



Orijinal Araştırma / Original Research

ISPARTA ÇANAKLI CEVHERİNDEN SÜLFÜRİK ASİT LIÇI İLE NTE EKSTRAKSİYONUNUN DENEYSEL TASARIMI

EXPERIMENTAL DESIGN OF REE EXTRACTION FROM ISPARTA ÇANAKLI ORE WITH SULPHURIC ACID LEACHING

İlgin Kurşun^{a,*}, Mert Terzi^{a,**}

^a "İstanbul Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE"

Geliş Tarihi / Received : 25 Nisan / April 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 17 Mayıs / May 2018

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Nadir toprak elementleri,
Liç,
Çanaklı,
Deneysel tasarım.

Bu çalışmada, Isparta Çanaklı yöresine ait nadir toprak elementleri (NTE) içeren ayrılmış piroklastik cevherden sülfürik asitli ortamda farklı liç koşullarında NTE çözünme verimleri incelenmiştir. Deneylerde 2ⁿ faktöriyel tasarımı ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılmış olup, liç işlemlerinde asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneylerde en iyi sonuçlar 5M H₂SO₄ konsantrasyonu, 5 saat liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve toplam NTE (TNTE), hafif NTE (HNTE), ağır NTE (ANTE), Ce, La ve Nd çözünme verimleri sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur. ANOVA analizi ile etken olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen teorik sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri için deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı (R²) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır.

ABSTRACT

Keywords:

Rare earth elements,
Leaching,
Çanaklı,
Experimental design.

In this study, rare earth element (REE) dissolution efficiencies from Isparta Çanaklı REE containing weathered pyroclastic ore at different leaching conditions in the sulfuric acid medium were investigated. In the experimental studies, 2ⁿ factorial design and Yates experimental layout technique were used. Acid concentration, leaching time and pulp temperature were chosen as the main variables. The best results were obtained under the conditions of 5M H₂SO₄, 5 hours leaching time and 100°C pulp temperature and the dissolution rates of total REE (TREE), light REE (LREE), heavy REE (HREE), Ce, La and Nd were obtained as 65.34%, 61.80%, 65.22% 66.09%, 66.86% and 68.38%, respectively. Models were created using Minitab software using effective parameters determined by ANOVA analysis, and correlation analyses were performed between experimental and theoretical results. The correlation coefficient (R²) between the experimental and theoretical results for the TREE, LREE, HREE, Ce, La and Nd dissolution efficiencies were calculated as 0.7933, 0.7721, 0.9323, 0.6700, 0.8312 and 0.8183, respectively.

* Sorumlu yazar: ilginkur@istanbul.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7348-6054>

** mert.terzi@istanbul.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-6727-4191>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.

GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE); atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lutesyum arasında yer alan 15 element ile birlikte atom numarası 21 olan skandiyum ve atom numarası 39 olan itriyumu içermektedir. Bu elementlerin tamamı, çok geniş bir yelpazede kullanım amaçlarına hizmet etmelerini sağlayan benzersiz katalitik, kimyasal, elektriksel, metalurjik, nükleer, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler. NTE'ler devamlı değişen teknolojik dünya için paha biçilmez konuma gelmişlerdir. Bu elementlerin "nadir" olmasının nedeni NTE'lerin genelde madencilik işlemleri ile çıkarılması ekonomik olmayan çok düşük oranlarda bulunması ve oluştukları bölgelerde zenginleştirilmeleridir (Etibank, 1996; YMGV, 1999; Castor ve Hedrick, 2006; Naumov, 2008; Romero ve McCord, 2012).

Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali olup, NTE içeren başlıca ticari mineraller; bastnasit, ksenotim ve monazittir. Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir. Bunlar dışında ikincil öneme sahip NTE kaynakları ise loparit [(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O₃] ve iyon-absorbsiyon killeridir (Etibank, 1996; Eti Maden, 2006; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Naumov, 2008). Mountain Pass, California ve Bayan Obo, Çin gibi yataklardaki bol bulunuşu nedeniyle, bastnazit Dünya'da nadir toprak elementlerinin yarısından fazlasını tedarik eden ve en bol bulunan NTE cevher mineralidir (Mariano, 1993). Bununla beraber günümüzde geliştirilmekte olan birçok NTE projesine esas rezerv, prosesleri hakkında kısıtlı bilgi bulunan mineralleri de içermektedir (Jordens vd., 2013). Bu nedenle bu gibi mineraller için kazanım proseslerinin geliştirilmesi NTE pazarında devrim yaratacak potansiyele sahiptir. Bu nedenle de dünya çapında birçok şirket bu alanda yatırım yapmaktadır (Chakhmouradian ve Wall, 2012). Proses özellikleri konusunda kısıtlı sayıda çalışma bulunan ve epidot mineral grubunda yer alan bir nadir toprak silikat minerali olan allanit, Kanada'daki Thor Lake rezervinde tüm rezervdeki cevher minerallerinin %12,3'ünü temsil etmesiyle rezervdeki değerli nadir toprak minerallerinden biri konumundadır (Jordens vd., 2014).

Ayrılmış piroklastik tüfler içerisindeki Isparta Çanaklı NTE rezervinde de allanit, çevkinit ve sfen ile birlikte NTE kaynağı mineraller arasında bulunmaktadır (AMR, 2011).

NTE'ler; bir rezerv için genelde işlenmesi kolay, bir veya iki mineralde bulunan baz ve değerli metallerden farklı olarak işlenmesi zor birçok farklı mineralin bünyesinde bulunmaktadırlar. NTE'lerin endüstriyel olarak işlenmesinde genellikle liç yöntemleri ile birlikte flotasyon, gravite, manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemlerinin bir kombinasyonu kullanılmaktadır (Eti Maden, 2006; Romero ve McCord, 2012; Reza vd., 2014).

Nadir toprak cevherlerinin kimyasal çözündürme ile kazanılması, cevherde bulunan nadir toprak minerallerinin bir ön işlem ile ayrıştırılmasını ve nadir toprak elementlerinin bu ayrılan minerallerden eşzamanlı olarak veya takip eden proseslerle kimyasal çözündürme kademelerini içermektedir. Nadir toprak ekstraksiyon işleminde, mineralleri ayrıştırmak ve nadir toprak elementlerini çözeltili almak için bir veya daha fazla reaktif kullanılmaktadır. Sık kullanılan asitler sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asittir (HNO₃). HCl, HNO₃ ve H₂SO₄, gadolinit, ödyalit ve allanit gibi silikat cevheri minerallerinden NTE liçinde sıklıkla kullanılır (Zhang vd., 2016). NTE'leri bastnazit konsantrasyonundan kazanmak için kullanılan konsantrasyonel yöntem H₂SO₄ ile kavurma ve NaOH muamelesidir. H₂SO₄ ile kavurma yöntemiyle ayrıştırılan bastnazit, ardından HCl liçine tabi tutulmaktadır. NTE elde edilen nadir toprak klorürleri liç sıvısından okzalik asit kullanılarak çöktürülerek geri kazanılır (Kul vd., 2008). Monazitten lantanidlerin kazanılması için uygulanan metotlar arasında 155-200°C'de H₂SO₄ liçi yer almaktadır (Abdel-Rehim, 2002). Skandiyum elementi, Sc içeren cevherin 250-300°C'de konsantrasyon sülfürik asit içinde kalsinasyonu ve daha sonra su liçi ile elde edilebilmektedir (Wang vd., 2011). NTE'lerinin biyoliçi konusunda da çeşitli çalışmalar mevcuttur (Amin vd., 2014; Hewedy vd., 2013). Başlıca NTE minerallerinin H₂SO₄ ile çözündürülmesi konusunda yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar ve elde edilen çözünme verimleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Başlıca NTE minerallerinin H₂SO₄ ile çözündürülme şartları

Mineral	Ön İşlem	Kons.	Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	Çözünme Verimi (%)	Referans
Bastnazit	Oks. Kavurma	1,5 mol/L	70	1	93	Feng vd., 2013
Monazit	Yok	17,7 mol/L	230	6	82,95	Anufrieva vd., 2014
Ksenotim	Yok	98%	250-300	1-2	80-90	Vijayalakshmi vd., 2001

Cevherlerde ve minerallerdeki nadir toprak elementlerinin yüksek verim ve düşük kimyasal tüketimi ile liç işlemine tabi tutulabilmesi için ise bilimsel bir yaklaşım ve teorik bir temelde liç koşullarının optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir (Jun vd., 2010).

Kontrol edilmesi gereken birçok değişken parametrenin bulunduğu deneysel işlemler için matematiksel modeller gereklidir. İstatistiksel deney tasarımı, bir defada bir değişkeni inceleyen klasik yöntemlere göre avantajlara sahiptir. Cevher hazırlama disiplinde deneysel tasarım amacıyla uygulanan 2ⁿ faktöriyel tasarım (Özbayoğlu ve Atalay, 2000; Naik vd., 2004; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akcil, 2014; Vapur vd., 2017), Taguchi yöntemi (Demir ve Dönmez, 2008; Shojai vd., 2012; Düzyol, 2016; Aras ve Ağaçayak, 2017; Bayca ve Kısık, 2017; Düzyol, 2018) ve merkezi kompozit tasarım (Obeng vd., 2005; Aslan, 2008; Simate vd., 2009) gibi farklı modeller bulunmaktadır. Faktöriyel deney tasarımı birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deneyin uygulanma şeklidir. Özellikle, değişkenlerin etkilerini ve aralarındaki etkileşimini belirlemek için çeşitli faktörlerin araştırılması gerektiği durumlarda kullanılırlar. Faktöriyel tasarım aynı zamanda daha önceki deneylerde elde edilen bulguların yeni deney serilerinin tasarımında da kullanılabilmesine olanak sağlar (Özensoy, 1982; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akçil, 2014).

Bu çalışmada Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE içeriğinin herhangi bir ön zenginleştirme işlemi uygulanmadan kimyasal çözündürme yöntemi ile kazanımının deneysel tasarım yöntemi ile optimizasyonunun yapılması ve farklı liç koşullarının NTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

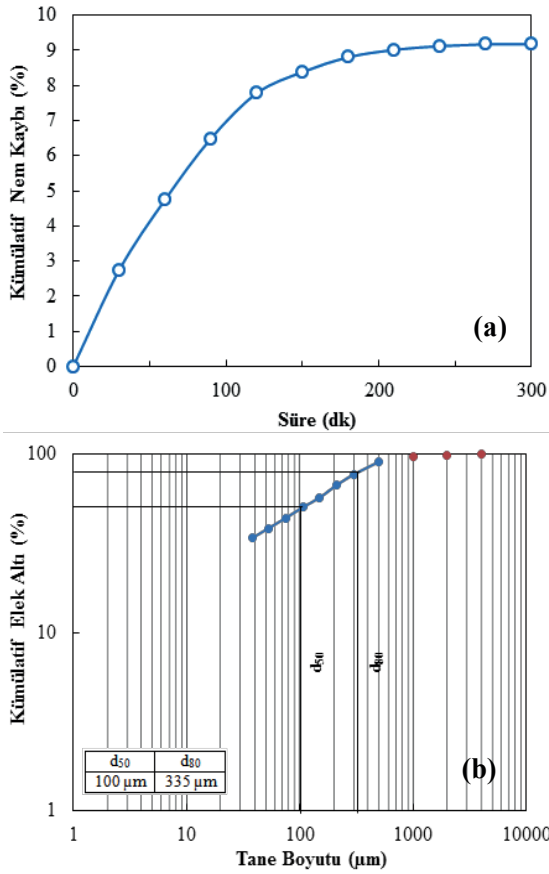
1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan NTE içeren ayrışmış piroklastik cevher numuneleri Isparta ili sınırları içinde yer alan Çanaklı bölgesindeki AMR Mineral Metal Madencilik A.Ş.'ye ait pilot tesisin üretim aynasından temsili olarak alınmıştır. Sahadan alınan numuneler plastik variller içerisinde korunaklı olarak deneysel çalışmaların yapılacağı laboratuvarlara nakledilmiştir.

Deneylere esas olan numunenin nem içeriğini ve tane boyut dağılımını saptamak amacıyla Memmert marka ULM500 model etüvde 105°C'de nem analizi ve yaş eleme yöntemiyle tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Numuneye ait nem analizi grafiği ve tane boyut dağılımı grafiği Şekil 1'de verilmiştir. Numune orijinal nem içeriğini kaybetmeden gerçekleştirilen nem analizi sonucunda, numunenin toplam %9,17 nem içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan da 105°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 180 dk'lık bir kurutma süresi sonunda numunenin nem kaybı eğrisinin platoya ulaştığı belirlenmiştir. Liç işlemleri için numune öğütmede nem analizleri sonucunda elde edilen veriler esas alınmıştır. Tane boyut dağılımı analizi sonucunda ise numunenin d₅₀ boyutunun 100 µm ve d₈₀ boyutunun 335 µm olduğu belirlenmiştir.

Numunenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer marka ICP-ES ve ICP-MS (emisyon ve kütle spektrometrisi) analiz cihazları ile kimyasal analiz yapılmıştır. Numunenin ICP-ES ve ICP-MS yöntemleri ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Numunenin komple kimyasal analizi sonucunda tüvenan numunenin 754,23 ppm HNTE



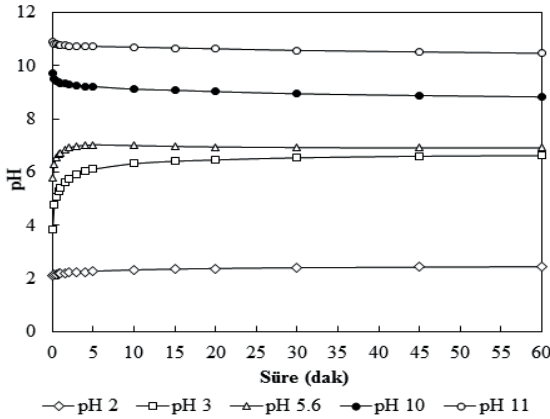
Şekil 1. Numunenin nem (a) ve tane boyut dağılımı (b) grafikleri

Çizelge 2. Numunenin kimyasal analiz sonuçları

Element (%)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)
SiO ₂ 57,09	C (%) 0,31	Hf 14,40	Ce 372,60	Yb 3,40	Au 1,70			
Al ₂ O ₃ 18,57	S (%) <0,02	Nb 51,90	Pr 35,09	Lu 0,54	Hg <0,01			
Fe ₂ O ₃ 6,61	K.K. (%) 5,30	Rb 146,80	Nd 118,90	Mo 4,20	Tl 0,50			
MgO 0,98	Top. (%) 99,06	Sn 3,00	Sm 16,21	Cu 21,40	Se <0,50			
CaO 1,70	Ni 53,00	Sr 3202,2	Eu 4,13	Pb 45,00	W 4,20			
Na ₂ O 2,92	Sc 8,00	Ta 3,00	Gd 11,89	Zn 90,00	Zr 668,60			
K ₂ O 4,60	Ba 2744,0	Th 40,80	Tb 1,34	As 10,70				
TiO ₂ 0,82	Be 4,00	U 10,50	Dy 6,85	Cd 0,60				
P ₂ O ₅ 0,25	Co 20,20	V 144,00	Ho 1,28	Sb 0,50				
MnO 0,19	Cs 4,80	Y 36,00	Er 3,47	Bi 0,50				
Cr ₂ O ₃ 0,018	Ga 24,10	La 207,30	Tm 0,51	Ag <0,10				

ve 65,28 ppm ANTE olmak üzere 819,51 ppm toplam NTE içerdiği belirlenmiştir. Numunedeki bulunan minerallerin numune içerisindeki oransal dağılımlarını ve NTE taşıyan fazların faz boyut dağılımlarını belirlemek amacı amacıyla Kanada, Ontario'da bulunan ActLabs laboratuvarlarında QEMSCAN/MLA yöntemleri ile modal analiz ve tane serbestleşme analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler FEI marka MLA 650F cihazı ile parlak kesitler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yöntemde mineraller ve diğer özellikler; atom numarasına göre kontrast görüntüleme ve Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) kullanan bir görüntü analizi kombinasyonu ile Bruker 5010 SDD dedektörleri kullanılarak otomatik SEM sistemleri üzerinde doğrudan ölçülmüştür. Analizler sonucunda %2,02 oranı ile allanit, toplam %0,67 oranıyla iki farklı Ca-NTE silikat/çevkinit minerali ve %0,04 oranı ile brannerit numunede NTE taşıyan mineraller olarak belirlenmiştir. NTE minerallerinin hâlihazırda yeterli düzeyde serbestlik derecelerine sahip oldukları görülmüştür.

Farklı derecelerde asitlik/alkalilik derecelerine sahip ortamlarda numuneden ortama iyon geçiş derecesinin, buna bağlı olarak da numunede tampon pH özelliği varlığının incelenmesi amacıyla zamana bağlı pH profili deneyleri yapılmıştır. Numunenin pH profilinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler numunenin kendi doğal pH'sı olan 5,6 ve sonrasında pH 2,08, 3,15, 9,97 ve 11'de yapılmıştır. Numunenin zamana bağlı pH ölçüm sonuçları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Numuneye ait pH profil eğrileri

Elde edilen pH profilleri incelendiğinde 3,15, 5,6, 9,97 ve 11'de numunenin pH değerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Deneylerde incelenen en yüksek asidik pH değeri olan pH 2,08'de ise zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüksek asidik ortamda numuneden çözünerek çözeltiye geçen anyonların kısıtlı miktarda olması ile açıklanabilmektedir.

1.2. Yöntem

Liç deneylerinde çözücü kimyasal olarak, numunede NTE taşıyıcı mineraller olduğu belirlenen allanit ve çevkinit gibi NTE silikat-titanyum minerallerini çözündürme işlemlerinde kullanılabilirliği ilgili literatürde (Kalinkin vd., 2004; Kalinkin, 2007; Jun vd., 2010; Zhang vd., 2016) ortaya konulmuş olan H_2SO_4 kullanılmıştır. Bu kapsamda deneylerde kullanılacak belirli konsantrasyonlardaki asit çözeltilerinin hazırlanmasında ise %98 derişimde H_2SO_4 (Tekkim, Türkiye) kullanılmıştır. Deneyler Daihan Scientific marka ve MSH-20A model ısı-

tıcılı manyetik karıştırıcı, 500 mL cam balon ve cam spiral soğutucudan oluşan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Liç işlemi sonrasında ise çözeltiler 4 μm açıklığa sahip filtre kâğıtları (Whatman, ABD) ile filtre edilmiştir. Tüm deneylerde liç keki %1'lik asit çözeltisi ile 2 defa yıkanmıştır. Katı sıvı ayırımı sonrasında liç keki kurutulmuş ve analize hazır hale getirilerek kimyasal analize gönderilmiştir. Liç ürünlerinin NTE içerikleri ICP-MS yöntemi ile belirlenmiştir. Liç verimleri ise Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (L.V.: Liç Verimi, B: Besleme, K: Kalıntı).

$$\%L.V. = \frac{B_{(TNTE)} - K_{(TNTE)}}{B_{(TNTE)}} \times 100 \quad (1)$$

Direkt liç deneylerinin ilk aşamasında, tane boyutu çelik bilyalı değirmende kapalı devre öğütme ile temin edilen -500 μm , -106 μm ve -38 μm olmak üzere farklı tane boyutundaki numuneler kullanılmış, tane boyutunun Toplam NTE (TNTE) çözünme verimine üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Direkt liç deney şartları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Tane boyutunun etkilerinin incelendiği deney şartları

Parametre	Değer
Tane Boyutu (d_{100}) (μm)	-500, -106 ve -38
Asit Konsantrasyonu (M)	1
Pülp Katı Oranı (PKO) (%)	20
Liç Süresi (dk)	240
Pülp Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	20
Karıştırma Hızı (dev/dk)	500

Liç deneyleri için parametre optimizasyonunda ve deneysel tasarımda kullanılacak yöntemin belirlenmesinde daha önce bahsedilen modeller incelenmiş olup, parametrelerin ana etkileri dışında aralarındaki etkileşimi de istatistiksel olarak ortaya koyabilmesi ve diğer modellere göre gerçekleştirilmesi gereken deney sayısının azaltılması gibi avantajları nedeniyle faktöriyel analiz kullanılması karar verilmiştir.

Deneysel tasarım uygulamasında, deneyler organize bir şekilde yürütülebilir ve gerekli bilgileri elde etmek için sistematik olarak analiz edilebilir. Gerekli toplam deney sayısı, Yates tekniği adı

verilen faktöryel olarak tasarlanmış bir model kullanılarak azaltılabilir. Bu model tüm parametreler için değil, sadece deneysel etkin parametreleri için geliştirilmiştir, bu nedenle bu tekniğin ilk adımı, ön testler için makul parametrelerin seçilmesidir. Deneylerden elde edilen bulgular optimizasyon amacıyla kullanılabilir. Geçerli bir optimizasyon stratejisi, sonuç üzerinde etkili olan manipüle edilebilir değişkenlerin ayarlanmasına izin verir. Böylece, deney sonuçlarının istatistiksel analizleri ANOVA kullanılarak yapılabilir (Ozbayoglu ve Atalay, 1995; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Tuncuk ve Akçil, 2014). Deneysel tasarımda liçte temel etken parametreler olan asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneylerde karıştırma hızı (500 dev/dk) ve PKO (%20) ise sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Çizelge 4'te, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. Deneylerde incelenen değişken parametrelerin aralıkları (K:Deney Kodu, D:Düşük Değer, O:Orta Değer, Y: Yüksek Değer, A: Artış Aralığı)

Parametre	K	D	O	Y	A
H ₂ SO ₄ (M)	A	1	3	5	2
Liç Süresi (sa.)	B	1	3	5	2
Pülp Sıcaklığı (°C)	C	70	85	100	15

Çizelge 5. Deneylerde incelenen değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı

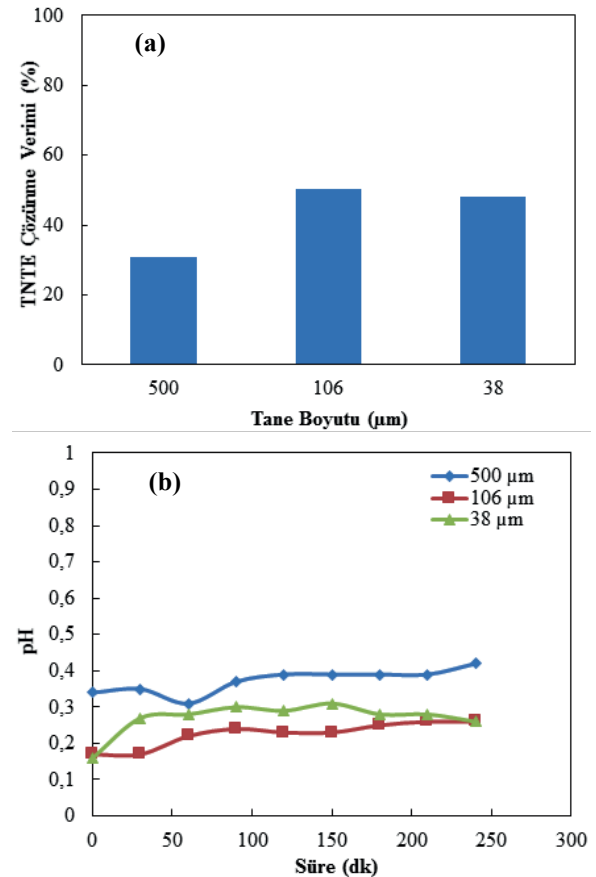
Deney No	Yates Kodu	A	B	C
1	1	1	1	70
2	A	5	1	70
3	B	1	5	70
4	Ab	5	5	70
5	C	1	1	100
6	Ac	5	1	100
7	Bc	1	5	100
8	Abc	5	5	100
9	Ort. Değ.	3	3	85
10	Ort. Değ.	3	3	85
11	Ort. Değ.	3	3	85

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilip her bir değerlendirme için Minitab yazılımı kullanılarak fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hatanın (S²) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır.

2. BULGULAR

2.1. Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisinin incelendiği liç deneylerinde, tane boyutunun TNTE çözünme verimi üzerindeki etkileri ve pH'ın zamana bağlı değişimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Tane boyutunun TNTE çözünme verimi üzerindeki etkileri (a) ve pH'ın zamana bağlı değişimi (b)

Tane boyutunun TNTE çözünme verimine etkisi irdelendiğinde, -500 µm tane boyutunda elde edilen yaklaşık %31 TNTE çözünme veriminin -106 µm tane boyutunda elde edilen en yüksek TNTE

verimi olan yaklaşık %50 seviyesine ulaştığı, bu noktadan sonra -38 µm tane boyutunda ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Yapılan deneyler sonucu pH'nın zamana bağlı değişimi incelendiğinde üç tane boyutunda da pH'nın 0,5 değeri altında seyrettiği gözlemlenmiştir. Zamana bağlı pH değişiminde önemli artış veya azalma piklerine rastlanmamıştır. Pülp pH değerinin H₂SO₄ tüketimine bağlı olarak çözünme verimi ile ters orantılı bir eğilim izlediği belirlenmiştir. Tane boyutundaki azalmaya bağlı TNTE çözünme veri-

minde yaklaşık %19 gibi önemli derecede bir artış elde edilmesi nedeniyle optimum tane boyutu 106 µm olarak seçilmiştir.

2.2. Parametre Optimizasyonu Sonuçları

Liç süresi, çözücü konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerinde etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen çözünme verimleri Çizelge 6'da verilmektedir.

Çizelge 6. H₂SO₄ liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimleri

Yates No	Deney Koşulları			Çözünme Verimi (%)					
	A	B	C	La	Ce	Nd	HNTE	ANTE	TNTE
1	1 M	1 sa.	70°C	42,70	43,70	49,18	44,38	49,43	44,77
5	1 M	1 sa.	100°C	51,30	60,08	58,20	56,97	55,98	56,89
3	1 M	5 sa.	70°C	51,22	58,65	56,50	56,00	55,52	55,96
7	1 M	5 sa.	100°C	49,19	57,76	57,43	55,12	56,30	55,21
9	3 M	3 sa.	85°C	55,78	61,89	62,37	60,13	58,58	60,01
10	3 M	3 sa.	85°C	55,09	60,13	61,83	58,89	57,30	58,76
11	3 M	3 sa.	85°C	58,57	66,04	67,76	64,05	62,50	63,94
2	5 M	1 sa.	70°C	56,76	61,56	62,29	60,14	58,04	59,98
6	5 M	1 sa.	100°C	59,56	62,53	61,75	61,47	64,73	61,71
4	5 M	5 sa.	70°C	56,59	62,43	62,06	60,56	62,43	60,70
8	5 M	5 sa.	100°C	61,80	66,09	68,38	65,22	66,86	65,34

Elde edilen verilere göre en iyi sonuçlar 5M H₂SO₄ konsantrasyonu, 5 sa. liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen TNTE, hafif NTE (HNTE), ağır NTE (ANTE), Ce, La ve Nd çözünme verimleri sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur.

2.3. H₂SO₄ Deneyleri Yates/ANOVA Sonuçları

Değişken parametrelerin HNTE, ANTE, TNTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerine etki değerlendirme sonuçları sırasıyla Çizelge 7-12'de verilmiştir.

Çizelge 7. Değişken parametrelerin HNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (HNTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (HNTE Verim%)
1	44,38	104,52	221,09	459,86						49,62
a	60,14	116,56	238,78	34,91	152,3773	1	200,50	18,51	E	58,35
b	56,00	118,43	20,32	13,95	24,3136	1	31,99	18,51	E	53,11
ab	60,56	120,34	14,59	-5,59	3,9107	1	5,15	18,51	ED	61,84
c	56,97	15,76	12,04	17,69	39,1182	1	51,47	18,51	E	54,04
ac	61,47	4,56	1,91	-5,73	4,0982	1	5,39	18,51	ED	62,77
bc	55,12	4,50	-11,19	-10,13	12,8256	1	16,88	18,51	ED	57,53
abc	65,22	10,10	5,60	16,79	35,2378	1	46,37	18,51	E	66,26
Ortalama	57,48									

Çizelge 8. Değişken parametrelerin ANTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (ANTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (ANTE Verim%)
1	49,43	107,48	225,43	469,29						50,09
a	58,04	117,95	243,87	34,83	151,6013	1	187,16	18,51	E	58,80
b	55,52	120,71	15,52	12,92	20,8707	1	25,77	18,51	E	53,33
ab	62,43	123,16	19,31	0,12	0,0018	1	0,00	18,51	ED	62,03
c	55,98	8,61	10,47	18,44	42,5146	1	52,49	18,51	E	54,71
ac	64,73	6,91	2,45	3,79	1,7954	1	2,22	18,51	ED	63,41
bc	56,30	8,74	-1,70	-8,03	8,0550	1	9,94	18,51	ED	57,94
abc	66,86	10,56	1,82	3,52	1,5500	1	1,91	18,51	ED	66,65
Ortalama	58,66									

Çizelge 9. Değişken parametrelerin TNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (TNTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (TNTE Verim%)
1	44,77	104,75	221,42	460,58						49,66
a	59,98	116,67	239,16	34,91	152,32	1	200,42	18,51	E	58,39
b	55,96	118,61	19,96	13,87	24,04	1	31,64	18,51	E	53,13
ab	60,70	120,56	14,95	-5,16	3,33	1	4,38	18,51	ED	61,86
c	56,89	15,21	11,92	17,75	39,37	1	51,80	18,51	E	54,10
ac	61,71	4,74	1,95	-5,00	3,13	1	4,12	18,51	ED	62,83
bc	55,21	4,82	-10,47	-9,97	12,42	1	16,35	18,51	ED	57,57
abc	65,34	10,13	5,31	15,78	31,13	1	40,97	18,51	E	66,30
Ortalama	57,57									

Çizelge 10. Değişken parametrelerin Ce çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (Ce Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Ce Verim%)
1	43,70	105,26	226,34	472,81						50,86
a	61,56	121,08	246,47	32,40	131,2485	1	138,16	18,51	E	58,96
b	58,65	122,61	21,63	17,07	36,4141	1	38,33	18,51	E	55,13
ab	62,43	123,86	10,78	-8,20	8,4107	1	8,85	18,51	ED	63,23
c	60,08	17,86	15,82	20,12	50,6261	1	53,29	18,51	E	55,89
ac	62,53	3,77	1,25	-10,85	14,7211	1	15,50	18,51	ED	63,99
bc	57,76	2,45	-14,09	-14,57	26,5407	1	27,94	18,51	E	60,16
abc	66,09	8,33	5,88	19,97	49,8600	1	52,48	18,51	E	68,26
Ortalama	59,10									

Çizelge 11. Değişken parametrelerin La çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (La Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (La Verim%)
1	42,70	99,46	207,27	429,12						43,70
a	56,76	107,81	221,85	40,31	203,1094	1	230,81	18,51	E	61,56
b	51,22	110,86	19,45	8,47	8,9781	1	10,20	18,51	ED	58,65
ab	56,59	110,99	20,86	-4,35	2,3599	1	2,68	18,51	ED	62,43
c	51,30	14,07	8,35	14,58	26,5858	1	30,21	18,51	E	60,08
ac	59,56	5,38	0,13	1,42	0,2519	1	0,29	18,51	ED	62,53
bc	49,19	8,26	-8,69	-8,22	8,4395	1	9,59	18,51	ED	57,76
abc	61,80	12,60	4,35	13,04	21,2391	1	24,14	18,51	E	66,09
Ortalama	53,64									

Çizelge 12. Değişken parametrelerin Nd çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (Nd Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] ² /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Nd Verim%)
1	49,18	111,47	230,03	475,79						52,34
a	62,29	118,56	245,76	33,16	137,4573	1	211,47	18,51	E	60,63
b	56,50	119,95	18,66	12,96	20,9821	1	32,28	18,51	E	55,58
ab	62,06	125,81	14,50	-0,15	0,0030	1	0,00	18,51	ED	63,87
c	58,20	13,11	7,09	15,73	30,9379	1	47,60	18,51	E	56,27
ac	61,75	5,55	5,86	-4,16	2,1678	1	3,34	18,51	ED	64,57
bc	57,43	3,55	-7,56	-1,23	0,1903	1	0,29	18,51	ED	59,51
abc	68,38	10,95	7,40	14,96	27,9791	1	43,04	18,51	E	67,81
Ortalama	59,47									

İncelenen parametrelerin, çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelendiğinde; H₂SO₄ konsantasyonu olan A parametresinin incelenen tüm elementler üzerinde istatistiki açıdan yüksek derecede anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. F hesap değerlerine göre A parametresinin en yüksek etkiye sahip olduğu element 230,81 değerli ile La, en düşük olduğu element ise 138,16 ile Ce olmuştur. A parametresi diğer elementler için de 180-210 aralığında ve F Tablo değerinin yaklaşık 10 katı yüksek değerler almıştır.

İncelenen parametrelerden çözünme verimi üzerinde istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olan ikinci sıradaki parametrenin ise C, yani pülp sıcaklığı parametresi olduğu belirlenmiştir. C parametresinin tüm elementler üzerinde anlamlı etkiye sahip olduğu ve F hesap değerlerine göre etki derecesinin 30,21 olduğu La dışında tüm elementler

için 47-53 aralığında ve F Tablo değerinin yaklaşık 2,5 katı yüksek değerler aldığı belirlenmiştir.

B, yani liç süresi parametresinin ise A ve C kadar yüksek olmamakla birlikte, La hariç tüm elementlerin çözünme verimi üzerinde istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin çözünme verimleri için F hesap değerleri 25-38 aralığında olmuştur.

2.4. Yates/ANOVA Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Değerlendirme sonuçlarına göre HNTE, ANTE, TNTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen teorik sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçek-

leştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri modellerinde parametrelerin tekli, ikili ve üçlü etkileri F ve P testi kullanılarak istatistiki açıdan değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda incelenen her bir çözünme verimi için parametrelerin farklı ikili ve üçlü etki kombinasyonları da istatistiki açıdan etkili çıkmış olmasına rağmen istatistiki hiyerarşiye uymadığı, yani üçlü etkinin etkili olduğu durumlarda ikili etkilerin tamamının etken çıkmaması nedeniyle, parametrelerin ikili ve üçlü etkileri modellere dahil edilmemiş ve modeller etken parametrelerin tekli etkileri kullanılarak oluşturulmuştur.

Yates/ANOVA analizi sonucunda her bir içerik için çözünme üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler kullanılarak TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd için sırasıyla Eşitlik 2, Eşitlik 3, Eşitlik 4, Eşitlik 5, Eşitlik 6, Eşitlik 7'de verilen modeller oluşturulmuş ve bu modellerden elde edilen sonuçlar ile deney sonuçları çoklu korelasyon analizi ile karşılaştırılmıştır.

$$Y=36,26+2,182 \times A+0,867 \times B+0,1479 \times C \quad (2)$$

$$Y=36,25+2,182 \times A+0,872 \times B+0,1474 \times C \quad (3)$$

$$Y=36,35+2,177 \times A+0,808 \times B+0,1537 \times C \quad (4)$$

$$Y=36,03+2,025 \times A+1,067 \times B+0,1677 \times C \quad (5)$$

$$Y=36,1+2,519 \times A+0,1215 \times C \quad (6)$$

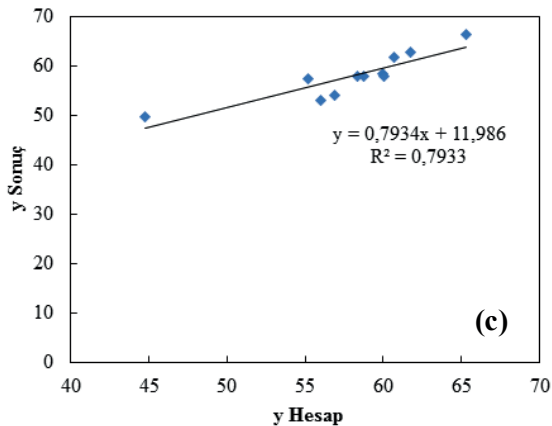
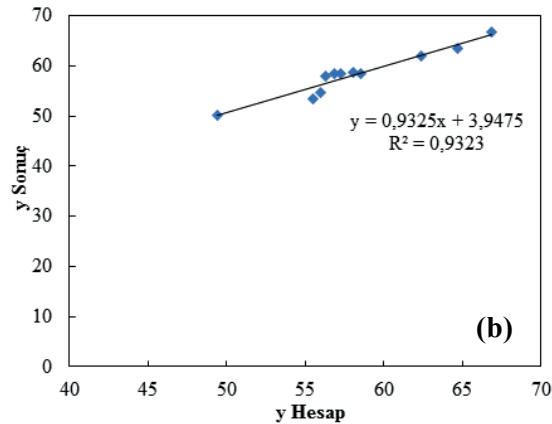
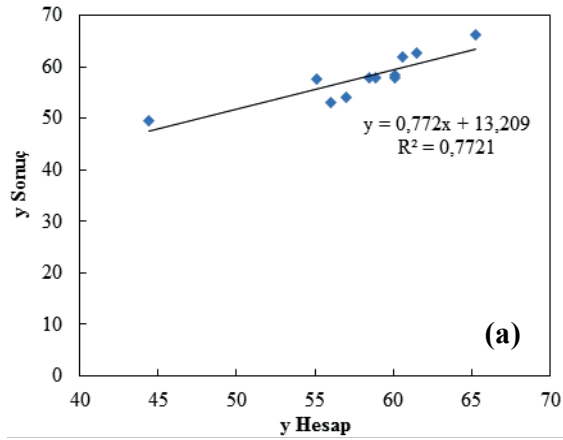
$$Y=40,28+2,073 \times A+0,81 \times B+0,1311 \times C \quad (7)$$

TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri için korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.

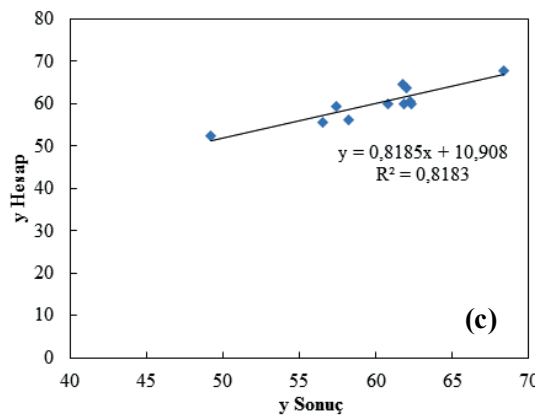
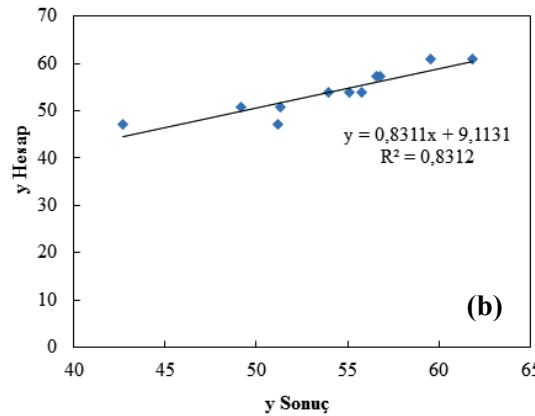
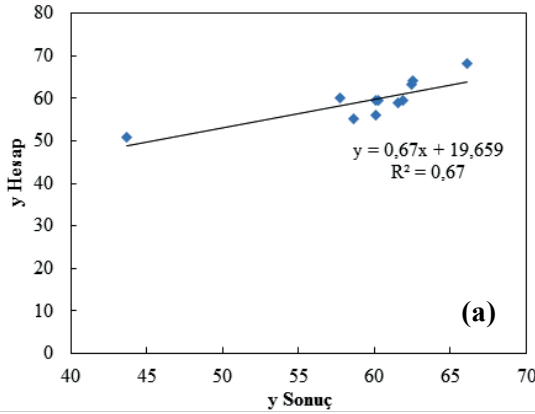
HNTE, ANTE ve TNTE çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,7721, 0,9323 ve 0,7933 olarak hesaplanmıştır.

Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,67, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Buna göre etken parametreler ile en yüksek derecede

anamlı ilişki ANTE çözünme veriminde, en düşük derecede anlamlı ilişki ise Ce çözünme veriminde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. HNTE (a), ANTE(b) ve TNTE (c) çözünme verimleri için deneysel Y değerleri ve teorik Y değeri arasındaki ilişki



Şekil 5. Ce (a), La (b) ve Nd (c) çözünme verimleri için deneysel Y değerleri ve teorik Y değeri arasındaki ilişki

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE içeriğinin herhangi bir ön zenginleştirme işlemi uygulanmadan H₂SO₄ liçi ile kazanımının

ve farklı liç koşullarının NTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2ⁿ faktöriyel tasarımı ve Yates deneysel düzen tekniği ile yapılmış olan, H₂SO₄ konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçildiği deneylerde en iyi sonuçlar 5M H₂SO₄ miktarı, 5 sa. liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve bu şartlarda elde edilen TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimi sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur.

İncelenen parametrelerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelendiğinde; H₂SO₄ konsantrasyonunun ve pülp sıcaklığının incelenen tüm elementler üzerinde istatistiki açıdan yüksek derecede anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmüş, liç süresi parametresinin ise H₂SO₄ konsantrasyonu ve pülp sıcaklığı kadar yüksek olmamakla birlikte, La hariç tüm elementlerin çözünme verimi üzerinde yine istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve reel sonuçlar ile modelden elde edilen sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı (R²) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Buna göre etken parametreler ile en yüksek derecede anlamlı ilişki ANTE çözünme veriminde, en düşük derecede anlamlı ilişki ise Ce çözünme veriminde olduğu tespit edilmiştir.

Deneyler sonucu elde edilen çözünme verimlerinden de görüldüğü üzere, incelenen tüm elementlerin çözünme verimlerinin H₂SO₄ miktarına paralel olarak arttığı görülmüştür. Liç süresine göre HNTE çözünme veriminin nispeten sabit bir eğilim izlediği, ANTE çözünme veriminin ise liç süresine bağlı olarak artma eğilimi gösterdiği ve Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin liç süresine bağlı olarak çok büyük bir değişim göstermediği görülmüştür. Liç sıcaklığına göre HNTE ve ANTE çözünme verimlerinin artma eğilimi gösterdiği, en

yüksek HNTE (%65,22) ve ANTE (%66,86) çözünme verimlerinin 100°C pülp sıcaklığında gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek Ce, La ve Nd çözünme verimleri yine 100°C pülp sıcaklığında gerçekleşmiş olup sırasıyla %66,09, %66,09 ve %68,38 olarak bulunmuştur.

Asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı optimizasyonu ile ön deneylerden elde edilmiş olan TNTE çözünme verimine göre yaklaşık %15 oranında iyileşme sağlanmıştır. Bununla birlikte bastnazit, monazit ve ksenotim gibi ticari NTE üretiminin gerçekleştirildiği minerallerin H₂SO₄ ile direkt veya ön işlemliliği ile elde edilen %80-90 seviyelerine (Vijayalakshmi vd., 2001; Feng vd., 2013; Anufrieva vd., 2014) ulaşılammıştır.

Sonuç olarak Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE'lerin H₂SO₄ ile liçinde asit konsantrasyonu ve sıcaklık şartlarının liç işlemi istatistiki olarak yüksek derecede etkiye sahip olması, elde edilen çözünme verimlerinin atmosferik koşullarda elde edilebilecek sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek asit konsantrasyonu kullanımı ile geliştirilebileceğine işaret etmektedir. Bununla beraber Çanaklı yöresine ait NTE içeren ayrılmış piroklastik cevherde bulunan NTE-silikat minerallerinin çözünme verimlerinin geliştirilmesi noktasında, NTE minerallerin çözündürülmesi için çok sayıda farklı proses alternatifi uygulanabilmesi (Kumari vd., 2015; Zhang vd., 2016; Sadri vd., 2017) nedeniyle farklı çözücülerin kullanımı, oksitleme, mekanik aktivasyon gibi alternatif liç prosedürlerinin incelenmesi de önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 50681 No'lu proje ile desteklenmiştir. Yazarlar çalışmaya olan katkılarından dolayı Sercan ERBAŞ'a, numunelerin temini konusunda AMR Mineral Metal Madencilik A.Ş. kurumuna ve Dr. Atilla AYKOL'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Abdel-Rehim, A.M., 2002. An Innovative Method for Processing Egyptian Monazite. *Hydrometallurgy*, 67, 9-17.

Amin, M.M., El-Aassy, I.E., El-Feky, M.G., Sallam, A.M., El-Sayed, E.M., Nada, A.A., Harpy, N.M., 2014. Fungal Leaching of Rare Earth Elements from Lower Carboniferous Carbonaceous Shales, Southwestern Sinai, Egypt. *Romanian J. Biophys.*, 24 (1), 25-41.

AMR, 2011, AMR Mineral Metal Inc. [online], http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_43-101_Technical_Report_AMEC_20111024_OPT.pdf, [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

Anufrieva, A. V., Buinovskii, A. S., Guluyta, M. A., Molokov, P. B., Ageeva, L. D., Verkhoturova, V. V., 2014. Processing of REE-Containing Ores and Concentrates. *Procedia Chemistry*, 11, 119-125.

Aras, A., Ağacayak, T., 2017. Optimization of Nickel Extraction from Lateritic Ore in Hydrochloric Acid Solution with Hydrogen Peroxide by Taguchi Method. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology (SUJEST)*, 5 (3), 341-352.

Arslan, V.İ., 2008. Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aslan, N., 2008. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-gravity Separator for Chromite Concentration. *Powder Technology*, 185, 80-86.

Bayca, S.U., Kisik, H., 2017. Optimization of Leaching Parameters of Aluminum Hydroxide Extraction from Bauxite Waste Using the Taguchi Method. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37 (1), 196-202.

Castor, S. B. Hedrick, J. B., 2006. Rare Earth Elements. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, Colorado, 769-792.

Chakhmouradian, A. R., Wall, F., 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.

Demir, F., Dönmez, B., 2008. Optimization of the Dissolution of Magnesium in Citric Acid Solutions. *Int. J. Miner. Process*, 87, 60-64.

Düzyol, S., 2016. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Karadon (Zonguldak) Kömü-

- rünün Yağ Aglomerasyonu Davranışının İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31 (2), 77-84.
- Duzyol, S., 2018. Turbidity Removal of Fine Coal-water Suspension by Flocculation using Taguchi (L16) Experimental Design. Particulate Science and Technology, 36 (3), 351-356.
- ETİ Maden, 2006. Nadir Toprak Elementleri (NTE) Ön Ekonomik Değerlendirmesi. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rapor No: ETİ. ARGE.400.02-2004.04.030
- Etibank, 1996. Nadir Toprak Elementleri Çalışma Grubu Sonuç Raporu.
- Feng, X. L., Long, Z. Q., Cui, D. L., Wang, L. S., Huang, X. W., Zhang, G. C., 2013. Kinetics of Rare Earth Leaching from Roasted Ore of Bastnaesite with Sulfuric Acid. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 23 (3), 849-854.
- Hewedy, M.A., Rushdy, A.A., Kamal, N.M., 2013. Bioleaching of Rare Earth Elements and Uranium from Sinai Soil, Egypt Using Actinomycetes. The Egyptian Journal of Hospital Medicine, 53, 909-917.
- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals. Minerals Engineering, 41, 97-114.
- Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., Waters, K.E., 2014. Physicochemical Aspects of Allanite Flotation. Journal of Rare Earths, 32 (5), 476-486.
- Jun T., Jingqun Y., Ruan C., Guohua R., Mintao J., Kexian O., 2010. Kinetics on Leaching Rare Earth from the Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores with Ammonium Sulfate Solution. Hydrometallurgy, 101, 166-170.
- Kalinkin, A.M., 2007. Physicochemical Processes in Mechanical Activation of Titanium and Calcium containing Minerals. Russian Journal of Applied Chemistry, 80 (10), 1613-1620.
- Kalinkin, A.M., Kalinkina, E.V., Vasil'eva, T.N., 2004. Effect of Mechanical Activation on Sphene Reactivity. Colloid Journal, 66 (2), 160-167.
- Kanazawa, Y., Kamitani M., 2006. Rare Earth Minerals and Resources in the World. Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 1339-1343.
- Kul, M., Topkaya Y., Karakaya İ., 2008. Rare Earth Double Sulfates from Pre-concentrated Bastnasite. Hydrometallurgy, 93, 129-135.
- Kumari, A., Panda, R., Jha, M. K., Kumar, J. R., Lee, J. Y., 2015. Process Development to Recover Rare Earth Metals from Monazite Mineral: A review. Minerals Engineering, 79, 102-115.
- Mariano, A. N., 1993. The Atomic Arrangement of Bastnasite-(Ce), Ce(CO₃) F, and Structural Elements of Synchysite-(Ce), Röntgenite-(Ce), and Parisite-(Ce). American Mineralogist, 78, 415-418.
- Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2004. Optimization of Coal Flotation using Statistical Technique. Fuel Processing Technology, 85, 1473-1485.
- Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2005. Interpretation of Interaction Effects and Optimization of Reagent Dosages for Fine Coal Flotation. Int. J. Miner. Process, 75, 83-90.
- Naumov, A.V., 2008. The Review of the World Market of Rare-Earth Metals. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 49 (1), 14-22.
- Obeng, D.P., Morrell, S., Napier-Munn, T.J., 2005. Application of Central Composite Rotatable Design to Modelling the Effect of some Operating Variables on the Performance of the Three-product Cyclone. Int. J. Miner. Process., 76, 181-192.
- Özbayoğlu, G., Atalay M.Ü., 2000. Beneficiation of Bastnaesite by a Multi-gravity Separator. Journal of Alloys and Compounds, 303-304, 520-523.
- Özensoy, E., 1982. Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deneysel Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri. M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi No: 24, s. 26-35.
- Reza, K. A., Hassan S., Sheida A., Javad F., 2014. Preconcentration of Rare Earth Elements from Iranian Monazite Ore by Spiral Separator using Multi-response Optimization Method. International Journal of Mining Science and Technology, 24, 117-121.
- Romero, J.L., McCord, S.A., 2012. Rare Earth Elements: Procurement, Application, and Reclamation. (Report No. SAND2012-6316), Sandia National Laboratories.

Sadri, F., Nazari, A. M., Ghahreman, A., 2017. A Review on the Cracking, Baking and Leaching Processes of Rare Earth Element Concentrates. *Journal of Rare Earths*, 35 (8), 739-752.

Shojai, M.S., Mohammad-Taghi Khorasani, M.T., Jamshidi, A., 2012. Hydrothermal Processing of Hydroxy Apatite Nanoparticles – A Taguchi Experimental Design Approach. *Journal of Crystal Growth*, 361, 73–84.

Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009. Bacterial Leaching of Nickel Laterites using Chemolithotrophic Microorganisms: Process Optimisation using Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design. *Hydrometallurgy*, 98, 241-246.

Tuncuk, A., Akcil, A., 2014. Removal of Iron from Quartz Ore Using Different Acids: A Laboratory-Scale Reactor Stud. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 35, 217-228.

Vijayalakshmi, R., Mishra, S. L., Singh, H., Gupta, C. K., 2001. Processing of Xenotime Concentrate by Sulphuric Acid Digestion and Selective Thorium Precipitation for Separation of Rare Earths. *Hydrometallurgy*, 61 (2), 75-80.

Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y., 2011. Metallurgical Processes for Scandium Recovery from Various Resources: A review. *Hydrometallurgy*, 108 (1-2), 100–108.

Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 1999. Endüstriyel Mineraller Envanteri. İMMİB.

Zhang, J., Zhao, B., Schreiner, B., 2016. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Switzerland, Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-28235-0.

Vapur, H., Top, S., Demirci, S., 2017. Purification of Feldspar from Colored Impurities using Organic Acids. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (1), 150-16.