed Z.M., Al-Bassam, Robert C., Harris, Andrew P., Abbott, Daniel J., Smith, David A., Holwell, Robert J., 2016. Chapman, Christopher J. Stanley. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals. Minerals Engineering, 87, 18–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>
- [7] Wasserscheid, P., Kein, W. 2000. Ionic Liquids New Solutions for Transition Metal Catalysis, Angewandte Chemie International Edition, 39, 3772-3789. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5)
- [8] Liu, Y., Chen, J. and Li, D. 2012. Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation, Separation Science and Technology, 47, 223–232. DOI: 10.1080/01496395.2011.635171
- [9] Abbott, A. P., Frisch, G., Gurman, S. J., Hillman, A. R., Hartley, J., Holyoak, F. and Ryder, K. S. 2011. Ionometallurgy: designer redox properties for metal processing. Chemical Communications, 47, 10031–10033. DOI: 10.1039/c1cc13616j
- [10] Whitehead, J. A., Lawrance, G. A. and McCluskey, A. 2004. 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid, Green Chemistry, 6, 313–315. DOI: 10.1039/b406148a
- [11] Whitehead, J.A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey A. and Lawrance G.A. 2007. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores, Hydrometallurgy, 88, 109–120. doi:10.1016/j.hydromet.2007.03.009
- [12] Whitehead, J.A., Zhang, J., McCluskey, A. and Lawrance G.A. 2009. Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or

- HSO₅-oxidant, *Hydrometallurgy*, 98, 276-280.
doi:10.1016/j.hydromet.2009.05.012
- [13] Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q. and Zhou, D. 2009. Leaching of chal-copyrite with Brønsted acidic ionic liquid, *Hydrometallurgy*, 99, 33-38. doi:10.1016/j.hydromet.2009.06.001
- [14] Dupont, D. and Binnemans, K. 2015. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃:Eu³⁺ from lamp phosphor waste, *Green Chemistry*, 17, 856. DOI: 10.1039/c4gc02107j
- [15] Chen, M., Huang, J., Ogunseitan, O. A., Zhu, N. and Wang, Y. 2015. Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids, *Waste Management*, 41, 142-147 <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.037>
- [16] Kılıcarslan, A., Sarıdede, M. N., Stopic, S. and Friedrich, B. 2014. Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21, 138-143. DOI: 10.1007/s12613-014-0876-y
- [17] Huang, J., Chen M., Chen H., Chen S., Sun Q. 2014. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid, *Waste Management*, 34, 483-488. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.027>
- [18] Gupta, B, Malik, P., and Deep, A. 2003. Solvent Extraction and Separation of Tervalent Lanthanides and Yttrium Using Cyanex 923, *Solvent Extraction And Ion Exchange* Vol. 21, No. 2, pp. 239-258, DOI: 10.1081=SEI-120018948
- [19] Carlesi, C., Cortes, E., Dibernardi, G., Morales, J., Muñoz E. 2016, Ionic liquids as additives for acid leaching of copper from sulfidic ores, *Hydrometallurgy* 161, 29-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.012>