

Bu makale aşağıda atıf bilgisi verilen makalenin Türkçe çevirisidir.
Atıf bilgisi: Güneş, H., Obuz, H. E., Akçay, H., Kara, Ç., Erdem, A., 2023. Production of rare-earth oxides from Eskişehir-Beylikova complex ores. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 170, 87-97. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.1180222>



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

<http://dergi.mta.gov.tr>



Eskişehir-Beylikova kompleks cevherinden nadir toprak oksitlerinin üretimi

Production of rare-earth oxides from Eskişehir-Beylikova complex ores

Haydar GÜNEŞ^a, Hüseyin Eren OBUZ^a, Hasan AKÇAY^a, Çiğdem KARA^a ve Ayşe ERDEM^{a*}

^aMaden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi, 06800 Ankara, Türkiye

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:

Nadir Toprak Elementleri,
Kavurma, Özütleme,
Solvent ekstraksiyon,
Çöktürme.

ÖZ

Bu çalışmada barit, florit, nadir toprak elementleri ve toryum içeren Eskişehir-Beylikova kompleks cevherinden nadir toprak oksitlerinin üretim teknolojisi araştırılmış, toryum içermeyen karışık nadir toprak oksitlerinin üretimi üzerine kullanılabilir süreçler test edilmiştir. Takip edilen süreçler sırasıyla kavurma, özütleme, solvent ekstraksiyon ve çöktürmedir. Çalışmalar sonrasında en uygun kavurma sıcaklığı ve süresi 600 °C ve 1 saat olarak belirlenmiştir. Özütleme aşamasında en yüksek çözeltiye alma verimi 5 M hidroklorik asit (HCl), 1 saat özütleme süresi, 1/3 katı/sıvı oranı ve 35 °C özütleme sıcaklığında gerçekleşmiştir. Elde edilen çözeltiden demirin uzaklaştırılmasında metil tri C8-C10 amonyum klorür (Adogen 464) kullanılırken, toryum uzaklaştırılmasında di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyon çalışmaları sonucunda nadir toprak elementlerini (NTE) içeren çözelti en uygun koşullarda çöktürülmüştür. Elde edilen çökelek %99,65 oranında nadir toprak oksitleri içermektedir.

Geliş Tarihi: 22.09.2021

Kabul Tarihi: 19.09.2022

Keywords:

Rare Earth Elements,
Roasting, Leaching,
Solvent extraction,
Precipitation

ABSTRACT

In this study, the production technology of barite, fluorite, rare-earth elements, and thorium-bearing rare-earth oxides from the Eskişehir-Beylikova were investigated, and the processes that can be used in the production of thorium-free mixed rare earth oxides were tested. The applied processes are roasting, leaching, solvent extraction and precipitation methods, respectively. After all studies, the optimum roasting temperature and roasting duration are determined as 600 °C and 1 hour. In the extraction stage, the highest leaching efficiency is achieved with 5 M HCl, 1-hour leaching duration, 1/3 solid/liquid ratio and 35 °C leaching temperature. While methyl tri C8-C10 ammonium chloride (Adogen 464) is used for the removal of iron from produced solution, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) is used for the removal of thorium. As a result of solvent extraction studies, the solution containing rare earth elements is precipitated under optimum conditions. After precipitation, the product contains 99.65% rare earth oxides.

1. Giriş

Günümüzde teknolojik gelişmeleri besleyen kaynaklardan biri olan nadir toprak elementlerinin (NTE) arz-talep dengesinin sağlanması için jeoloji,

maden, metalurji ve malzeme alanlarında mühendislik çalışmaları hız kazanmıştır. Özellikle önceki kalıcı miktatsızlara göre daha yüksek manyetik özellikler sunan bir malzeme olan neodyum, demir ve bor

*Başvurulacak yazar: Ayşe ERDEM, ayse.erdem@mta.gov.tr

alaşımından yapılmış (NdFeB) kalıcı mıknatıslarının geliştirilmesi ve kullanılması bu alanın gelişmesinde büyük etkiye sahiptir. Bu mıknatısların elektrikli araçlar ve rüzgâr türbinleri gibi alanlarda kullanımı nedeniyle NTE'lerine olan talep sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde bu talebi karşılayan en büyük tedarikçi Çin'dir (Cheisson ve Schelter, 2019). Dünya çapında artan talep ve Çin'deki NTE madenlerinin yol açtığı çevre sorunları dikkate alındığında son yıllarda, dünya çapında bir geri dönüşüm ve alternatif rezervlere yönelim başlamıştır (Sprecher vd., 2014; Swain ve Mishra, 2019). Bu yönelimler stratejik olarak da karşılık bulmaktadır. Örneğin Avrupa Komisyonu'na ve yapılan diğer çalışmalara göre NTE, 2011 yılında yaşanan fiyat dalgalanmalarından beri kritik bir hammadde olarak sınıflandırılmaktadır (European Commission, 2020). Uzun vadeli bir perspektifle ülkemizin kalkınma vizyonunu ortaya koyan ve temel yol haritası olarak kullandığımız 11. Kalkınma Planı'nda da sanayinin hammadde ihtiyacını karşılamak üzere NTE'lere yönelik projeler geliştirilmesi hedeflenmiş ve bu doğrultuda çalışmalara başlanmıştır. NTE talebini karşılamak için kullanılabilir başlıca birincil kaynaklar bastnazit, monazit ve ksenotim mineralleri olarak sıralanmaktadır. Parisit minerali ($\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}$) seryum, lantan içermesine ve yapısal olarak bastnazit mineraline benzemesine rağmen bu kaynaktan NTE üretimi yapılmamaktadır (Obuz vd., 2018). Önceki çalışmalarda Eskişehir-Beylikova bölgesinde gözlenen cevher minerellerinin barit, florit ve bastnazit olduğu düşünülmüştür (Altaş vd., 2018). Ancak Eskişehir-Beylikova cevheri üzerinde son dönemde yapılan mineral serbestleşme analizi çalışması sonucunda cevherdeki NTE içeren ana mineralin Th-parisit olduğu saptanmıştır (Yeşilören Görmüş vd., 2021). NTE içeren cevherlerin değerlendirilmesi ve ayrıştırılması konusundaki başlıca yöntemlerden biri çoğunlukla hidrometalurjidir (Erdem vd., 2021). İleri aşamalarda yapılacak ayrıştırma ve saflaştırmalar için öncelikle cevher içinde bulunan NTE çözelti ortamına alınmalıdır. Cevherlerin asit ve baz gibi çözücüler içerisinde çözündürülerek, istenen elementlerin çözelti ortamına alınması katıdan özütleme, başka bir deyişle liç olarak adlandırılmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015).

Katıdan NTE özütlemesi için literatürde yapılan çalışmalarda, öncelikle bir kavurma işlemi

uygulanarak NTE içeren mineralin çözünebilir formları oluşturulmaktadır. Bu işlemler oksitleyici kavurma (Zhao vd., 2018), sülfürik asit ile pişirme (Kul vd., 2008) ve klorlayıcı kavurma (Chi vd., 2004) şeklinde sınıflandırılabilir. Bu aşamada katıdan özütlenmiş olan çözeltide cevherleşmenin tipine ve özütleme koşullarına göre cevher yapısında bulunan diğer elementler de gözlenmektedir. Solvent ekstraksiyon yöntemi, NTE'lerin birtakım karakteristik kimyasal özelliklerinden faydalanarak birbirlerinden ayrılmasında ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Qi, 2018). Bu yöntem, birbirine karışmayan iki sıvı faz oluşturarak, istenen elementlerin istenen düzeyde dağılımlarının sağlanması şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Bu yöntemde kullanılan fazlardan biri NTE iyonlarını içeren çözelti iken, diğeri bir apolar çözücü içerisinde çözündürülmüş organik bileşiklerdir. Bahsedilen organik bileşikler; ligand olarak da adlandırılan, metal iyonları ile kompleks oluşturan yapılardır. Bu yöntemde koordinasyon bağları ile oluşturulan metal-ligand kompleksleri organik faza geçmekte ve istenen ayrımı sağlamaktadır (Choppin ve Morgenstern, 2000; Rydberg vd., 2004; Lawrance, 2010). Sadri vd. (2017) tarafından İran'da Marvast plaser yatağından derlenen monazitin sülfürik asit ile 200 °C sıcaklıkta kavurulması, su ile çözeltiye alınması ve oksalik asit ile çöktürülmesi çalışmaları sonucunda nadir toprak oksalatları elde edilmiştir. Walawalkar vd. (2016) ise, fosfat kayasından fosforik asit üretiminin ana yan ürünü olan fosfojipsin içerdiği NTE'leri kazanmak için üç farklı asit ile özütlemesini çalışmışlardır.

En iyi verim alınan asidin nitrik asit olmasına rağmen maliyeti göz önünde bulunduklarında hidroklorik asidin en uygun özütleyici olduğunu savunmuşlardır (Walawalkar vd., 2016).

Kursunoglu vd. (2021), doğrudan asit ile özütlemeyen farklı olarak, bastnasit içeren cevher üzerinde sülfürik asit ile kavurma tekniğini kullanmışlardır. Daha sonra elde edilen katıyı su ile çözeltiye alarak doğrudan oksalik asit ile çöktürme yapmış ve nadir toprak oksalatları elde etmişlerdir. Bu oksalatların kalsinasyonu sonucu elde edilen Nadir toprak oksit (NTO) ürününün içerisinde %6 Th (toryum) bulunmaktadır. %6 Th içeriğinin işletme,

atık değerlendirme gibi konularda sorun olacağı ve insan sağlığı için çok tehlikeli olduğu bilinmektedir (Judge ve Azimi, 2020). Çözeltiye alma sonrasında cevherden kaynaklanan Fe (demir) ve Th gibi ürünün saflığını etkileyecek ve prosesin devamında sorun yaratabilecek olan elementlerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Proses geliştirilirken toryum bileşiklerinin bir yan ürün olarak elde edilebilmesi için öncelikle birlikte yükleme davranışı gösterebilecek olan demir elementi üzerinde durulmuştur. El Afifi vd. (2019), potasyum sülfat ve sodyum sülfür ile doğrudan çöktürme uygulayarak NTE içeren klorürlü çözeltilerden Th ve Fe uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Fakat bu yöntem Th elementinin yan ürün olarak eldesi için yeterli açıklama getirmemiştir. Erdem vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada Fe, U (uranyum) ve Th çözelti ortamından solvent ekstraksiyon ile uzaklaştırıldıktan sonra Th kazanım sürecine başlanmıştır. Safsızlıklardan arındırılmış NTE çözeltileri, doğrudan solvent ekstraksiyon veya çöktürme-çözme basamakları kullanılarak değerlendirilebilir. Bu çalışmada NTE ayırımının yapılacağı sonraki aşamalar için çözeltiye alma ve çöktürme basamakları irdelenmiştir. Fe, U ve Th safsızlıklarının çözeltilerden uzaklaştırılması sonrası, çözünürlük çarpımı değerlerinden faydalanarak Al (alüminyum), Ca (kalsiyum), Mn (mangan) gibi yüksek derişime sahip safsızlıkların dahil olmadığı bir çöktürme metodu uygulanmıştır.

2. Hammadde ve Yöntem

2.1. Hammadde ve Ekipman

Eskişehir - Beylikova bölgesinden alınan ham cevher önce Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) laboratuvarlarında cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Cevherde bulunan minerallerin tane boylarındaki farklılıklar ve aşınmaya karşı gösterdikleri direnç farklılıkları nedeniyle ön konsantre üretiminde öncelikle aşındırma (scrubbing) yöntemi kullanılmıştır. Aşındırma sonucu elde edilen -10 µm boyutundaki numune barit flotasyonuna tabi tutulmuş ve metalurjik çalışmalarda kullanılacak olan numuneler hazırlanmıştır. Bu işlemler sonucu elde edilen ön konsantre kavurma işlemlerinde kullanılmıştır. Kullanılan yöntemler sonucu ham cevherden elde edilen florit-NTE konsantresinin içeriği X-ray floresans spektrometresi

(XRF) ve indüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) yardımıyla belirlenmiştir. Cevherin kavrulması için belirlenecek sıcaklıklar diferansiyel termal analiz – termal gravite (DTA-TG) analizi yardımıyla belirlenmiştir. Kullanılan bütün asitler, kimyasallar ve di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA), trioktil amin (Alamine 336), desil alkol (1-Decanol) analitik kalitededir. Kerosen yerel kaynaklardan edinilmiştir. Bütün solventler herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Çözelti içerisindeki metal derişimleri Agilent 725 Series ICP - OES cihazı ile belirlenmiştir. Katı içerisindeki derişimler ise Thermo Scientific ARL Perform'x 388 XRF cihazı ile belirlenmiştir. Sıcaklıkla enerji ve ağırlık değişimi ise SETARAM marka labSys evo model TG-DTA-DSC cihazı ile belirlenmiştir.

2.2. Hidrometalurjik Prosesler

Katı numune çözeltiye alınmadan önce, DTA analizinden elde edilen veriler baz alınarak, farklı sıcaklıklarda döner fırında kavurma deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, her bir sıcaklık için 700 g numune, önceden ısıtılmış fırına beslenmiştir. Fırının 30 devir/dk hızında dönmesi ile numunenin belirtilen sıcaklıkta homojen olarak karışması sağlanmıştır. Numune, fırın içindeki homojen sıcaklık bölgesinde kalacak ve dışarıya taşmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Fırın içindeki homojen sıcaklık bölgesindeki sıcaklık termoçift yardımıyla ölçülmüştür. Kavurma sıcaklığı belirlendikten sonra aynı sıcaklıkta kavurma süresinin belirlendiği deneyler yapılmıştır. Kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin etkisinin incelenmesi için 5 M HCl ile 1/3 katı/sıvı oranında 1 saat özütleme süresi sabit tutulmuştur. Sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) ile farklı derişimlerde yapılan deneyler sonucu en uygun asit ve daha sonra o asit ile katı/sıvı oranları (1/3, 1/4, 1/5), özütleme süresi ve sıcaklık parametreleri belirlenmiştir. Belirlenmiş kavurma sıcaklığı ve süresinde hazırlanan katılar, gerekli miktarlarda tartılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerine konulan cam beher içerisinde hazırlanan asitlerin üzerine, katılar yavaş yavaş eklenmiştir. Bütün katının eklenmesi tamamlandığında özütleme süresi başlatılmıştır. Özütleme süresince katı-sıvı tanecikleri arasındaki süspansiyonun homojen olmasını sağlayacak boyutta teflon kaplı bir manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Bütün deneyler için aynı çapa sahip beherler ve aynı karıştırıcılar kullanılmıştır. Bütün deneyler aynı tipte manyetik karıştırıcıda yapılmış ve karıştırma hızı 550 devir/dakika değerinde sabit tutulmuştur. Özütleme süresi tamamlandığında numuneler alınmış ve Whatman No. 3 filtre kağıdı ile bühner hunisi ve nüce erleni kullanılarak süzölmüştür. Filtre kağıdı üzerinde kalan katı, saf su ile yıkanmıştır. Katı sıvı ayrımı sonucu elde edilen çözeltinin hacmi ölçülmüş ve ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Kalan katı ise 105 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kalan katının kütlesi tartılmış ve XRF cihazında analiz edilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyleri cam beher içerisinde yapılmış ve iki faz mekanik karıştırıcı içerisinde teflon pervane yardımıyla karıştırılmıştır. Belirlenmiş parametreler (Erdem vd., 2020) ile yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri sonucu, giriş ve çıkış çözeltileri analiz edilmiş ve yükleme oranları saptanmıştır.

Çözeltiden NTE çöktürülmesi için 0,8 mol/l olacak şekilde hazırlanmış oksalik asit çözeltisi kullanılmıştır. NTE/oksalat mol oranı, çöktürme sıcaklığı ve süre parametreleri incelenmiştir. İncelenen parametreler sonucunda en fazla NTE ve en az safsızlığın çöktüğü parametreler en uygun olarak belirlenmiştir. Karıştırma süresinin belirlenmesi için oksalik asit konulduğu andan itibaren geçen süre hesaplanarak numune alınmış ve süzölmüştür. Süzüntü, çökmenin devam etmemesi için nitrik asit ile değiştirilmiştir.

2.3. Verilerin Değerlendirilmesi

Kavurma kısmında incelenen ağırlık kaybı değerleri Eşitlik 1'deki formüle uygun olarak hesaplanmıştır. Bu formülde m_{giris} kavurmaya giren kütleyi, m_{cikis} kavurmadan çıkan kütleyi temsil etmektedir.

$$\% \text{ ağırlık kaybı} = \frac{m_{giris} - m_{cikis}}{m_{giris}} \quad (1)$$

Özütleme kısmında çözeltiye alınan metal derişimi üzerinden hesaplanan çözeltiye alma oranı Eşitlik

2'de sunulmuştur. Eşitlik 2'deki $C_{\text{öz}}$ çözelti içerisinde ICP-OES cihazı ile tespit edilen mg/l cinsinden metal derişimini, V_{stok} çözeltinin yıkama yapıldıktan sonraki litre cinsinden hacmini, $C_{\text{katı}}$ çözeltiye alınmak istenen metalin giren katı içerisinde mg/kg cinsinden derişimini, m_{giris} ise giren katının kg cinsinden ağırlığını temsil etmektedir.

$$\text{Çözeltiye alma oranı (sıvıdan)} = \frac{C_{\text{öz}} - V_{\text{stok}}}{C_{\text{katı}} \times m_{giris}} \quad (2)$$

XRF cihazı ile yapılan ölçümlerde elde edilen veriler ise Eşitlik 3'e göre değerlendirilmiştir. Eşitlik 3'te C_{giris} giren katıda çözeltiye alma oranı hesaplanmak istenen metalin yüzde cinsinden derişimini, m_{giris} giren katının ağırlığını, C_{cikis} çıkan katıda çözeltiye alma oranı hesaplanmak istenen metalin yüzde cinsinden derişimini ve m_{cikis} çıkan katının ağırlığını temsil etmektedir.

$$\text{Çözeltiye alma oranı (katıdan)} = 1 - \frac{C_{cikis} - m_{cikis}}{C_{giris} \times m_{giris}} \quad (3)$$

Çöktürme oranı ise Eşitlik 4'te sunulan denkleme göre hesaplanmıştır. Eşitlik 4'te C_{cikis} çöktürme sonrası çözeltide kalan, C_{giris} çöktürme öncesi çözeltinin içerdiği metal derişiminin mg/l cinsinden değeri iken, V_{cikis} çöktürme sonrası ölçülen hacmin, V_{giris} çöktürme yapılan çözeltinin hacminin litre cinsinden değeridir.

$$\text{Çöktürme oranı} = 1 - \frac{C_{cikis} - V_{cikis}}{C_{giris} \times V_{giris}} \quad (4)$$

3. Deneysel Sonuçlar

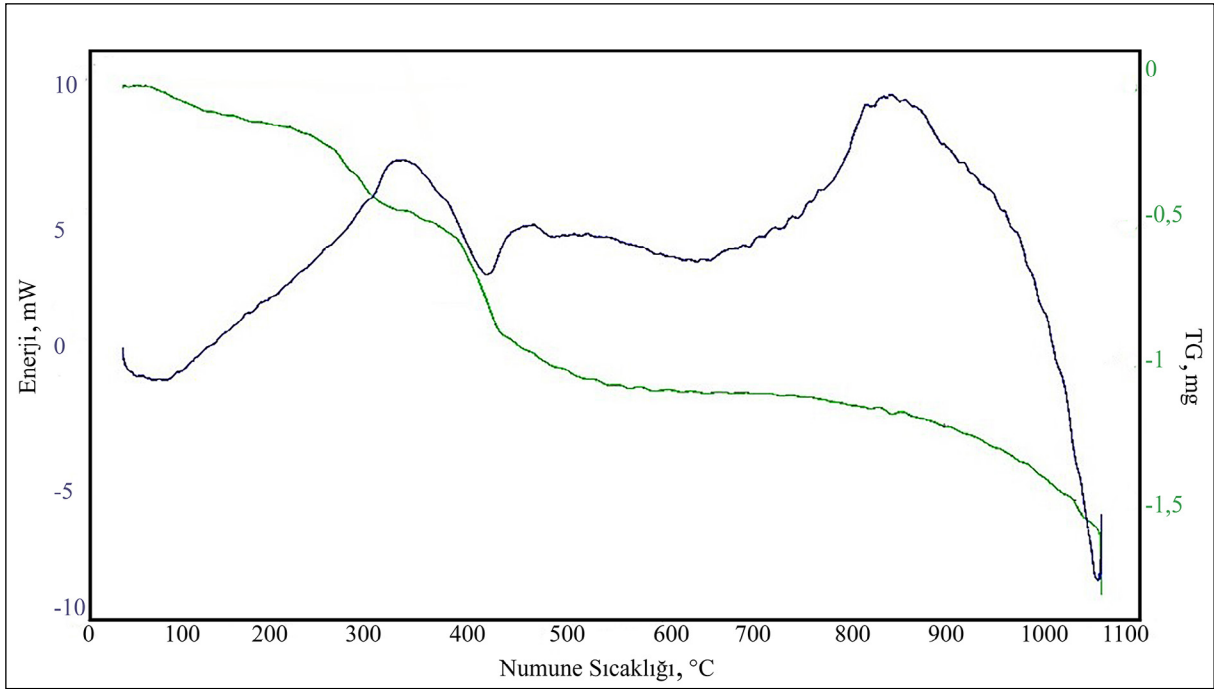
3.1. Hammaddenin Karakterizasyonu

Eskişehir- Beylikova kompleks cevherinden elde edilmiş florit-NTE ön konsantresinin XRF cihazı ile saptanan içeriği Çizelge 1'de sunulmuştur. Ön konsante cevher toplam % 8,55 nadir toprak oksit (TNTO) içermektedir. Cevhere uygulanacak özütleme deneyleri öncesi, kavurma sıcaklığının belirlenmesi için önce DTA-TG analizi yapılmıştır. Yapılan DTA analizi Şekil 1'de sunulmuştur.

Yapılan DTA analizi sonucunda 414°C sıcaklığında endotermik bir tepkime gerçekleştiği

Çizelge 1- Eskişehir - Beylikova bölgesinden elde edilmiş Florit-NTE içeren ön konsantresinin kimyasal bileşimi.

Oksit	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	ThO ₂	U ₃ O ₈
Bileşim(%)	4,52	2,92	0,75	0,26	0,09	0,01	0,38	0,03
Oksit	BaO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	Ateş Zaiyatı
Bileşim (%)	5,81	9,84	31,8	14,2	6,6	1,66	1,08	12,6



Şekil 1- Eskişehir - Beylikova bölgesinden elde edilmiş Florit-NTE içeren ön konsantrenin DTA-TG analizi.

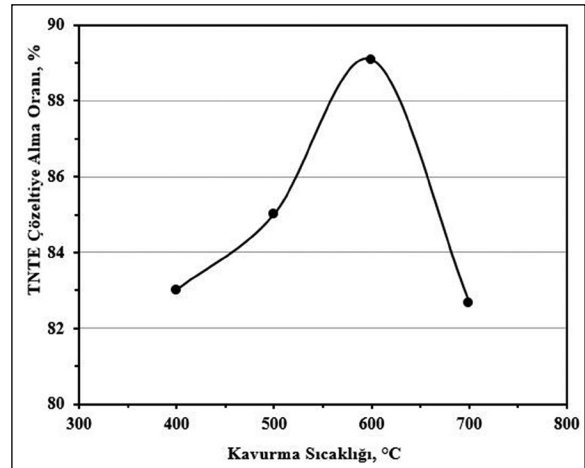
gözlenmiştir. Bu tepkime daha sonra yapılan X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) analizleri ile karşılaştırılmış ve kavurma işlemine 400 °C'den başlanması gerektiği belirlenmiştir. TG analizinde elde edilen ağırlık azalma verileri; 210 - 330°C aralığında %1,3 ve 365 – 470°C aralığında %2 olarak saptanmıştır.

3.2. Kavurma ve Özütleme Optimizasyonu

Cevher numuneleri sırasıyla 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında 1'er saat kavrulmuş, daha sonra HCl ile özütleştir. Eşitlik 3 ile elde edilen sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur.

Şekil 2'de de görüldüğü gibi, çözeltiliye alma oranı 400-600 °C sıcaklıkları arasında yükselmekte, sıcaklık daha da artırıldığında oran düşmektedir. Toplam nadir toprak elementi (T-NTE) çözeltiliye alma oranı 600 °C sıcaklıkta yapılan kavurma işleminde maksimum değer olan %89'a yükselmiştir. Kavurma sıcaklığı olarak 600 °C belirlendikten sonra bu sıcaklıkta aynı özütleme parametreleri ile kavurma süresinin çözeltiliye alma oranına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur.

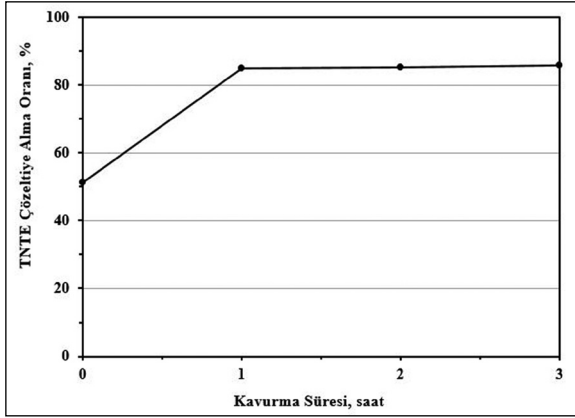
Kavurma süresinin NTE'lerin çözeltiliye alınmasındaki etkisi incelenirken, kavurma süresi ekseninde hiç kavurma yapılmamış 0 noktası ile 1



Şekil 2- Farklı sıcaklıklarda yapılan kavurmanın çözeltiliye alma oranına etkisi (1 saat kavurma süresi, 5 Molar HCl, 1/3 katı/sıvı oranı, 1 saat özütleme süresi).

saatlik kavurma arasında çözeltiliye alma miktarında artış gözlenirken, 1 saatten sonra devam eden kavurma işlemi neticesinde çözeltiliye alma oranı sabit kaldığı görülmüştür. Uygulanan işlemde ağırlık kaybı ortalama % 6 olarak hesaplanmıştır.

NTE'nin çözeltiliye alınması için doğrudan özütleme ve kavurma sonrası özütleme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde önceki adımlarda belirlenen en uygun

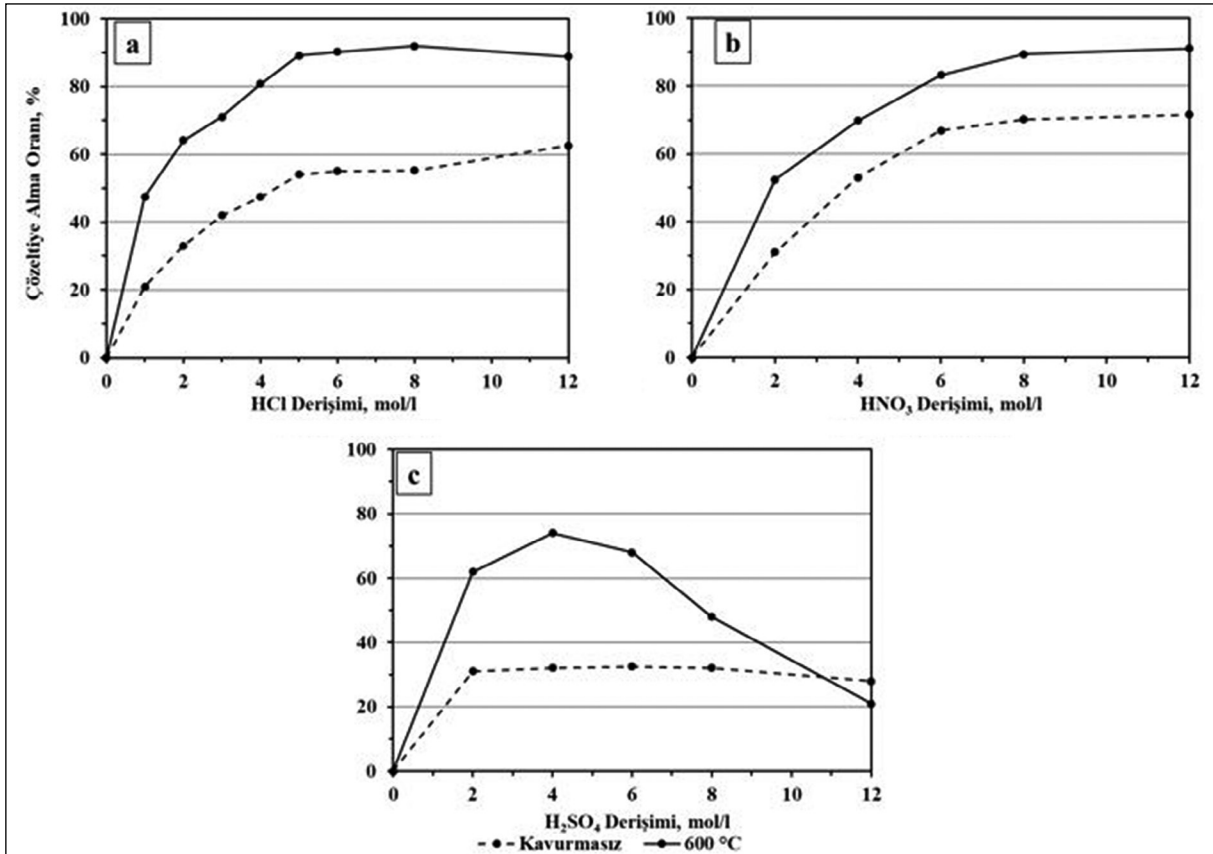


Şekil 3- Kavurma süresinin NTE çözünmesine etkisi (600 °C kavurma sıcaklığı, 5 M HCl, 1/3 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığı).

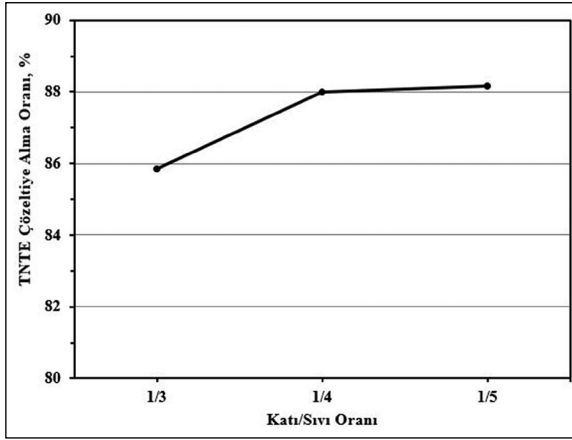
kavurma parametreleri kullanılmıştır. Üç farklı asit ile yapılan özütleme sonucu elde edilen çözeltiye alma oranları Şekil 4'te sunulmuştur.

HCl ile yapılan özütleme deneylerinde (Şekil 4a) kavurma yapılmayan ve yapılan numuneler

arasındaki çözeltiye alma oranında %40 miktarında bir fark gözlenmektedir. Kavurma yapılan özütleme deneylerinde 5 mol/l değerinden sonra çözeltiye alma oranında bir farklılık gözlenmemiştir. HNO₃ ile yapılan deneylerde (Şekil 4b) kavurma yapılan ve yapılmayan numuneler arasındaki fark daha düşüktür. Kavurma yapılan HNO₃ özütlemesinde elde edilen çözeltiye alma oranı, 8 mol/l kullanıldığında dahi HCl özütlemesi ile aynı seviyede değildir. H₂SO₄ ile yapılan özütleme deneylerinde (Şekil 4c) çözeltiye alma oranı 4 mol/l derişiminden sonra keskin bir düşüş göstermiştir. Bunun sebebi konsantrenin içerdiği yüksek kalsiyum (Ca) oranıdır. Ca oranının bir sonucu olarak sülfürik asit özütlemesinde kalsiyum sülfat (jips) oluşmaktadır. Sonuç olarak en uygun parametre olarak belirlenen 5 M HCl derişimi özütleme sırasında, asit ve konsantre arasındaki hidrodinamik etkileşimleri negatif yönde etkilemektedir. Bunun bir sonucu olarak NTE çözünmesinde keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu üç asit arasındaki farklılara bakıldığında ise HCl ile daha düşük derişimde daha yüksek çözeltiye alma



Şekil 4- Kavrulmamış (kesik çizgi) ve kavrulmuş numunelerin a) HCl, b) HNO₃, c) H₂SO₄ asitleriyle özütlenmesi.

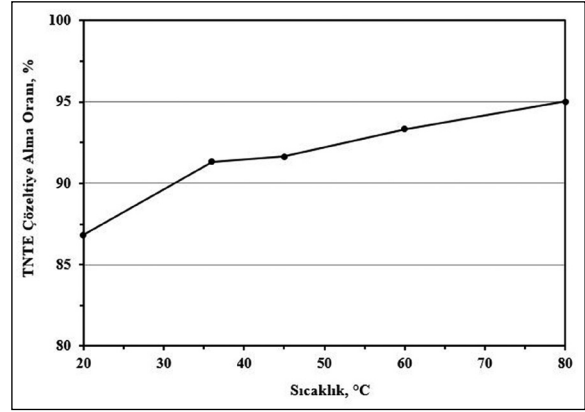


Şekil 5- 600 °C sıcaklıkta 1 saat kavrulmuş ve 5 M HCl asit ile oda sıcaklığında bir saat özütleme işlemi için katı/sıvı oranının çözeltiye alma oranına etkisi.

oranı belirlenmiştir. 5 M HCl ile katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği parametreler test edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 5'te sunulmuştur.

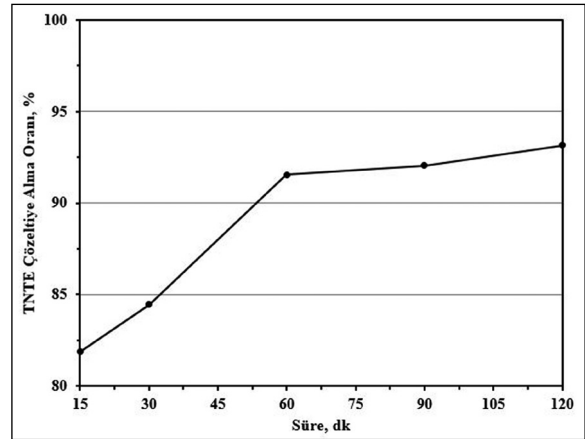
Katı/sıvı oranının etkisi incelendiğinde, 1/4 oranından sonra yalnızca % 0,2 değerinde bir yükseltme gözlenmiştir. Bu sebeple 1/4 katı/sıvı oranı sonraki aşamalar için kullanılmıştır. Daha sonra çözeltiye alma oranına özütleme sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur.

Özütleme sıcaklığı oda sıcaklığından 35 °C'ye çıkıldığında çözeltiye alma oranında % 6'lık bir artış göstermiştir. Devamında özütleme sıcaklığı artırıldıkça çözeltiye alma oranında daha düşük artışlar gözlenmiştir. 80 °C sıcaklıkta yapılan özütlemede elde edilen çözeltiye alma oranları artmış olsa da özütleme işleminin yüksek sıcaklıklarda sürdürülmesi için gerekli ısıtma maliyetleri göz



Şekil 6- 600 °C sıcaklıkta 1 saat kavrulmuş ve 5 M HCl asit ve 1/4 katı/sıvı oranı ile çeşitli sıcaklıklarda bir saat özütleme işlemi için özütleme sıcaklığının çözeltiye alma oranına etkisi.

önünde bulundurulduğunda dezavantajlı olduğu değerlendirilmiştir. Bu sebeple optimum özütleme sıcaklığının 35 °C olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7- Belirlenen optimum parametrelerde (600 °C sıcaklıkta 1 saat kavurma, 5 M HCl, 1/4 katı/sıvı oranı, 35 °C özütleme sıcaklığı) özütleme süresinin ön konsantreden NTE'leri çözeltiye alma oranına etkisi.

Çizelge 2- Ön konsantre, kavrulmuş numune ve özütleme sonrasındaki atık malzemenin XRF analizleri.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	ThO ₂	U ₃ O ₈
Konsantre (%)	4,52	2,92	0,75	0,26	0,09	0,01	0,38	0,03
Kavurulmuş (%)	4,82	3,18	0,80	0,26	0,10	0,02	0,40	0,03
Atık (%)	0,78	0,44	0,05	<0,01	0,04	0,02	0,14	0,01
Katı	BaO	Fe₂O₃	CaF₂	SiO₂	Al₂O₃	MnO	MgO	Ateş Zaiyatı
Konsantre(%)	5,80	9,80	31,80	14,20	6,60	1,70	1,10	12,60
Kavurulmuş(%)	5,90	10,50	32,60	15,50	7,30	1,80	1,20	7,70
Atık(%)	6,10	10,60	44,00	18,30	4,20	0,60	1,20	5,30

Belirlenen optimum parametrelerde özütleme süresinin etkisinin incelenmesi için 15-120 dakika arasında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen çözeltiye alma oranları Şekil 7'de sunulmuştur.

Özütleme süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında çözeltiye alma oranında % 10'luk bir artış gözlenirken, 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarıldığında çözeltiye alma oranında ilave %2'lik bir artış kaydedilmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda 60 dakika özütleme süresinin NTE'leri çözeltiye alma oranı için yeterli olduğu saptanmıştır. Ön konsantre, kavrulmuş numune ve özütleme sonrasındaki atık malzemenin XRF analizi ile elde edilen derişimleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

Optimum koşullar olan 600 °C sıcaklıkta 1 saat kavurma ve 5 M HCl ile 1/4 katı/sıvı oranında 35 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca üç tekrarlı olacak şekilde özütleme yapılmıştır. Bu tekrarlı özütlemeler sırasında farklı stok hacimleri elde edilmiştir. Stok hacimlerine göre değişen derişimler ICP-OES cihazı ile saptanmıştır. Bu değerlerin ortalaması alınmış ve standart sapması hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3- Optimum koşullarda kavurma ve özütleme sonucu elde edilen çözeltinin ICP-OES ile saptanan içeriği.

Element	Ortalama Derişim (g/l)	Standart Sapma (g/l)
TNTE	22,00	0,68
Al	5,30	0,46
Ba	0,67	0,10
Ca	5,09	0,35
Fe	10,58	1,60
Mn	3,91	0,09
Si	0,16	0,01
Th	0,63	0,01

3.3. Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları

Yukarıda bahsedilen ön konsantreden optimum koşullarda kavurma ve özütleme sonucu elde edilen çözeltiden NTO üretimi için öncelikle tüm NTE'ler çökene kadar oksalik asit eklenmiştir. NTE oksalatların çökme oranı, safsızlıkların çökme oranından çok daha yüksektir. Bunun sebebi, metal-oksalat tuzları

arasındaki çözünürlük çarpımı değerindeki farklılıktır (Gupta ve Krishnamurthy, 1992). Dolayısıyla, oluşan NTE oksalatların sudaki çözünürlüğü, diğer elementlerin oksalatlarından çok daha düşüktür. Bu sebeple çözeltinin pH değeri 0 iken, %30 oksalik asit katkısı ile yapılan çöktürmeden elde edilen oksalat ürün tamamen oksitleninceye kadar kalsine edilmiş ve XRF analizi yapılmıştır. XRF analizinin sonuçlar Çizelge 4'te sunulmuştur.

Çizelge 4- Ön konsantreden belirlenen optimum koşullarda kavurma ve özütleme ile elde edilmiş çözeltiden pH değeri 0 iken, %30 oksalik asit katkısı ile doğrudan çöktürme yapıldığında elde edilen nihai NTO konsantresinin XRF analizi.

Element	İçerik(%)
TNTO	96,20
CeO ₂	53,04
La ₂ O ₃	28,9
Nd ₂ O ₃	9,02
Pr ₆ O ₁₁	3,69
Sm ₂ O ₃	0,52
Y ₂ O ₃	0,53
Al ₂ O ₃	0,15
CaO	0,79
Fe ₂ O ₃	0,40
MnO	0,06
SiO ₂	0,24
ThO ₂	1,85
Minör Oksitler	0,80

Çözelti içeriğinde yüksek derişime sahip olan Fe, Ca, Al, Th ve Mn elementlerinin oksalat iyonları ile oluşturduğu bileşiklerin çözünürlük çarpımı değerleri bir miktar da olsa çökmeye sebep olmaktadır. Bu elementlerden Fe ve Th uzaklaştırılması yapılabildiğinde elde edilen katının NTO içeriği yükselecektir. Fe ve Th uzaklaştırılması esnasında Erdem vd. (2020) tarafından belirlenen en uygun parametreler uygulanmıştır. Fe için, -0,58 pH değerinde, kerosen içerisinde çözündürülmüş hacimce %20 Adogen 464, 1/1 organik/sulu faz oranı, Th için ise, kerosen içerisinde çözündürülmüş %30 D2EHPA ile 1/3 organik/sulu faz oranı kullanılmıştır. Bu işlemlerin uygulandığı, Fe ve Th uzaklaştırılmış çözeltinin içeriği Çizelge 5'te sunulmuştur.

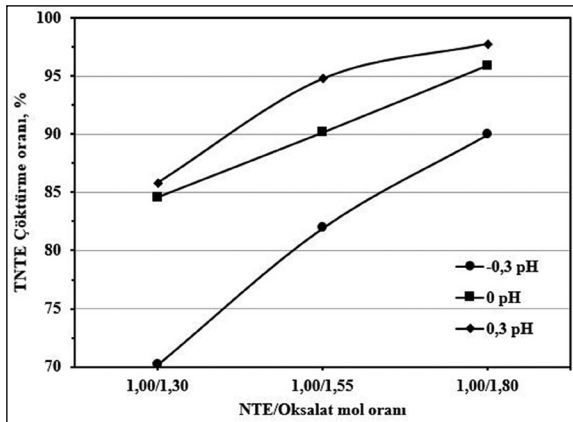
Çizelge 5- Çizelge 4’de bahsedilen nihai konsantreden Erdem vd. (2020) tarafından belirtilen parametreler kullanılarak Th ve Fe uzaklaştırılmış çözeltinin içeriği.

Element	Ortalama Derişim (g/l)
TNTE	22,50
Al	4,91
Ba	0,74
Ca	4,38
Fe	<0.001
Mn	4,24
Si	0,14
Th	0,01

3.4. Çöktürme Çalışmaları

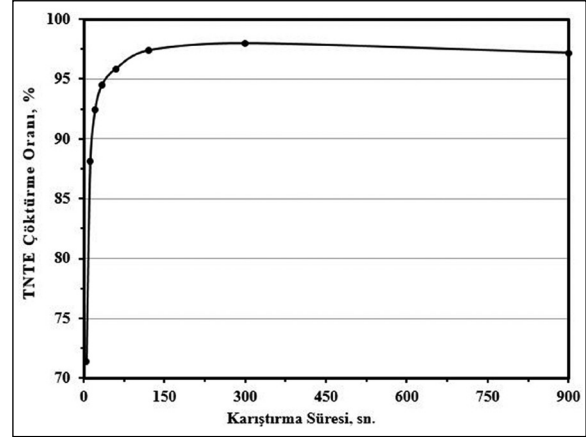
Özütleme çözeltisinden doğrudan yapılan oksalat çöktürmesi sonrası majör safsızlığın Th, daha sonra Ca ve Fe olduğu saptanmıştır. Bu elementlerden Fe ve Th uzaklaştırılması değerli yan ürünlerin kazanımını ve elde edilecek NTO konsantresinin daha yüksek saflıkta olmasını sağlamaktadır. Bu sebeple Fe ve Th elementlerinden arındırılmış çözeltiden oksalik asit çöktürmesi çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan farklı başlangıç pH değerleri ve farklı oksalik asit katkı oranlarının etkisi Şekil 8’de sunulmuştur.

Elde edilen veriler, kullanılan oksalik asit mol oranlarının her pH değerinde çökme sağladığını göstermektedir. 30 dakika karıştırma süresinin sabit tutulduğu bu parametrelerde, -0,3 pH ve 0 pH değerlerinde, oksalik asit mol oranı arttıkça T-NTE çökme oranında da hızlı bir artış olduğunu göstermektedir. 0,3 pH değerinde ise, 1,00/1,55 ile



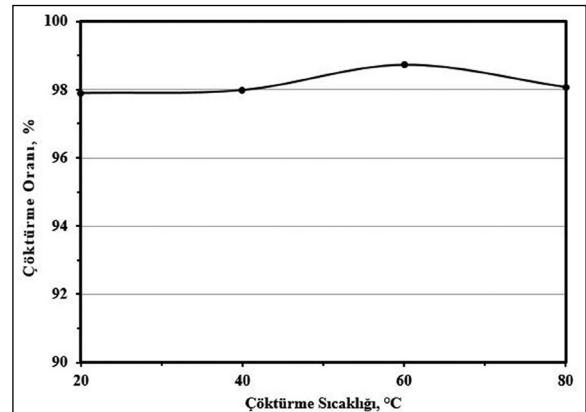
Şekil 8- Nihai NTO konsantresinde farklı pH değerlerinde NTE/oksalat mol oranının NTE çökme oranına etkisi (30 dakika karıştırma süresi, 20 °C çöktürme sıcaklığı).

1,00/1,80 NTE/oksalat mol oranları arasında çökme oranı artış hızı azalmıştır. En yüksek çökme oranının sağlandığı 0,3 pH değerinde 1,00/1,80 NTE/oksalat mol oranı katkısı yapıldığında süre parametresinin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 9’da sunulmuştur.



Şekil 9- Elde edilmiş çözeletinin karıştırma süresinin NTE çökme oranına etkisi (1,00/1,80 NTE/oksalat mol oranı, 20 °C çöktürme sıcaklığı).

Karıştırma süresinin etkisi incelendiğinde 120 saniyeye kadar bir artış gözlenmektedir. 120-300 saniye aralığında NTE çökme oranında %2 değerinde bir artış olmakta fakat daha sonraki sürelerde çökme oranı daha fazla artmamaktadır. Bu sebeple 300 saniye karıştırma süresi çöktürme için en uygun süre olarak belirlenmiştir. Daha sonra çöktürmede sıcaklığın etkisinin incelenmesi için parametreler denenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 10’da sunulmuştur.



Şekil 10- Çöktürme sıcaklığının NTE çökme oranına etkisi (1,00/1,80 NTE/oksalat mol oranı, 300 saniye karıştırma süresi).

Çöktürme sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 20 - 40 °C arası bir değişim gözlenmemiştir. 40-60 °C arasında ise, %1'den daha düşük bir artış gözlenmiştir. Daha sonra çöktürme oranında düşüş gözlenmiştir. Sıcaklık değişimi ile NTE çökme oranında kayda değer bir değişim olmaması sebebiyle çöktürme işleminin oda sıcaklığında yapılmasının en uygun parametre olduğu belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak yapılan çöktürme işleminde elde edilen nadir toprak oksalatları kalsine edilerek nadir toprak oksitleri elde edilmiştir. Elde edilen NTO, XRF cihazı ile analiz edilmiş ve sonuçları Çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6- Solvent ekstraksiyon sonrası çöktürme ile elde edilen NTO katısının XRF analizi.

NTO	İçerik (%)
TNTO	99,65
CeO ₂	53,91
La ₂ O ₃	29,09
Nd ₂ O ₃	11,59
Pr ₆ O ₁₁	4,31
Sm ₂ O ₃	0,44
Y ₂ O ₃	0,31
Minör Oksitler	0,35

4. Tartışma

Eskişehir-Beylikova kompleks cevherleşmesinden MTA Cevher zenginleştirme laboratuvarında elde edilen ön konsantr üzerinde yapılan DTA analizleri sonucu 400 °C sıcaklığında gerçekleşen tepkime esas alınmış ve kavurma sıcaklıkları olarak 400-700 °C sıcaklıklarında çalışılmış ve kavurmanın ardından 5 M HCl ile 1/3 katı/sıvı oranında 1 saat özütleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar uyarınca 600 °C sıcaklığında en yüksek çözeltiye alma oranı tespit edilmiştir. 600 °C sıcaklığında yapılan kavurma süresi deneylerinde ise 1 saat kavurma süresinde yeterli çözeltiye alma oranına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Belirlenen kavurma sıcaklıklarında HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ile yapılan deneylerde çözeltiye alma oranının artırılması için kavurmanın gerekli olduğu saptanmıştır. Diğer asitlere kıyasla HCl ile yapılan çalışmalarda daha düşük derişimlerde daha yüksek çözeltiye alma oranına ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu aşamada H₂SO₄ ile yapılan çalışmalarda derişimin artması ile ortamda bulunan serbest sülfat iyonları Ca⁺² iyonları ile birleşerek jips oluşturmakta ve

bu da ortamdaki NTE'lerin yetersiz bir şekilde çözünmesine sebep olmaktadır. HNO₃ ile yapılacak çözeltiye almalarda ise maliyet ve yüksek derişimler dezavantajlı bir durum ortaya çıkarmaktadır. HCl derişimi olarak 5 M tercih edilmiş ve bu sabit parametre ile yapılan deneylerde en etkili parametrenin sıcaklık olduğu saptanmıştır. Yapılan çözeltiye alma deneyleri sonrasında en uygun parametreler olarak 5 M HCl, 1/4 katı/sıvı oranı ve 35 °C özütleme sıcaklığı belirlenmiştir. Çözeltiye alma oranı tüm NTE için %91,55 olarak hesaplanmıştır. Yapılan seri deneyler sonucunda çözelti, 22 g/l NTE içerirken 10 g/l Fe⁺ⁿ ve 0,63 g/l Th⁺⁴ içermektedir. Çözülden doğrudan oksalat çöktürmesi ve kalsinasyon yapıldığında, çözelti içerisindeki safsızlıklardan yalnızca Th, Ca ve Fe elementlerinin son üründe büyük safsızlıklara sebep olduğu saptanmıştır. Bu safsızlıklardan Th ve Fe, ürün satışında sorun çıkarabileceği ve son ürün fiyatına etki edebileceğinden çözülden uzaklaştırılmıştır.

Kursunoğlu vd. (2021), aynı yöreden elde ettikleri, bastnazit içeren cevher üzerinde sülfürik asit ile kavurma tekniğini kullanmışlardır. Daha sonra elde edilen katıyı su ile çözeltiye alarak doğrudan oksalik asit ile çöktürme yapmış ve nadir toprak oksalatları elde etmişlerdir. Bu oksalatların kalsinasyonu sonucu elde edilen Nadir toprak oksit (NTO) ürününün içerisinde %6 Th (toryum) bulunmaktadır. %6 Th içeriğinin işletme, atık değerlendirme gibi konularda sorun olacağı ve insan sağlığı için çok tehlikeli olduğu bilinmektedir (Judge ve Azimi, 2020).

Th ve Fe uzaklaştırılması için önceki çalışmalarda kullanılan optimum parametreler uygulanarak temizlenmiş bir çözelti elde edilmiştir (Erdem vd., 2020). Temizlenmiş çözülden çöktürme parametreleri test edilmiştir. Uygun NTE/oksalat mol oranı belirlendikten sonra çöktürmenin çok kısa sürelerde gerçekleştiği saptanmıştır. Belirlenen en uygun parametreler ile çöktürme yapıldığında ise NTE dışı oksitlerin son ürün içerisinde yalnızca %0,35 miktarında bulunduğu belirlenmiştir.

Yörede bilinenin aksine kompleks cevherleşmede bastnazit yanısıra parisit tespit edilmiş olması nedeniyle (Yeşilören Görmüş vd., 2021) sahayı temsil edecek şekilde parisit içeren kompleks cevherden NTO kazanımı laboratuvar ölçeğinde bu çalışmayla ortaya konmuştur.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada barit, florit ve NTE içeren Eskişehir-Beylikova kompleks cevherinden elde edilen florit konsantresinden NTO üretimi çalışılmıştır. Konsantre öncelikle kavrulmuş ve özütleme için en uygun kavurma sıcaklığı 600 °C olarak saptanmıştır. Bu sıcaklıkta üç farklı asit ile yapılan özütleme deneylerinde özütlemeye en uygun asidin HCl olduğu belirlenmiştir. En uygun HCl derişimi ise 5 mol/l olarak belirlenmiştir.

Bu aşamadan sonra 5 M HCl ile elde edilen optimum koşullar; 1/3 katı/sıvı oranı, 35 °C özütleme sıcaklığı ve 60 dakika özütleme süresidir. Bu parametreler ile T-NTE çözeltiye alma oranı %91,55 olarak saptanmıştır. Çözelti içerisindeki T-NTE derişimi ise 22 g/l olarak ölçülmüştür.

Bu aşamada doğrudan oksalat çöktürmesi ve kalsinasyon yapıldığında elde edilen NTO saflığı %96,20 olarak saptanmıştır. Bu aşamada en büyük safsızlığı ThO₂ oluşturmaktadır. ThO₂ ve diğer safsızlıkların azaltılması amacıyla solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Önceki çalışmalarda belirlenen optimum parametreler ile yapılan ekstraksiyon sonrası çöktürme parametreleri optimize edilmiştir. Bunun üzerine, çöktürme deneylerinin optimizasyonu yapılmıştır. Bu optimizasyon sonrası en uygun çöktürme parametreleri; 1,00/1,80 NTE/oksalat mol oranı, 300 saniye karıştırma süresi ve oda sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu parametreler ile elde edilen NTE oksalatlar kalsine edilmiş ve NTO konsantresi elde edilmiştir. Bu konsantrenin TNTO içeriği %99,65 olarak saptanmıştır.

Katkı Belirtme

Bu çalışma MTA Genel Müdürlüğünün 2020-35-16-01-8 kodlu “Eskişehir Beylikova Kompleks Cevherinin Teknolojik Olarak Değerlendirilmesi ve Üretim Sürecinin Geliştirilmesi” başlıklı bilimsel araştırmalar projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar, analizler konusunda yardımcı olan Zümrüt ALKAN ve Ayşe KOYUNCU'ya teşekkür etmektedirler.

Değinen Belgeler

Altaş, Y., Tel, H., İnan, S., Sert, Çetinkaya, B., Sengül, S., Özkan, B. 2018. An experimental design

approach for the separation of thorium from rare earth elements. Hydrometallurgy 178, 97–105.

- Cheisson, T., Schelter, E. J. 2019. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels. American Association for the Advancement of Science 363(6426), 489–493.
- Chi, R., Zhang, X., Zhu, G., Zhou, Z. A., Wu, Y., Wang, C., Yu, F. 2004. Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation. Minerals Engineering 17(9–10), 1037–1043.
- Choppin, G. R., Morgenstern, A. 2000. Thermodynamics of solvent extraction. Solvent Extraction and Ion Exchange 18(6), 1029–1049.
- El Afifi, E. M., Borai, E. H., Shahr El-Din, A. M. 2019. New approaches for efficient removal of some radionuclides and iron from rare earth liquor of monazite processing. International Journal of Environmental Science and Technology 16(12), 7735–7746.
- Erdem, A., Babuçuoğlu, Y., Güneş, H., Obuz, H. E., Özdemir, E., Kara, Ç., Diktepe, Ş., Akgül, M. B., Özen İlik, B., Akçay, H. 2021. Nadir Toprak Minerallerinin Fiziksel Ayrılması ve Flotasyonu. Derleme. International Journal of Pure and Applied Sciences 7(2), 321-345.
- Erdem, A., Güneş, H., Kara, Ç., Akçay, H., Gülmez, A., Alkan, Z. 2020. Production of high purity thorium oxide from complex ores leach liquor. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 164, 1–7.
- European Comission. 2020. Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. 1992. Extravtive Metallurgy of Rare Earths. International Materials Reviews 37(1), 197-248.
- Judge, W. D., Azimi, G. 2020. Recent progress in impurity removal during rare earth element processing: A review. Hydrometallurgy 196, 105435.
- Krishnamurthy, N., Gupta, C. K. 2015. Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press, United State of America.
- Kul, M., Topkaya, Y., Karakaya, I. 2008. Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. Hydrometallurgy 93(3–4), 129–135.
- Kursunoglu, S., Hussaini, S., Top, S., Ichlas, Z. T., Gokcen, H. S., Ozsarac, S., Kaya, M. 2021. Production of mixed rare earth oxide powder from a thorium

- containing complex Bastnasite ore. Powder Technology 379, 641–654.
- Lawrance, G. A. 2010. Introduction to Coordination Chemistry. John Wiley and Sons Ltd., United Kingdom.
- Obuz, H. E., Günes, H., Kara, A., Ugurluer, D., Babuccuoglu, Y., Alkan, M. 2018. Leaching Kinetics of Rare-Earth Elements from Complex Ores by Acidic Solutions. Extraction 2391–2398.
- Qi, D. 2018. Hydrometallurgy of Rare Earths : Extraction and Separation. Elsevier 1-797.
- Rydberg, J., Choppin, G. R., Musikas, C., Sekine, T. 2004. Solvent Extraction Equilibria. Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. CRC Press 121–217.
- Sadri, F., Rashchi, F., Amini, A. 2017. Hydrometallurgical digestion and leaching of Iranian monazite concentrate containing rare earth elements Th, Ce, La and Nd. International Journal of Mineral Processing 159, 7–15.
- Sprecher, B., Xiao, Y., Walton, A., Speight, J., Harris, R., Kleijn, R., Visser, G., Kramer, G. J. 2014. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. Environmental Science and Technology 48(7), 3951–3958.
- Swain, N., Mishra, S. 2019. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. International Journal of Cleaner Production 220, 884–898.
- Walawalkar, M., Nichol, C. K., Azimi, G. 2016. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. Hydrometallurgy 166, 195–204.
- Yeşilören Görmüş, N., Gürtekin, G., Erdem, A., Gülmez, A. 2021. Kızılcaören (Sivrihisar) bölgesi nadir toprak element (NTE) içeren minerallerin mineral serbestleşme analiz (MLA) yöntemi kullanılarak tayini. International Journal of Pure and Applied Sciences 7(2), 251-264.
- Zhao, L., Wang, L., Shuai, G., Long, Z., Cui, D., Huang, X. 2018. Thermal decomposition and oxidation of bastnaesite concentrate in inert and oxidative atmosphere. Journal of Rare Earths 36(7), 758–764.