



TMMOB
Maden Mühendisleri Odası

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

Editör:
Necati Yıldız

Ekim 2016

© Tüm hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir. Oda'nın yazılı izni olmaksızın bu kitap ya da kitabın bir kısmı herhangi bir biçimde çoğaltılamaz.

ISBN : 978-605-01-0912-2

Baskı tarihi : Ekim 2016

Teknik hazırlık : Maden Mühendisleri Odası

Baskı : ZİRAAT GURUP MATBAACILIK AMBALAJ SAN. ve TİC. A.Ş.

İstanbul Yolu Trafo Karşısı 06070 Varlık Mahallesi ANKARA

Tel : 0312-384 73 44-45 • Faks: 0312-384 73 46

İsteme adresi : TMMOB Maden Mühendisleri Odası

Selanik Cad. 19/4 • Kızılay / Ankara

Tel : 0 312 425 10 80 • Faks: 0 312 417 52 90

İnternet adresi : www.maden.org.tr

E-posta : maden@maden.org.tr



SUNUŞ

20.yüzyıldaki gelişmelerin üzerine kurulan yüzyılımızın teknolojisi baş döndürücü şekilde gelişmektedir. Oda büyüklüğündeki bilgisayarlar artık cebe sığabilmektedir. Manyeto çevirmeli telefonlarla kurul(amay)an iletişim, günümüzde, yıllar önce hayal bile edilemeyen görüntülü telefonlarla kurulmaktadır. 1950'li yıllarda kullanılan diyotlu radyolar artık antika olarak evleri süslemektedir. 70'li yıllarda çatılarda antenler döndürerek görüntüsü netleştirmeye çalışılan tek kanallı televizyonları unutmak hiç de kolay olmayacaktır. Günümüzde binek araçları daha konforlu, daha hızlı, daha güvenli ve daha ekonomik olarak kullanıma sunulmaktadır.

Teknolojinin hızlı gelişimi için insan zekası hammaddeyi hazırlamakta, işlemekte, gerekli olanları yan yana koyarak yeni ürünler üretmekte, ürettiklerini de insanların kullanımına sunmaktadırlar. Çoğu insanın duymadığı elementler de bu ürünlerin içinde bir şekilde yerini almaktadır.

Nadir toprak elementleri (NTE), insanların gereksinim duyduğu çoğu malzeme üretiminde kullanılan hammadde konumundadır. Cep telefonları, televizyonlar, kulaklıklar, cam ve seramik sanayi, metalürji, lazer üretimi, katalizör, hibrid araçlar, rüzgâr türbinleri, güneş enerji panelleri, MR makineleri, bilgisayar, elektronik devreler, bilgisayarlar, tamamında NTE'ler kullanılmaktadır. Aynı zamanda NTE'ler savunma sanayisi için üretilen malzemelerde de kullanımlarıyla stratejik hammadde durumundadırlar.

Kuşkusuz Maden Mühendisleri olarak bu elementlerin varlığı ve kullanımı bizleri doğrudan ilgilendirmektedir. Üretiminden kullanıma uygun hale getirilmesi sürecindeki işlemler mesleğimiz disiplini içinde değerlendirilmektedir.

Çin uzun yıllar kapalı bir ekonomi sürdürmüş, kendi içinde sanayi reformunu gerçekleştirmiştir. 1986 yılından sonra da yüksek teknolojiye ağırlık veren kalkınma planını uygulamaya koymuş, kararlı bir büyümeyle 1990'lı yıllardan sonra da dışa açılma sürecine girmiştir. Çin 2001 yılında da Dünya Ticaret Örgütüne üye olarak serbest ticaret ve dış pazarlara açılım konusunda önemli bir adım atmıştır.

Dünyada NTE'ler ile ilgili genel bir değerlendirme yapıldığında Çin'in dünya rezervlerinin yaklaşık 1/3'üne sahip, üretim, kullanım, ihracat ve en önemlisi de teknoloji konusunda söz sahibi tek ülke konumunda olduğunu görmek hiç de şaşırtıcı olmamaktadır.

Son 20 yıl içinde çoğu büyük firma Çin'de yatırım yapmışlardır. Özellikle elektronik şirketlerin bir ayakları Çin'dedir. Bu şirketler için ucuz iş gücü ve enerji maliyetlerinin düşük olması bu ülkede yatırım yapmayı cazip hale getirmektedir. Esasen, özellikle elektronik firmalarının Uzak Doğu ve Çin'e yatırım yapmalarının en önemli nedenlerin başında, bu bölgede uygun maliyetli NTE'leri de içeren hammadde gereksinimlerinin karşılanması gelmektedir.

NTE'ler 21.yüzyılın vazgeçilmez elementleri olma özelliğini sürdürecektir. Gelişen teknolojiyle birlikte kuşkusuz ülkemizi rezervlerinin işletilmesi ve kullanımı ile ilgili çalışmalar mutlaka gündeme gelecektir.

Ülkemizde bulunmuş, henüz işletilmeyen NTE yatakları mevcuttur. Bu yatakların işletilmesine ve yeni yatakların bulunmasına yönelik girişimler söz konusudur. Ülke jeolojisi bu elementlerin oluşumu için uygundur. Şu anda bu madenleri üretilip hammadde olarak ihraç etmemiz bir anlam ifade etmeyecektir. Hedefimiz bu elementlerin üretilmesi, zenginleştirilmesi, sanayisini kurarak, sanayinin NTE hammadde gereksiniminin kaynaklarımızdan karşılanması olmalıdır.

Bu çalışmamızla bilgi paylaşımının yanı sıra NTE'ler konusunda ilgililerin uyarılması amaçlanmıştır. Çalışmayı hazırlayıp bizlerle paylaşan Maden Yüksek Mühendisi Necati Yıldız'a üyelerimiz adına Yönetim Kurulu olarak teşekkür ederiz.

Saygılarımızla.

Ayhan Yüksel

TMMOB

Maden Mühendisleri Odası

Yönetim Kurulu Başkanı

İÇERİK

Giriş	1
1. Nadir toprak elementleri içeren mineraller	3
2. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları	5
2.1. Hafif nadir toprak elementlerin kullanım alanları	10
2.1.1 Skandiyum	10
2.1.2 Lantanyum	11
2.1.3 Seryum	12
2.1.4 Praseodimiyum	12
2.1.5 Neodimiyum	13
2.1.6 Prometiyum	13
2.1.7 Europiyum	14
2.1.8 Samariyum	14
2.1.9 Gadolinium	15
2.2. Ağır nadir toprak elementlerin kullanım alanları	16
2.2.1 Tulyum	16
2.2.2 Terbiyum	16
2.2.3 Disprosiyum	17
2.2.4 Holmiyum	17
2.2.5 Erbiyum	18
2.2.6 Yitriyum	18
2.2.7 Yiterbiyum	19
2.2.8 Lutetiyum	19
3. Nadir toprak element metallere miktardan üretilmesi	20
4. Dünya nadir toprak element rezervleri	21
5. Dünya nadir toprak element üretilmesi	28
6. Dünya nadir toprak elementleri arz ve talebi	30
7. Nadir toprak elementleri dünya ticareti	32
8. Nadir toprak elementlerinin geleceği	35
9. Nadir toprak elementlerinin geri dönüşümden kazanımı	38
10. Türkiye'nin nadir toprak element dış ticareti	39
11. Türkiye'de nadir toprak element oluşumları	40
12. Nadir toprak element minerallerinin zenginleştirilmesi	42
12.1. Fiziksel yöntemle zenginleştirme	43
12.1.1 Monazit cevherinin zenginleştirilmesi	46
12.1.2 Plaserlerden monazit konsantresi üretilmesi	47
12.1.3 Bastnazit cevherinin zenginleştirilmesi	49
12.2. Nadir toprak element minerallerinin flotasyonu	51
12.2.1 Ksenotim üretilmesi	56
12.2.2 Yitriyum oksit üretilmesi	57
12.3. Nadir toprak element konsantrelerinin özütlenmesi	58
12.3.1 Monazitin özütlenmesi	62
12.3.1.1 Monazitin asitle özütlenmesi	62
12.3.1.2 Monazitin alkali ortamda özütlenmesi	64
12.3.1.3 IRE yöntemiyle özütlenme	65
12.3.2 Bastnazitin özütlenmesi	65
12.3.2.1 Bastnazitin asitle özütlenmesi	66
12.3.2.2 Bastnazitin korlanması	68
13. Türkiye'de nadir toprak elementlerle ilgili yasal düzenlemeler	69
14. Kaynaklar	72

Giriş

NTE'leri kullanılan ürünlerin kararlı, yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli, savunma sektöründe değişik amaçlı ileri teknoloji ürün üretiminde kullanılmaları nedeniyle NTE'ler yüzyılın stratejik ve vazgeçilmez elementleridir. Cep telefonu, düz üstü bilgisayar, modern tıp cihazları, araçlarda katalitik çeviriciler, uçak motorları, seramik, petrol rafineri, televizyon üretimi gibi teknolojik ürünlerde NTE'ler kullanılmaktadır.

Yerkabuğunda “**nadir toprak elementleri, NTE**” çoğu elementten daha fazla bulunmaktadır. 17. yüzyılda oksit bileşikleri şeklinde bulduklarında gruplandıramamış, oksitlerinin metale indirgenmesi çok zor olduğu ve doğada benzeri olaya sık rastlanmadığından bu elementler “**nadir toprak elementleri, NTE, “rare earth elements, REE**” olarak isimlendirilmiştir.

18. yüzyılın sonlarında yapılan çalışmalarda nadir toprak elementler kimyasal davranışlarına göre sınıflandırılmıştır. Daha sonraki yıllarda bu sınıflandırma yerini atom numaralarına göre sınıflandırmaya bırakmıştır.

Lantanitler ya da nadir toprak elementleri, periyodik çizelgede geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturmaktadırlar. Bu elementler Periyodik çizelgede atom numarası 57 olan lantanyum ile 71 olan lutetiyum arasında yer almaktadırlar.

Atom numarası 39 olan yitriyum ile atom numarası 21 olan skandiyum geçiş metalleri de lantanitlerle benzer kimyasal özellikler gösterdiklerinden nadir toprak elementleri olarak kabul görmüşlerdir.

Çizelge 1: Periyodik çizelge

The image shows a standard periodic table of elements. The elements are color-coded and grouped into categories. The top row is labeled 'Ametal' (Non-metal) and includes H, He, B, C, N, O, F, Ne. The bottom row is labeled 'Metal' and includes Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. The lanthanide and actinide series are shown below the main table.

Ağır nadir toprak elementleri, HREE

39	64	65	66	67	68	69	70	71
Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
88,906	157,25	158,925	162,5	164,930	167,259	168,934	172,054	174,966

Hafif nadir toprak elementleri, LREE

21	57	58	59	60	61	62	63
Sc	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
44,9559	138,905	140,116	140,907	144,242	(145)	150,36	151,964

NTE'ler Çizelge 2'deki gibi teknolojiye göre kullanım alanlarına göre seryum ve yitriyum olarak iki gruba da ayrılmaktadır.

Çizelge 2: Nadir toprak elementleri

Grubu	Sembolü	Atom numarası	Yoğunluğu g/cm ³	Ergime noktası, °C	
Seryum Grubu, hafif NTE'ler					
Skandiyum	Scandium	Sc	21	3.0	1541
Lantanyum	Lanthanum	La	57	6.1	918
Seryum	Cerium	Ce	58	6.8	789
Praseodimiyum	Praseodymium	Pr	59	6.8	931
Neodimiyum	Neodymium	Nd	60	7.1	1021
Prometiyum	Promethium	Pm	61	7.3	1042
Samariyum	Samarium	Sm	62	7.5	1074
Europiyum	Europium	Eu	63	5.3	822
Gadoliniyum	Gadolinium	Gd	64	7.9	1313
Yitriyum Grubu, ağır NTE'ler					
Terbiyum	Terbium	Tb	65	8.2	1356
Disprosiyum	Dysprosium	Dy	66	8.5	1412
Holmiyum	Holmium	Ho	67	8.8	1474
Erbiyum	Erbium	Er	68	9.1	1529
Tulyum	Thulium	Tm	69	9.3	1545
Ytterbiyum	Ytterbium	Yb	70	6.9	819
Lutetiyum	Lutetium	Lu	71	9.8	1663
Yitriyum	Yttrium	Y	39	6.9	1522

NTE'ler doğada saf metal olarak bulunmayıp prometyum dışındakiler bileşik halindedir. Prometyum'a da doğada çok az rastlanmakta ve endüstriyel açıdan da büyük bir önemi taşımamaktadır

NTE yataklarını aşağıdaki gibi gruplandırma olanağı vardır:

➤ *Birincil yataklar:*

- Volkanik kayaçlarla,
- Granitik kayaçlarla,
- Pegmatitlerle,
- Alkalın magmatizmayla bağlantılı karbonatit yataklar.

➤ *İkincil yataklar:*

- Akarsu ve derelerdeki,
- Sahillerdeki plaser yatakları.

Volkanizmalarla ilişkili yataklar çoğunlukla suların etkisiyle bozuşmuşlardır. Bu yataklara ince dağılmış olarak ya da çatlak dolguları şeklinde rastlanmaktadır. Volkanik kayalar genellikle tüf, riylit ve trakit olup, örtü tabakaları da kumtaşlarından oluşmuştur. Yataklarda flüorit, bastnazit, bertrandit az miktar da baritle birlikte düşük oranda Rb, U, Th, Ta, Nb, Y, Be, Cs ve Re elementlerini içeren mineraller bulunmaktadır.

1. Nadir toprak elementleri içeren mineraller

NTE içeren oksit, karbonat, silikat ve fosfat bileşikleri şeklinde çok sayıda mineral mevcuttur. Bu minerallerin bazıları Çizelge 3 ile Çizelge 4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3: Nadir toprak elementleri içeren mineraller

Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Oksitler	
Serianit	CeO ₂
Florürler	
Fluoserit	(Ce,La)F ₃
Fluorit, serian (itroselit)	CaF ₂ + Ce alt grup
Fluorit, yttrian (itrofluorit)	CaF ₂ + Y alt grup
Karbonatlar	
Ancylit	(Ce,La) ₄ (Sr,Ca) ₃ (CO ₃) ₇ (OH) ₄ .3H ₂ O
Bastnazit	CeFCO ₃
Doverit	CaY(CO ₃) ₂ F
Parisit	2CeFCO ₃ .CaCO ₃
Synchisit	Ce,La)Ca(CaCO ₃) ₂ F
Silikatlar	
Allanit	(Ca,Ce,Th) ₂ (Al,Fe,Mg) ₃ Si ₃ O ₇ (OH)
Senosit	Ca ₂ (CeY) ₂ Si ₄ O ₁₂ CO ₃ H ₂ O
Serit	(CeCa) ₂ Si(O.OH) ₅
Gadolinit	Be ₂ FeY ₂ Si ₂ O ₁₀
Huttonit	ThSiO ₄
Stilvellit	(Ce,La,Ca)BSiO ₅
Thalenit	Y ₂ Si ₂ O ₇
Thorit	ThSiO ₄
Thortveitit	(Sc ₂ Y) ₂ Si ₂ O ₇
Fosfatlar	
Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)
Brokit	(Ca,Th,Ce) ₃ PO ₄ .H ₂ O
Florensit	Ce,Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
Basazit	(Ce,La,Th,Y)PO ₄
Rabdophanit	(Ce,Y)PO ₄ .H ₂ O
Weinschenkit	YPO ₄ .2H ₂ O
Ksenotim	YPO ₄

Çizelge 4: Nadir toprak elementleri içeren karışık mineral oksitler

Karışık oksitler (Özellikle Nb, Ta, ve Ti içeren)	
Brannerit	$(U,Ca,Fe,Th,Y)_3Ti_5O_{16}$
Uraninit	$(U,Th,Ce,Y,Pb)O_2$
Eschynit-priorit serisi	
Eschynit	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
Priorit	$(Y,Er,ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
Euxenit-polycras serisi	
Euxenit	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
Polycras	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$
Fergusonit-formanit serisi	
Fergusonit	$Y,Er,U,Th)(Nb,Ta,Ti)O_4$
Formanit	$(Y,Er,U,Th)(Ta,Nb)O_4$
Loparit	$(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)_2O_6$
Perovskit	$CaTiO_3$
Piroklor-mikrolit serisi	
Betafit	$U,Ca)(Nb,Ta,Ti)_3O_9.nH_2O$
Mikrolit	$(Na,Ca)_2(Ta_2O_6(OH,F))$
Piroklor	$(Na,Ca)_2(Nb_2O_6(OH,F))$
Samarskit	$(Y,Er,Ce,U,Fe,Th)(N,Ta)_2O$
İtrotantalit	$(Fe,Y,U,Ca)(Ta,Nb,Zr,Sn)O_4$

Dünyadaki NTE'lerin en önemli üretim kaynağı bastnazit $(Ce,La,Nd,Pr)F(CO_3)$ mineralidir. Bunların yanı sıra NTE'ler ksenotim içeriğinde, plaser yataklarda, uranyum ve bozuşmuş killerle birlikte ve karbonatitlerde de bulunmaktadır.

NTE'ler yer kabuğunda değişik oranlarda çok geniş bir alana yayılmış olarak yaklaşık 160'dan fazla mineralin içeriğinde bulunmaktadır. Bunların içinde ekonomik olarak işlenebilir mineral sayısı 10 civarında olup önemli olanları Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 5: Ekonomik öneme sahip nadir toprak element mineralleri

Mineral	N.T. Oksit içeriği %	Yoğunluğu gr/cm ³
Bastnazit $[(Ce, La) CO_3] F$	72	4.95-5.0
Monazit $(Ce,La,Nd,Th) PO_4$	60-70	4.6-5.4
Ksenotim $Y PO_4$	53-65	4.4-5.1
Cerit $(Ca,Mg)_2 Ce_3(SiO_4)_7 \cdot 3H_2O$	60-70	4.70-4.86
Aeschynite $(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2(O.OH)_6$	16-29	4.82-4.93
Samarskit $(Y,Er,Fe,Mn,Ca,U,Th,Zr)(Nb,Ta)_2(O.OH)_6$	10-38	5.6-5.8, Ort. = 5.69
Fergusonit $(Y,Ce,U,Th,Ca)(Nb,Ta,Ti)O_4$	31-44	4.3-5.8, Ort. = 5.05

Dünya nadir toprak element üretiminin % 95'i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden gerçekleştirilmektedir. Bu üç mineralin içerdiği NTE'ler Çizelge 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6: Üç mineralin içerdiği nadir toprak elementler

Grubu	Bastnazit,%	Monazit,%	Ksenotim,%
Lantanyum	33.2	20	-
Seryum	49.1	43	-
Praseodimiyum	4.3	4.5	-
Neodimiyum	12	16	-
Samariyum	0.8	2.5	1.2
Europiyum	0.12	0.1	0.01
Gadoliniyum	0.17	1.5	3.6
Terbiyum	160 ppm	0.05	1.0
Disprosiyum	310 ppm	0.6	7.5
Holmiyum	50 ppm	0.05	2.0
Erbiyum	35 ppm	0.2	6.2
Tulyum	8 ppm	0.02	1.27
Ytterbiyum	6 ppm	0.1	6.0
Lutetiyum	1 ppm	0.02	0.63
Yttriyum	-	2.5	60.0

2.Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları

Nadir toprak elementleri, yeşil enerji teknolojilerinde de kullanılmaları nedeniyle **yeşil elementler** olarak da isimlendirilmektedir.

Bu elementler metal, alaşım veya bileşikler halinde kullanılmaktadır. NTE'lerin kimyasal benzerlikleri nedeni ile birbirinden ayrılmaları oldukça zordur.

Resim 1: Bazı nadir toprak elementler ve kimyasalları

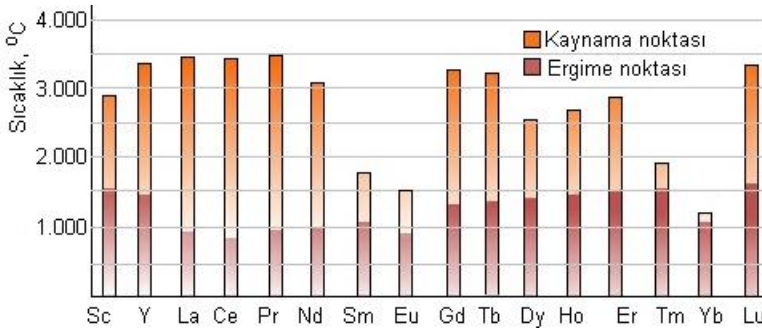


Resim 2'de NTE'lerin kullanıldığı bazı malzemeler gösterilmiştir.

Resim 2: Nadir toprak elementleri kullanım alanları

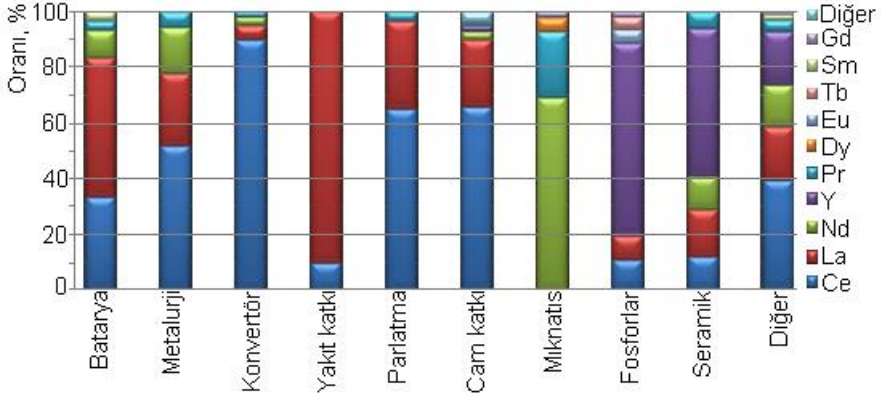
NTE'ler oksit, metal ve değişik kimyasal bileşikler olarak pazarlanıp kullanıldığı gibi yüksek sıcaklıkta duraylı olmaları nedeniyle kaliteli metal alaşım üretiminde de kullanılmaktadır.

Grafik 1'de NTE metallerinin ergime ve kaynama noktaları verilmiştir.

Grafik 1: Nadir toprak element metallerinin ergime ve kaynama noktaları

Katkı maddesi olarak NTE'leri içeren malzemeler kararlı, yüksek sıcak ve korozyona dayanıklı hafif malzemelerdir. Bu özellikleriyle NTE'leri bilgisayar, hibrid araçlar, yüklenebilir piller, cep telefonları, düz televizyon ekranları, dizüstü bilgisayarları, rüzgar türbinleri, tıbbi görüntüleme cihazları, radar sistemleri, katalitik çeviriciler, korozyona daha dayanıklı metal alaşımları, uçak motorları, tıp, seramik, cam üretiminde, petrol arıtmada kullanılmaktadır.

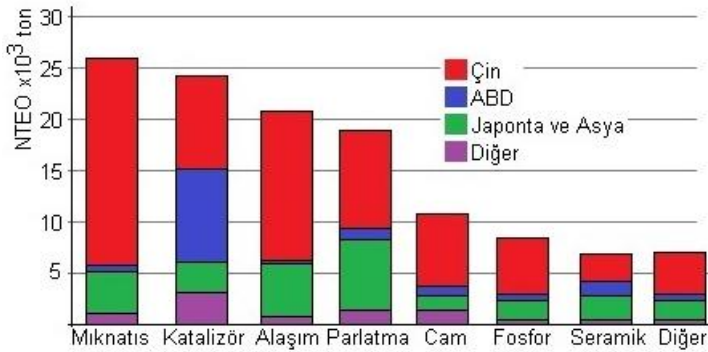
NTE'ler değişik malzeme üretiminde değişik oranlarda kullanılmaktadır. Grafik 2'de bu elementlerin kullanıldığı malzemeler ve kullanım oranları gösterilmiştir.

Grafik 2: Nadir toprak elementleri kullanım oranları

Kaynak: www.altenergystocks.com

NTE'leri kullanımı teknoloji ve ürüne bağlı olarak ülkelere göre değişmektedir. Miknatisin, telefon kulaklığından elektrik motor üretimine kadar çok geniş bir kullanım ve uygulama alanı mevcuttur. NTE'lerin önemli bir kullanım alanı da kaliteli alaşım üretimidir.

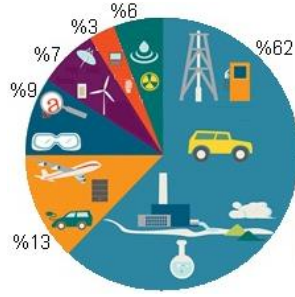
Grafik 3'de ürün çeşitliliğine göre ülkelerdeki NTE kullanım alanlarının yaklaşık dağılımı gösterilmiştir.

Grafik 3: Nadir toprak element oksit kullanım alanları

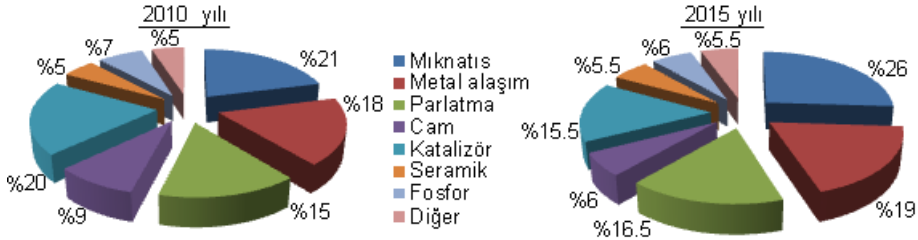
Kaynak: Industrial Mining Company, Avustralya, 2011

Grafikten Çin'in NTE'leri ileri teknoloji ürün üretimi kullanımında söz sahibi olduğu görülmektedir. Çin NTE üretim, tüket ve teknoloji olarak dünyada rekabet edilemeyen tek ülke konumundadır.

Grafik 4'de NTE'lerin temel kullanım alanları ve kullanım oranları gösterilmiştir.

Grafik 4: Nadir toprak elementlerin temel kullanım alanları ve oranları

2010 yılından 2015 yılına kadar NTE'lerin kullanım alanlarındaki değişim Grafik 5'de gösterilmiştir.

Grafik 5: Nadir toprak elementleri kullanım alanlarındaki değişim

Grafiklerden önümüzdeki yıllarda NTE'lerin ağırlıklı olarak mıknatıs, metal alaşımı ve parlatma amacıyla kullanım oran ve miktarının artacağı tahmin edilebilmektedir.

Resim 3'de cep telefonunda kullanılan NTE'ler gösterilmiştir.

Resim 3: Cep telefonunda kullanılan nadir toprak elementler

Kamera
Yttriyum
Lantanyum

Hoperlör
Neodimiyum
Praseodimiyum
Terbiyum
Disprosiyum

Batarya
Lantanyum
Praseodimiyum

Elektronik devreler
Neodimiyum
Praseodimiyum
Disprosiyum
Lantanyum
Gadolinyum



Cam parlatma
Seryum
Lantanyum
Praseodimiyum

Titreşim sistemleri
Neodimiyum
Lantanyum
Praseodimiyum

Renkli ekranlar
Europiyum
Yttriyum
Terbiyum
Lantanyum
Disprosiyum
Praseodimiyum
Gadolinyum

Resim 4'de otomobilde NTE'lerin kullanıldığı kısımları gösterilmiştir.

Resim 4: Nadir toprak elementleri kullanımı



Fotoğraf makinesi, gözlük camları ve televizyon ekranlarının parlatılmasında seryum oksit kullanılmaktadır. Saf neodimiyum oksit cama mor renk vermektedir. Praseodimiyum ve neodimiyum karışımı, televizyon ekranlarında parlama-yı önlemektedir.

NTE kullanılarak alüminyum, magnezyum, vanadyum gibi çok değişik özel metal alaşımları üretilebilmektedir. NTE'li alaşımlar demir-krom ve çelik alaşımlarında korozyona karşı direnci arttırmaktadır.

Bazı NTE'ler değişik sıcaklıklarda ferro manyetik, antiferro manyetik ve para manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikleri ile NTE'lerden güçlü mıknatıslar üretilmektedir.

NTE kullanılan katalitik çeviriciler bir çeşit çelik kutuya benzemektedir. Egzoz gazı atmosfere bırakılmadan önce bu çeviriciye verilmektedir. Çevirici içindeki kimyasal maddeler egzozdan çıkan kullanılmış yakıtın içerdiği CO, HC, NO_x ile tepkimeye girerek bu gazları çevreyi olumsuz yönde etkilemeyen CO₂ H₂O N₂'ye dönüştürmektedir. Katalitik çeviricileri olan araçlarda kurşunsuz benzin kullanılmamasının nedeni, benzindeki kurşunun çeviricideki kimyasal maddelerin üzerini kaplayarak etkisiz hale getirmesidir.

Neodimiyum, seryum, skandiyum ve yttriyum gibi nadir toprak metalleri genellikle yumuşak ve kolay işlenebilir özelliktedir. Bu metallerin renkleri gri ile gümüş beyazı arasında değişmektedir. Ergime sıcaklıkları 800-1675°C arasındadır.

Çin dünyada en büyük NTE üreticisi, ihracatçı ve tüketici ülke konumundadır. Diğer dünya ülkeleri NTE teknolojisi konusunda Çin'e bağımlı durumundadırlar. Bu nedenle bazı uluslararası firmalar ileri teknoloji ürünleri için fabrikalarını Çin'de kurmuşlardır. Bu süreçte firmalar Çin'deki ucuz işçiliği de kendi adlarına fırsata çevirmişlerdir.

NTE kullanılarak üretilen ürünlerin kullanıldığı son ürünler Resim 5'de gösterilmiştir.

Resim 5: Nadir toprak elementlerin kullanıldığı son ürünler**Mıknatis**

Hard disk
Disk sürücü motoru
Fren sistemi
Araç parçaları
Sürtünmesiz rulman
Manyetik soğutma
Mikrodalga güç tüpü
Jeneratör
Mikrofon-hoperlör
Haberleşme sistemi
MR sistemi

Nd, Tb, Dy, Pr

**Fosforlar**

Floresans ampuller
Tıpta görüntüleme
Lazerler
Fiber optik

Ekran
Nd, Eu, Tb, Y, Er, Gd, Ce, Pr**Seramik**

Kapasitör
Sensör
Renklendirici
Starter
Refrakterler

Nd, Y, Eu, Gd, Lu, Dy, La, Ce, Pr

**Metal alaşımlar**

NiMH bataryalar
Yakıt hücreleri
Çelik
Kaliteli alaşımlar
Alüminyum
Magnezyum

Nd, Y, La, Ce, Pr

**Cam ve parlatma**

Parlatma
Boya ve kaplama
UV camları
Lens
Gözlük camları
X-ray cihazları

Nd, Gd, Er, Ho, La, Ce, Pr

**Katalizör**

Petrol rafineri
Katalitik çevirici
Yakıt katkıları
Kimyasal katkıları
Hava kirlilik kontrolü

Nd, La, Ce, Pr

**Savunma**

Uydu haberleşme
Yönlendirme sistemleri
Hava araç parçaları
Akıllı füzeler

Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Lu, Sm, Pr, La

Kullanıldığı ürünlerde NTE'ler ürünün ana hammaddesi olmayıp belirli oranlarda katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Örneğin mıknatis üretiminde değişik oranlarda Nd, Tb, Dy, Pr kullanılmaktadır. Bu elementlerin kullanım oranları üretilecek mıknatisin kullanıldığı ürünle ilgilidir. Bu mıknatisler kulaklık üretimi yanı sıra, hard disk ya da fren sistemi gibi daha işlevsel amaçlarla da kullanılmaktadır. Haliyle üretilecek mıknatisin gücü ve kalitesi de farklı olacaktır.

Yaygın bir kullanım alanı olan NTE'ler için ülkeler Çin'e bağımlı olmaktan kurtulmak amacıyla yeni rezerv arayışları içindedirler. 1960'lı yıllardan bu yana okyanus derinlerinde değişik kaynaklar aranmaktadır. 2011 yılında Japonya Pasifik Okyanusunun 3.500-6.000 metre derinliğinde dip çamurlarında terbiyum ve disprosiyum içeren NTE kaynakları bulduklarını, bu kaynakların dünya yıllık NTE gereksiniminin 1/5'ini karşılayacak büyüklükte olduğunu ifade etmişlerdir. Burada tartışılması gereken konu dipteki bu kaynağın yeryüzüne çıkarılmasının ekonomikliğidir.

2.1 Hafif nadir toprak elementlerin kullanım alanları

2.1.1 Skandiyum (Sc)

- Skandiyum gece aydınlatmalarında kullanılan gündüz ışığı etkisi yapan güçlü ampullerin üretiminde,
- Skandiyum-alüminyum savaş uçaklarının hafif olması ve daha iyi manevra yapabilmesi için uçak gövdesi üretiminde,
- Skandiyum-alüminyum güçlü ve hafif olduğundan bisiklet gövdesi üretiminde,

Resim 6: Skandiyumun kullanıldığı ürünler

- Gadolinyum-skandiyum-galliyum-garnet kristalleri savunma amaçlı malzeme ve cihaz yapımında,
- Yitriyum-skandiyum-gallium garnet lazer, dişçilikte kanal tedavilerinde,
- Hafif ve mukavemetli olduğundan skandiyum-alüminyum silah üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.2 Lantanyum (La)

- Yüklenebilir nikel metal hibrit bataryalar, hibrit araçlar ve diz üstü bilgisayarlar için enerji kaynağı olarak,
- Lantanyum içeren nadir toprak bileşikler, karbon esaslı aydınlatmada ve özellikle endüstrisinde, stüdyo aydınlatmalarında ve projeksiyon makinalarında,
- Kameralarda kullanılan fiber optik kabloların data aktarım hızını artırmada, yüksek çözünürlüklü kamera, teleskop, gece görüş dürbünleri, kaliteli kamera merceği üretiminde,

Resim 7: Lantanyumun kullanıldığı ürünler

- La_2O_3 camın alkali direncini arttırdığından özel optik cam üretiminde,
- Granüllü dökme demir üretiminde az miktarlarla katkı maddesi olarak,
- Lantanyum içeren hidrojen emici sünger alaşımları kendi hacimlerinin 400 katı kadar hidrojen tutup verebilmekte, bu özellikleri ile enerji depolama sistemlerinde,
- Yakıtta katkı maddesi,
- Yüzme havuzlarında pH ayarı için,
- Rafinerilerde petrol arıtmada kullanılmaktadır.

2.1.3 Seryum (Ce)

- Seryum oksit, cam, metal ve değerli taşlar, bilgisayar çipleri, transistör ve diğer elektronik parçaları parlatmak için,
- Egzozdan çıkan gazlarının oluşturduğu kirliliğini azaltmak için katalitik çeviricilerde,

Resim 8: Seryumun kullanıldığı ürünler



- Floresan ampul üretiminde,
- Cam yapımında bileşen ve renk giderici,
- Petrol arıtmada katalizör olarak,
- Metalürjik ve nükleer uygulamalarda ısıya dayanıklı güçlü alaşımlı metal üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.4 Praseodimiyum, (Pr)

- Neodimiyum ile birlikte yüksek güçlü mıknatıs üretiminde,
- Sarı parlama ve ultraviyole ışınlarına karşı koruyucu cam ile kaynakçı ve cam üfleme gözlüğü yapımında,

Resim 9: Praseodimiyumun kullanıldığı ürünler



- Film stüdyolarında ışıklandırma ve projeksiyon amaçlı,
- Praseodimiyum tuzları, cam ve emaye renklendirmede, canlı sarı renkli porselen yemek takımı üretiminde,
- Kaynakçıların kullandığı koruyucu gözlüklerde praseodimiyumun bir bileşiği olan "didimiyum" camı üretiminde,
- Cam üretim sürecinde çıkan sarı ışığı filtreleme özelliği nedeniyle, cam işçileri için koruyucu gözlük üretiminde,
- Praseodimiyum oksit plastik, polietilen, soda şişesi, gıda paketleme, sandviç paketi ve süt karton ambalajların üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.5 Neodimiyum (Nd)

- Neodimiyum güçlü mıknatıs üretiminde kullanılmaktadır. Neodimiyum-demir-bor ($Nd_2Fe_{14}B$) mevcut en güçlü mıknatıslardandır. Bu mıknatıslar rüzgar enerjisi jeneratörlerinde, elektrikli araç motorlarında, kulaklık ve hoparlör yapımında kullanılmaktadır.
- Neodimiyum-yitrium alüminyum garnet lazer mesafe ölçme ve rehberlik sistem cihazlarında,

Resim 10: Neodimiyumun kullanıldığı ürünler



- Cam üzerinde, mor renkten şarap kırmızısına ve griye kadar farklı renklerde gölgeler yaratan renk verici özelliği nedeniyle bu camlardan geçen ışınlar çok keskin emilim bantları göstermektedirler. Bu özellikleri ile astronomi çalışmalarında,
- Praseodimiyum elementiyle birlikte, kaynakçıların ve cam yapımcılarının kullandıkları koruyucu gözlük üretiminde,
- Parlak mor camların ve kızılötesi ışınları süzen camların yapımında,
- Neodimiyum tuzları emaye renklendirmede kullanılmaktadır.

2.1.6 Prometiyum (Pm)

- Fosfor özelliğe sahip bir malzeme tarafından soğurulduğunda ışıdamaya yol açtığından ışıdayan boya, plastik üretiminde, saatlerin kadran ışıklandırmasında,
- Işığı enerjiye çeviren enerji pili üretiminde,
- Kalınlık ölçüm aletlerinde,

Resim 11: Prometiumun kullanıldığı ürünler



- Flüoresansların starterlerinde,
- Taşınabilir X-ışını kaynaklarında,
- Elektrikli battaniyelerde,
- Nükleer bataryalarda,
- Omuzdan atılan roketatarlarda hedef işaretlemeye,
- Uydularda yardımcı güç sağlayan ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Prometiyum en son belirlenen nadir toprak elementidir. Diğer minerallerin içinde çok az miktarda bulunmaktadır. Prometiyum'un ekonomik olarak işletilebileceği bir kaynağa henüz rastlanamamıştır. Uranyum minerali olan pitchblend çok az miktarda prometiyum içermektedir.

2.1.7 Europiyum (Eu)

- Televizyon (kırmızımsı-turuncu) ve enerji tasarruflu floresan ışıkları (kırmızımsı-turuncu ve mavi) kullanılan fosforlarda,
- Yitriumla oluşturduğu alaşım, renkli televizyonlarda kırmızı renk eldesinde,
- Lazerlerde,
- Europiyum oksit fosforun özelliği Euro ve diğer paraların sahtelerinden ayrılması,
- Europiyum EuB_6 , nükleer reaktörlerde füzyon kontrolü için kullanılmaktadır.

Resim 12: Europiumun kullanıldığı ürünler



Daha önceki yıllarda televizyon turuncu bir renk olarak görülen gerçek kırmızı renk 1964 yılında europium kullanılarak sağlanmıştır. Televizyon üretimi için europium oksit ilk olarak Molycorp, Molibdenium Corporation of America tarafından üretilmiştir.

2.1.8 Samariyum (Sm)

- Kalıcı mıknatıs üretiminde,
- X-ışınli lazerler, hassas güdümlü silahlarda,
- Endüstrisinde karbon esaslı aydınlatmada,
- Etil alkolün hidrojenlendirilmesinde ve hidrojen arındırılmasında kullanılan samariyum oksit üretiminde,

Resim 13: Samaryumun kullanıldığı ürünler

- Samaryum x-ray radyoloji uygulamalarına,
- Kızılötesi ışığın soğurulması amacıyla optik camlarda kullanılmaktadır.
- Nükleer santrallerde nötron soğurucu olarak işlev görmektedir.

Samaryum kobalt mıknatıslar 70'li yıllarda kaset çalar, bilgisayar disk sürücüler, kulaklıklar, hoparlör, gitar gibi çok değişik cihaz üretiminde kullanılmıştır.

Samaryum nadir toprak element içeren minerallerde bulunmaktadır. Birincil kaynağı karbonatitler ve bastnazit mineralidir. Aynı zamanda monazit mineralleri içinde de bulunmaktadır.

2.1.9 Gadolinyum (Gd)

Gadolinyum süper iletken özellikler gösteren ferro manyetik bir metaldir. Oda sıcaklığında da güçlü bir manyetik özellik göstermektedir.

- Gadolinyum-yitrium birleşiminden oluşan garnet mikrodalga üretiminde,
- Demir, krom ve benzeri metal alaşımlarına %1 oranında katıldığında bu alaşımların işlenebilirliği, ısıya ve oksidasyona karşı dirençlerini yüksek oranda artırmaktadır.

Resim 14: Gadolinyumun kullanıldığı ürünler

- Gadolinyum bileşikleri, televizyonlarda renk maddesi olarak,
- Hastaya gadolinyum kontrast bileşikleri enjekte edilerek MR taramalarında sonuç netliğini artırmada,
- Bölünmeyi kontrol etmek için nükleer reaktör çubuklarında,
- Yitrium gadolinium garnet veya yitrium gallium garnet değişik elektronik devrelerde ve radarlarda kullanılmaktadır.

Gadolinyum kaynağı hafif toprak element mineralleri, karbonatitler, bastnazit, monazit, çökeltme yataklar, pegmatitler, alkaline kompleks yataklardır.

2.2 Ağır nadir toprak elementlerinin kullanım alanları

2.2.1 Tulyum (Tm)

- Pahalı olduğundan kullanım alanları sınırlıdır. Nükleer reaktörde ışın bombardımanına uğratılan Tm-169 izotopu, portatif X-ışını ekipmanında radyasyon kaynağı olarak,
- Doğal tulyum, seramik manyetik maddeler olan ferritlerde ve mikrodalga fırınlarda kullanılmaktadır.

Resim 15: Tulyumun kullanıldığı ürünler



- Tulyum ile aktive edilen lanthanyum oksit bromit tıp ve dışçilikte insanların maruz kaldığı radyasyonu minimize etmek amacıyla,
- Tulyum iyodit stadyum, film çekimi ve sahne ışıklandırılmasında,
- Tulyum tıpta cam lazerler, laparoskopik ve endoskopik tıbbi uygulamalarda lazer olarak kullanılmaktadır.

2.2.2 Terbiyum (Tb)

- Floresan ampuller ve tüpler (sarı-yeşil) fosforlar,
- X-ışını yoğunlaştıran ekranlarda (sarı-yeşil, mor ve mavi),
- Sodyum terbiyum borat, katı hal elektronik elemanlarda,
- Terbiyum oksit, renkli televizyon tüplerinde kullanılan yeşil fosforu etkin hale getirici,
- ZrO_2 ile birlikte yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerini sağlamlaştırıcı kristal olarak,

Resim 16: Terbiyumun kullanıldığı ürünler



- Alaşımlarda, lazerlerde ve elektronik aletlerin üretiminde,
- Yüksek yoğunluklu yeşil emiter projeksiyon televizyonlarda,
- Terbiyum-demir-kobalt CD ve DVD'lerde kullanılmaktadır.

2.2.3 Disprosiyum (Dy)

- Yüksek mukavemetli kalıcı mıknatıs üretiminde,
- Romatizma eklem tedavisinde,
- Radyasyon etkisini tespit etmek ve izlemek için radyasyon yaka kartlarında,
- Disprosiyum-kadmiyum alaşımları, kızılötesi ışık kaynağı olarak, kimyasal tepkimeler üzerindeki çalışmalarda,

Resim 17: Disprosiyumun kullanıldığı ürünler



- Vanadyum ve diğer NTE'lerle birlikte, lazer yapımında,
- Disprosiyum-nikel karışımı dolgu, nükleer santrallerde soğutucu çubuk olarak kullanılmaktadır. Bu dolgu maddesi, uzun süreli nötron bombardımanında boyutlarında bir değişiklik olmaksızın nötronları soğurabilme özelliğine sahiptir.
- Terfonel-D içinde disprosiyum sonar sensor, konumlandırıcı,
- Disprosiyum fosfit, DyP, lazer diyotlarında, yüksek güç ve yüksek frekans uygulamalarında yan-iletken,
- Neodyum-demir-bor mıknatıslarına disprosiyum ilavesiyle bu mıknatısların kullanıldığı elektrikli araçlarda çalışma sıcaklığının yükseltilmesinde,
- Sıcaklığa dayanıklı metal ya da porselen içindeki disprosiyum oksit füzyon olayının kontrolü için,
- CD ve DVD kaplamalarında kullanılmaktadır.

Terfenol-D terbiyum, disprosiyum ve demir oluşan bir alaşımdır. Yoğunluğu 9.3 gr/cm^3 , formülü $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.92}$ 'dir.

Demir, bor ve neodimiyum mıknatıs alaşımları 300°C üzerinde manyetik özelliğini kaybetmektedir. Bu alaşıma %5 oranında disprosiyum katıldığında alaşımanın Curie noktası yükselmektedir. Bu özelliği ile alaşım türbinlerde ve diğer motorlarda yaygın olarak kullanıma olanağı bulmuştur. Disprosiyum kullanılarak elektrikli motorlardaki mıknatıs ağırlığı da düşürülmektedir.

2.2.4 Holmiyum (Ho)

- Nötron soğurma özelliği nedeniyle, nükleer santrallerde kontrol çubuk üretiminde,
- Uzak mesafelerden nesnelere algılama ve 3 boyutlu görüntülerini oluşturmak için lazer sistemlerinde,

Resim 18: Holmiyumun kullanıldığı ürünler



- Helikopter ve savaş uçaklarının, füzelere karşı korunmaya yönelik mesafe ya da ısı olarak yanıltıcı sistemlerinin üretiminde,
- Tıpta yaygın olarak kullanılan lazer operasyonlarında,
- Hassas radar sistemlerinde,
- Kübik zirkon mücevherlerde şeftali ve sarı renk vermek amacıyla kullanılmaktadır.

2.2.5 Erbiyum (Er):

- Fiber optik bir amplifikatör gibi, medikal ve dişçilikte kullanım için lazerlerde,
- Cam boyamada,
- Vanadyum elementine eklendiğinde, sertlik ve işlenebilirliğin artırılmasında,
- Erbiyum oksit pembe renkli olup cam, porselen, emaye sırlarında renklendirici olarak,
- Yüzey kırışıklıklarını kaldırmak amacıyla dermatolojide kullanılan lazerlerde,
- Erbiyum oksit renk ve kontrast algısını artırmak için güneş gözlüklerinde,

Resim 19: Erbiyumun kullanıldığı ürünler



- Erbiyum oksit takı sektöründe, dekoratif cam ve seramik sırlarında,
- Erbiyum oksit dışarıdan uzun mesafelere sinyal taşıyan fiber optik kablolarında,
- Geri dönüşümlerde erbiyum ve çinko oksit camları renksiz hale getirmede,
- Erbiyum oksit ile pembe, saydam kübik zirkon renklendirilmede,
- Nükleer santrallerde füzyon kontrolünde kullanılmaktadır.

2.2.6 Yttriyum(Y)

- Yttriyum fosforlar enerji tasarruflu floresan lambalar ve ampullerde,
- Yüksek sıcaklığa karşı metal yüzeylerde termal kaplama olarak,

Resim 20: Yitriumun kullanıldığı ürünler

- Metal alaşımlarının gücünü artırmada,
- Mücevher sektöründe,
- Jet motorlarında çok yüksek sıcaklığa karşı zirkon ile desteklenmiş yitrium bariyer üretiminde,
- Savunma, tıp ve grafik çizimlerinde kullanılan lazerlerde,
- Yitrium-demir-garnet savunma sistemlerinde elektronik parça üretiminde,
- Metal kesme aletlerini sıcaklık karşısında korozyona karşı korumada kullanılmaktadır.

2.2.7 Yiterbiyum(Yb)

Yiterbiyum mineralinde diğer iki element, **litriyum** ve **erbiyum** isimlerinin beraberce anılmaktadır.

- Yiterbiyum paslanmaz çeliğin dayanıklılığını, tanecik inceliğini ve diğer mekanik özelliklerini iyileştirmede, metalürji ve deneylerde,

Resim 21: Yiterbiyumun kullanıldığı ürünler

- Darbeli yeşil yiterbiyum fiber lazerler, mikro makineleşme, dokuma ve araç parçası kimlik numaralarını, tıbbi ürünlerin işaretlemeğinde,
- Yiterbiyum lazerler elmas işlemede,
- Türbin kanatlarının, makine parçalarının, pistonların vb yiterbiyum lazerle yüzey sertleştirmesinde,
- Radyoaktif Yiterbiyum-169 kanserli hücrelerle mücadelede,
- Yiterbiyum metal depremlerde zemin deformasyonları izlemek için üretilmiş basınç göstergelerinde kullanılmaktadır.

2.2.8 Lutetiyum (Lu)

Lutetiyum tantalat (LuTaO) 9.81 g/cm³ yoğunluğu ile bilinen radyoaktif olmayan beyaz metaldir. Lutetiyum lanthanit elementleri içinde en pahalı olanıdır.

- Termal nötron etkinliği sonrasında saf beta ışınımı yayan kararlı lutetiyum çekirdekleri, çatlatma, alkilasyon, hidrojen ekleme ve polimerizasyon işlemlerinde katalizör olarak,
- Meteorolojide rüzgar hızı, yönü, hava kirliliği ve nem ölçmede,
- Tıpta, tomografi cihazlarında,

Resim 22: Lutetiumun kullanıldığı ürünler



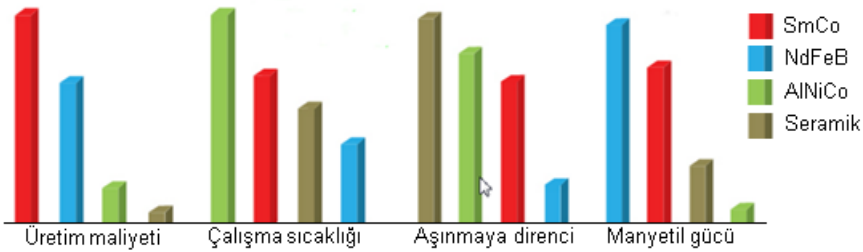
- Lutetiyum alüminyum garnet kullanılarak yapılmış yüksek kırılma indeksi optik lensler yüksek teknoloji entegre devrelerinde,
- Lutetiyum-177 radyoizotopu küçük, yumuşak tümörlerin radyoterapisinde kullanılmaktadır.

Not: Bu bölüm ağırlıklı olarak <http://www.reehandbook.com/holmiyum.html> sayfasından alınan bilgilerle düzenlenmiştir. NTE'lerle ilgili bu sayfadan daha detaylı bilgi edinilebilir.

3. Nadir toprak element metallereinden mıknatıs üretimi

Mıknatıslar değişik şekillerde gruplandırılabilmelerine karşın temel sınıflandırma olarak kalıcı mıknatıslar, geçici mıknatıslar ve elektro mıknatıslar olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Mıknatısların yapıları da farklıdır.

Grafik 6: Mıknatıs çeşitlerinin karşılaştırılması



Neodimiyum demir bor (NdFeB), samaryum kobalt (SmCo), alnico ve seramik veya ferrit mıknatıslar olarak dört çeşit kalıcı mıknatıs vardır:

Samaryum kobalt (SmCo) güçlü mıknatıslar olup manyetikliğin giderilmesi zordur. Değişik güçte SmCo mıknatıslar üretilebilmektedir. Bu mıknatıslar yüksek sıcaklığa ve oksidasyona karşı dirençlidir. 300°C sıcaklığa kadar dengelidir. Bu mıknatısların mekanik dayanımları zayıf ve kırılabilir olup pahalıdır.

Sm-Co mıknatıslar özellikle yarış araba motorlarının türbolarında, merkezkaç pompalar ve pervaneler gibi yüksek sıcaklıktaki çalışma ortamlarında kullanılmaktadır.

Neodimiyum demir-bor (NdFeB) mıknatıslar da güçlü mıknatıslar olup, düşük mekanik kuvvete sahip, kırılğan yapıda aşınmaya karşı dirençsizdir. Altın, demir veya nikelle kaplandığında çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Neodymium mıknatıslarını oluşturan ana metaller Nd, Fe, B, Dy, Co'dir.

Neodymium, demir, demir-bor, dysprosium ve kobalt, bakır, gallium, alüminyum ve diğer bileşikler karıştırılıp oluşturulan Nd₂Fe₁₄B fazı 1300°C sıcaklığın üzerinde vakum ortamında eritilmektedir.

Eritme işleminden sonra malzeme kırılmakta, jet değirmenlere 3µ boyutuna öğütülmektedir. Öğütülmüş malzeme, kullanım büyüklüğüne uygun olarak şekillendirilerek yaklaşık 4 tesla gücündeki manyetik bir ortamda yatay ve dikey yönde preslenmektedir.

Preslenmiş malzeme 1000°C sıcaklıkta vakumlu ortamda birkaç saat sinterlenmektedir. Sinterleme sürecinde malzemenin fiziksel değişimini ve yüzeyini kontrol etme olanağı yoktur. Ancak mıknatısın yüzeyinin çinko, nikel, Ni-Cu-Ni çok katmanlı metallere veya epoksi ile kaplanarak malzeme korozyona karşı korunurken, fiziksel etkenlerle parçalanması da önlenmektedir.

Neodimiyum mıknatısları daha ucuz olduklarından çok daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu mıknatıslar bilgisayarın sabit disk sürücülerini, akülü araçlar, hoparlör ve kulaklıklarda kullanılmaktadır.

Alnico (Al-Ni-Co) mıknatıslar yüksek sıcaklığa dayanıklı mıknatıslar olup sinterleme ya da döküm yöntemiyle üretilmektedir. Bu mıknatısları manyetikliğinin giderilmesi nispeten kolaydır.

Seramik veya ferrit mıknatıslar sinterlenmiş demir oksit ve baryum veya stronsiyum karbonatın sinterleme ya da preslenmesiyle kolay üretilen ucuz mıknatıslardır.

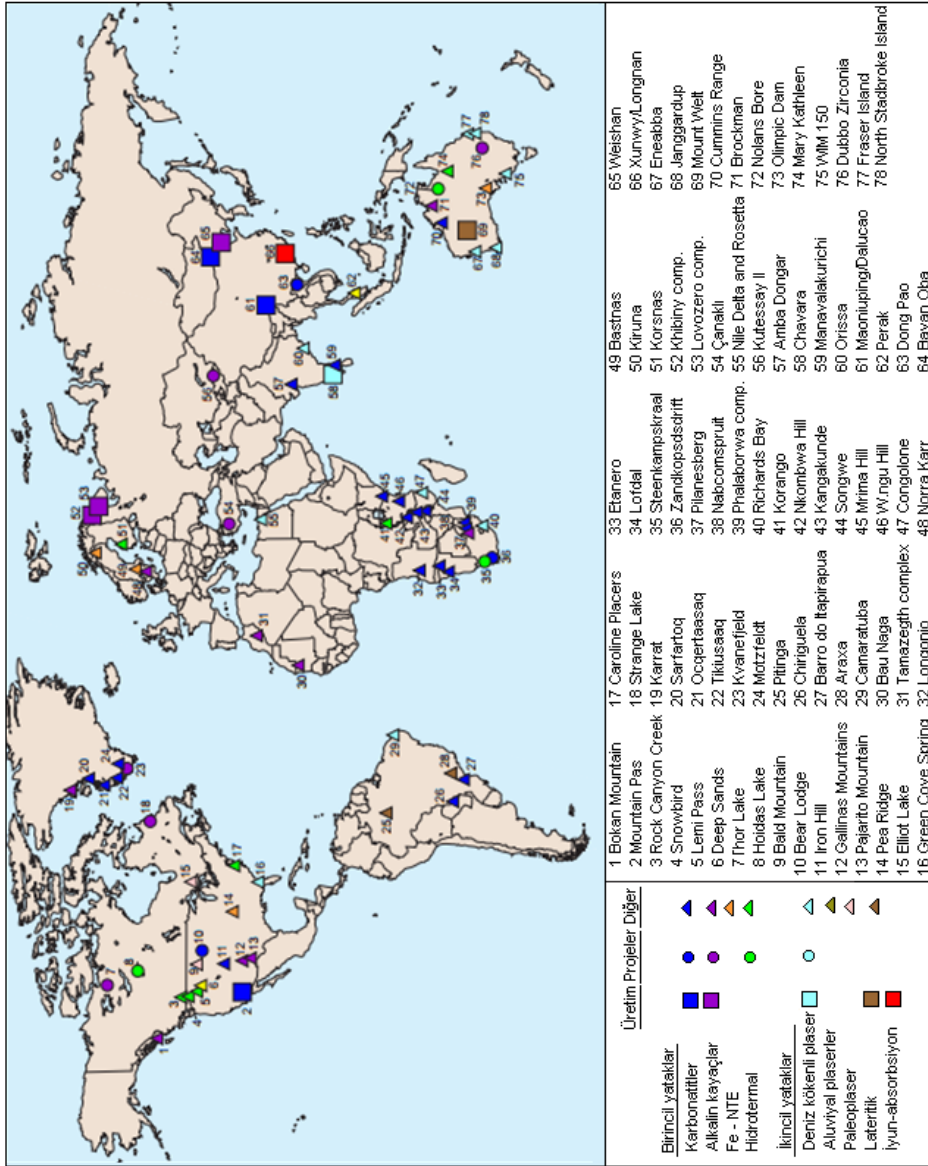
4. Dünya nadir toprak element rezervleri

NTE'leri doğada bileşik halde, özellikle oksitler halinde bulunmaktadır. NTE'ler "**nadir toprak metalleri, NTM**" ya da "**nadir toprak oksitleri, NTO**" olarak da tanımlanmaktadır. NTE'ler birçok benzer özelliklere sahip olup genellikle jeolojik olarak birlikte bulunmaktadırlar. NTE metalleri çoğu zaman "oksit" olarak pazarlanmaktadır.

Dünyada NTE rezervleri 8 ülkede yoğunlaşmış olup 140x10⁶ ton civarındadır. Çin NTE rezervi bakımından 55x10⁶ ton ile dünyada ilk sırada yer almaktadır.

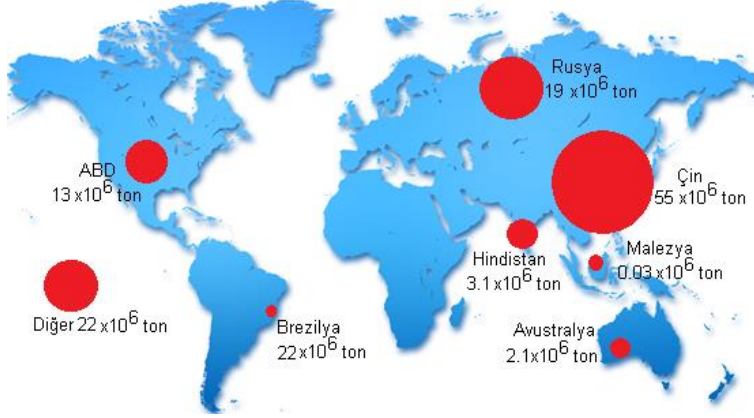
Harita 1'de dünyadaki NTE oluşumları gösterilmiştir.

Harita 1 : Dünya nadir toprak element oluşumları

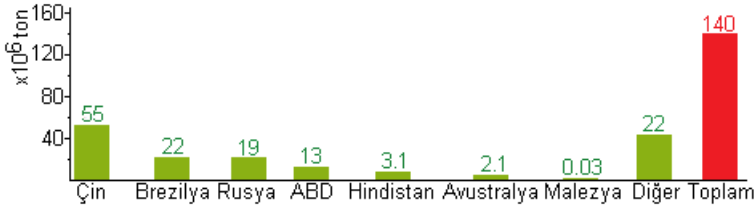
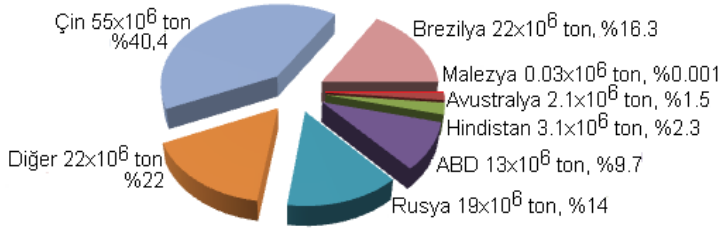


Kaynak: British Geological Survey

Harita 2'de NTE rezervlerinin ülkelere göre dağılımı gösterilmiştir.

Harita 2: Dünya nadir toprak elementleri rezervi

Grafik 7'de dünya NTE rezervleri, Grafik 8'de da bu rezervlerin % olarak dağılımı verilmiştir.

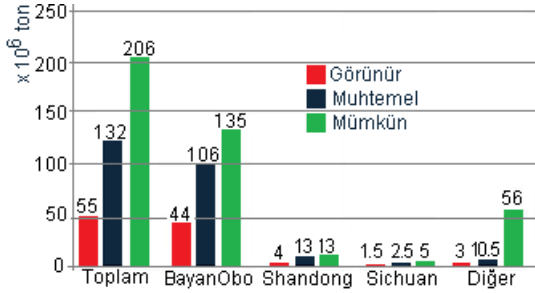
Grafik 7: Dünya nadir toprak element rezervi**Grafik 8: Dünya nadir toprak element rezervlerinin % dağılımı**

Kaynaklardaki NTE ile ilgili bilgiler incelendiğinde çok farklı rakamlarla karşılaşılmaktadır. Bunun nedeni ülkelerin stratejik olarak gerçek rakamlarını diğer ülkelerle paylaşmadıklarından, ancak istedikleri kadarını paylaştıklarından kaynaklanmaktadır. Bu gerçeğe dayalı olarak dünyada gerçek rezervin bundan çok daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir.

Çin, Mongolya'da The Bayan Oba nadir toprak element oksit rezervi 44×10^6 ton görünür rezerv olarak dünyanın en büyük rezervine sahiptir. Bu rezerv 1957 yılından bu yana işletilmekte olup Çin'in %70 hafif nadir toprak elementi bu işletmeden sağlanmaktadır. Bayan Oba madeninin yanı sıra Shandong, Sichuan da Çin'in önemli NTE yataklarıdır.

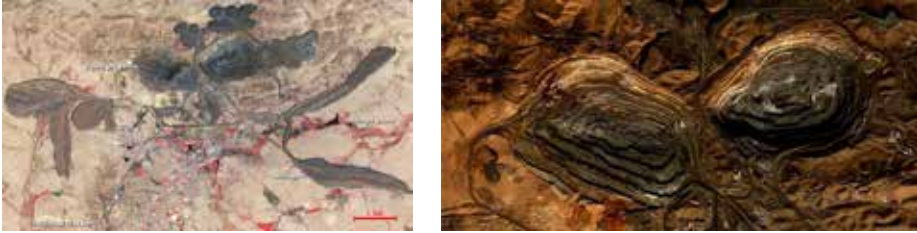
Grafik 9'da Çin'in NTE rezervleri gösterilmiştir.

Grafik 9: Çin nadir toprak element rezervleri



Çin'de Bayan Obo demir madeninden yan ürün olarak yıllık yaklaşık 50.000 ton NTE oksit üretilmektedir. Sichuan ve Mianning'teki bastnasit içeren karbonatit yataklarından 30.000 ton ve güneydeki kil yataklarından da yılda yaklaşık 10.000 ton NTE oksit üretimi gerçekleştirilmektedir.

Resim 23: Bayan Obo Madeni, Çin



ABD 4.000 ton/yıl ile dünya nadir toprak element üretiminin %3.5'ini gerçekleştirmektedir. 10.000 ton/yıl civarında tüketim ile, Çin ve Japonya'dan sonra 3.sırada yer almaktadır.

ABD 13×10^6 ton rezerv ile nadir toprak element dünya rezervinin %9'una sahiptir. Kaliforniya'da MolyCorp tarafından işletilen The Mountain Pass madeni 1960 yılından bu yana işletilmektedir. Bu maden 2002 yılında maliyet ve nadir toprak elementlerdeki fiyat düşüşleri nedeniyle kapatılmış, 2012 yılında tekrar işletmeye alınmıştır. İşletmenin yıllık kapasitesi 15.000 t/y NTE civarındadır.

Resim 24: Molycorp Madeni, Mountain Pass, California, USA

Hindistan 2.900 t/y üretimi dünya üretiminin %2.6 karşılık gelmektedir. Rezerv olarak da dünya rezervlerinin %2.3'üne, 3.1×10^6 ton NTE rezerve sahip olduğu tahmin edilmektedir.

Devlete ait Hint Nadir Toprak Elementleri Limited şirketi dört plaser monazit rezervi işletmektedir. Bu işletmelerin ikisi Aluva ve Chavara Kerala eyaletinde, diğer ikisi Manavalakurichi'da Tamil Nadu ve Chatrapur'da yer almaktadır.

Rusya'da nadir toprak mineralleri üretimi dünya üretiminin %2.1'ine karşılık gelen 2.400 t/y'dır. Yıllık tüketimi de yaklaşık 1.500 t/y olup 2020 yılında 6.000 tona ulaşması beklenmektedir.

Murmansk Oblast'deki Lovozero madeni Rusya'nın tek nadir toprak elementleri üretilen işletmesidir. 2013 yılında devlet Rostec ve özel ITS şirketlerinin ortak girişim ile, 60 yıldan bu yana Sverdlovsk eyaletindeki devlete ait Uralminatsit işletmesindeki 83.000 ton NTE stokunu işlemeye başlamışlardır. Ortak girişim aynı zamanda Yakutia bölgesinde yitrium, niobyum oksitleri, skandiyum ve terbiyum içeren 150×10^6 ton Tomtor rezervi üzerinde çalışmaktadır.

2013 yılında **Avustralya** nadir toprak element mineralleri üretimi 2.000 t/y olup bu üretim dünya üretiminin yaklaşık %1.8'idir. Ülkenin nadir toprak element rezervleri dünya toplamının yaklaşık 1.5%'ine karşılık gelen 2.1×10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir.

2011 yılında Lynas Corporation Ltd (Lynas) şirketi Avustralya'da, Batı Avustralya Mount Weld bölgesinde dünyanın en zengin NTE rezervlerini bulunduğunu açıklamıştır. Ancak Mount Weld bölgesinden üretilen madenin Malezya'da zenginleştirilmesi ve zenginleştirme sonrası atıkların bu ülkede kalması bölge halkının ve Malezya hükümetinin büyük tepkisini çekmiş, geçici izin verilmemiştir.

Mount Weld madenin 1.1×10^6 ton rezervi olduğu tahmin edilmektedir.

Kuzey Avustralya'da The Nolans Bore, güneyde Dubbo Zirconia madencilik projeleri üzerindeki çalışmalar sürdürülmektedir.

Vietnam'ın 2013 yılında NTE üretimi 220 ton olarak gerçekleşmiştir. Vietnam şirketi Lai Chau-VIMICO ile Japon şirketi Dong Pao aralarında anlaşmayla yaparak Vietnam'ın Lai Chau eyaletinin Tam Duong bölgesindeki nadir toprak elementi rezervini beraberce işletme konusunda anlaşmışlardır. İlk aşamada yılda 10.000 ton nadir toprak elementi üretilmesi planlanmıştır.

Brezilya'nın nadir toprak elementleri rezervi 22×10^6 ton civarındadır. Brezilya'nın 2013 yılında yıllık üretimi 140 ton olarak gerçekleşmiştir. Niyobyum ve tantal ülkede üretilen iki ana NTE'leri durumundadır.

Brezilya'nın en büyük niobyum rezervi Araxa bölgesinde Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) firmasının sahip olduğu rezervdir. Goias eyaletinde Catalao ve Ouvidor şehirlerine yakın bölgede Anglo American's Niobium Şirketi dünyanın en büyük niobium üreticisi durumundadır.

Dünyanın büyük tantalyum üretiminin yapıldığı yerlerden biri olan, Belo Horizonte'ye yakın The Mibra madeni Advanced Metallurgical Group (AMG) tarafından işletilmektedir. Diğer taraftan 28×10^6 tonluk bir neodimiyum rezervinin de Batı Bahia bölgesinde bulunduğu açıklanmıştır.

Malezya'nın NTE'leri tahmini rezervleri 30.000 ton, 2013 yılı üretimi de 100 ton civarındadır. Malezya'nın nadir toprak mineral üretimi ağırlıklı olarak kalay üretiminde ikincil ürün olarak kazanılmaktadır. Bu arada Pahang bölgesinde yaklaşık 15 değişik NTE oksidi içeren Merapoh rezervi üzerinde çalışma sürdürülmektedir.

Çin, $\sim 140 \times 10^6$ ton ile dünyada en büyük NTE rezervine sahip olması yanı sıra, en büyük üretim ve tüketicisi de konumundadır.

Harita 3'de NTE kaynakları, Çizelge 7'de bu kaynakların isimleri gösterilmiştir.

Harita 3: Dünyada nadir toprak elementleri kaynak haritası



Çizelge 7 : Dünyada nadir toprak element kaynakları

No	NTE yatağı	Rezervi, ton	Üretim kapasite, ton
1	Bayan Obo	56.392.000	55.000
2	Jianxi	9.303.300	55.000
3	Sichuan	510.000	10.000
4	Morro Dos Seis Lagos	11.730	650
5	Orissa	?	12.700
6	Lovozerskoye	1.150.00	4.000
7	Mount Weld	1.183.400	22.000
8	Mountain Pass	1.840.000	42.402
9	Dubbo	545.340	2.580
10	Nolans Project	848.000	20.000
11	Nechalacto	3.057.000	9.296
12	Holdas Lake	62.208	5.000
13	Kvanefjeki	4.889.9090	43.700
14	Bear Lodge	398.860	10.000
15	Strang Lake	1.147.082	12.120
16	Zandkopsdrift	947.000	17.039
17	Steenkampskraal	29.400	2.500
18	Ulba	?	13.608
19	Zeus	31.800	?
20	Wigu Hill	?	?
21	Lofdal	?	?
22	Pintigna	?	?
23	Eco Ridge	67.222	?
24	Kutessay II	?	1.000
25	Tantalus	?	?
26	Narra Karr	326.700	5.000
27	Bokan Mountain	?	?
28	Lemhi Pass	567.455	?
29	Mau Xe North And South	11.740.000	30.000
30	Dong Pao	759.000	7.000
31	Rodeo De Los Molles	1.176.000	?

Kaynak: Joe Weisenthal, <http://www.businessinsider.com/rare-earth-map>

NTE kaynaklarının ülkelere yayıldığı görülmektedir. Ancak oluşumların çoğu da ekonomik olmadığından işletilme olanağı yoktur. Hatta üretim yapılan bazı madenler de zaman zaman maliyet ve arz-talebin etkisiyle faaliyetlerini durdurmakta, ekonomik olarak uygun olduğunda yatak tekrar işletmeye almaktadırlar.

2012 yılında Çin Devlet Konseyi Basın Ofisi “**Çin’de Nadir Toprak Elementlerine ilişkin Durumlar ve Politikalar**” başlıklı bir kitap yayınlamış, Pekin’de düzenlenen basın toplantısıyla bu kitabın tanıtımı yapılmıştır. Kitapta, Çin’deki nadir toprak elementleri rezervinin dünya toplamının sadece %23’ünü oluşturduğu belirtilmiş, geçmişte bunların “lahana ve havuç” fiyatına satıldığı ifade edilmiştir. Aynı yıl içinde Çin nadir toprak elementleri ihracatına kota konulmuş, ihracat fiyatlar yükseltilmiştir.

Çizelge 8’da dünyadaki önemli nadir toprak element rezervleri ile bu rezervler hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 8: Dünyadaki önemli nadir toprak element rezervleri

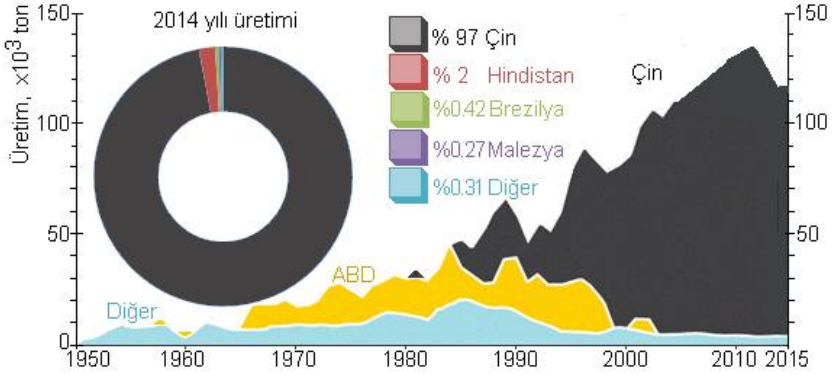
Rezerv	Ülke	Kayaç	Laterit	Tenör, %
Ngulla	Tanzanya	Karbonat	Evet	2.24 REO
Bayan Obo	Çin	Fe oksit, Cu, altın	Hayır	6 TREO
Strange Lake	Kanada	Alkali sokulum	H	1.16 REO
Bokan Mt.	ABD	Damar sistemi	H	0.08 TREO
Mt. Welt	Avustralya	Karbonat	E	7.9, 11.7 REO
Zandkopsdrift	G.Afrika	Karbonat	H	2.32 REO
Tantalus	Madagaskar	Granit	E	1.52 REO
Mt.Pass	ABD	Karbonat	H	8.24 REO
Bear Lodge	ABD	Alkali kompleks	H	3.6 REO
Dong Pao	Viyetnam	Granit	E	5.22 REO
Araxa	Brezilya	Karbonat	E	5 TREO
Jianghua	Çin	Granit	E	0.035 TREO
Mabounie	Gabon	Karbonat	E	NA
Maderia	Brezilya	Karbonat	E	NA
Pitinga	Brezilya	Apogranit kumtaşı	E	NA
Stronmberg	Avustralya	Bozuşmuş tuf, kum taşı	E	0.43 TREO

5. Dünya nadir toprak element üretimi

NTE üretimi zenginleştirilmesi, zenginleştirilmiş konsantrelerin kullanım amacına uygun hale getirilmesi bilgi, teknoloji, deneyim ve en önemlisi de uzmanlık gerektirmektedir. Bu özelliklerin tamamı da Çin’de toplanmıştır. Bu nedenle NTE içeren bir rezervin bulunması kadar bu rezervi işletebilecek bilgilere ve teknolojiye de sahip olunması gerekmektedir.

1950’lerde yılda 1.000 tonun altındaki NTE üretimi, gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde 150×10^6 tonlara ulaşmıştır.

Grafik 10’da 1950 yıllardan günümüze kadar gerçekleşen NTE üretimi gösterilmiştir.

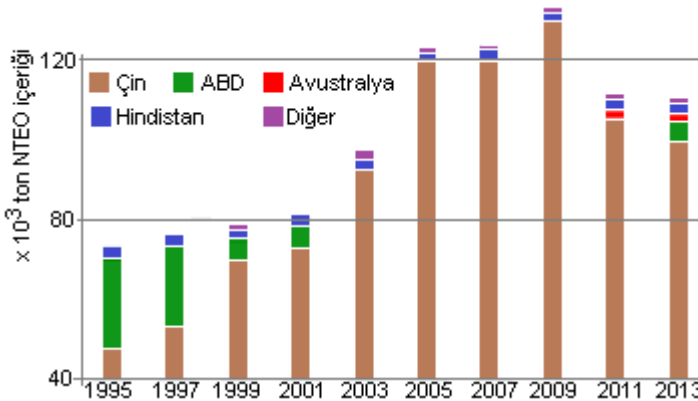
Grafik 10: 1950-2015 yılları arası nadir toprak element üretimi

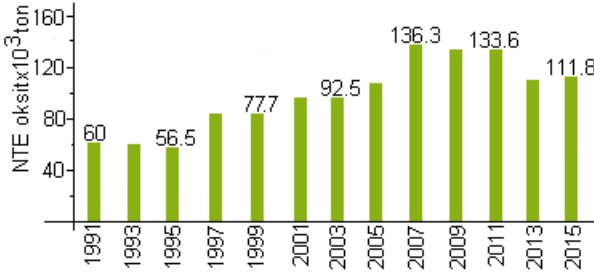
Grafikte Çin'in dünya NTE üretimi içinde 1980'li yıllardan sonra yer aldığı görülmektedir. Esasen 1980 öncesi Çin kendi gereksinimini karşılamaya yönelik yeterli büyüklükte üretim yapmıştır. 1965'li yıllarda NTE'ler monazit içeren plaserlerle ABD'deki Mountain Pass bölgesinden üretilmiştir. 1985'li yıllardan sonra da NTE üretiminde Çin dünya pazarlarında yerini almıştır.

2015'li yıllara gelindiğinde Çin dünyada tüvenan NTE üretiminin %95'ini, NTO üretiminde de % 95'inden daha fazlasını gerçekleştirmektedir. Nadir toprak metallere de yaklaşık %90'ını Çin'de üretilmektedir.

NTE üretimi 1980 yıllarında teknolojiye hızlı gelişime ayak uydurarak ciddi boyutta artmıştır. Bu artış dünya ekonomisine bağlı olarak düzenli bir şekilde artmakta, ekonomik krizlerin yaşandığı yıllarda da üretim hızı düşmektedir.

Grafik 11'de ülkelerin yıllara göre NTO, Grafik 12'de de dünya NTO üretimi gösterilmiştir.

Grafik 11: Ülkelerin nadir toprak element üretimi

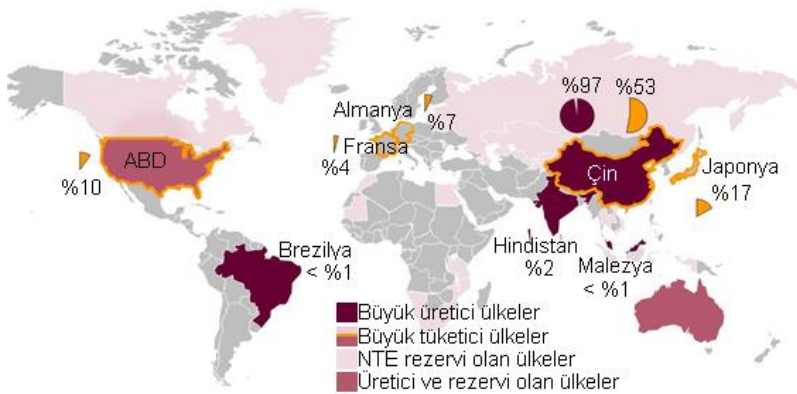
Grafik 12: Dünya nadir toprak element oksit üretimi

Bu grafiklerde Rusya görülmektedir. Rusya'nın da 2.2×10^3 ton/yıl civarında bir üretimi mevcuttur.

Çin dünyada kullanılan neodimiyum-demir-bor (*NdFeB*) ile samaryum kobalt (*SmCo*) mıknatıslarının büyük bir kısmını üretmektedir. Dünya NTE üretimi yaklaşık 130×10^3 ton/yıl, bu üretimin parasal değeri de 4×10^9 \$/yıl civarında olup Çin dünya NTE'leri üretiminin %95'ini gerçekleştirmektedir. İnsanların daha rahat yaşamayı arzu ettikleri sürece NTE'ye olan talep de artacaktır. Bu talebin kısa dönemde 150.000 ton/yıl çıkacağı, gelecek yıllarda da mıknatıs üretimi için NTE talebinin yılda %15'ler, otomobil sektörü için %10 seviyelerinde artacağı beklenmektedir. Bu artışa bağlı olarak bazı NTE'lerin arzında dar boğaz yaşanacağı tahmin edilmektedir.

6. Dünya nadir toprak elementleri arz ve talebi

Harita 4'de dünyada önde gelen NTE üretici, tüketici ülkelerle rezervi olan ülkeler gösterilmiştir.

Harita 4: Nadir toprak element üretici, tüketici ve rezervi olan ülkeler

Avrupa ülkeleri NTE oluşumlarına sahip olsa da ekonomik olarak işletilen yatak sayısı yok denecek kadardır. Harita 5'de Avrupa'da NTE kaynakları gösterilmiştir.

Harita 5: Avrupa'da nadir toprak element kaynakları



Kaynak: <http://www.eurare.eu/countries/reemap.html>

Haritalardan NTE rezervlerinin başta Kanada, Rusya ve Avustralya olmak üzere çoğu ülkeye yayıldığı görülmektedir.

Çin NTE üretim ve tüketim oranlarının en yüksek olduğu ülkedir. Dünyanın en büyük rezervlerine ve ileri teknolojiye sahip olması da göz önüne alındığında üstünlüğü NTE konusundaki konumu tartışılmaz bir durumdadır. Bu arada ABD, Japonya, Almanya ve Fransa tüketimde Çin'den sonra büyük tüketici ülkelerdir.

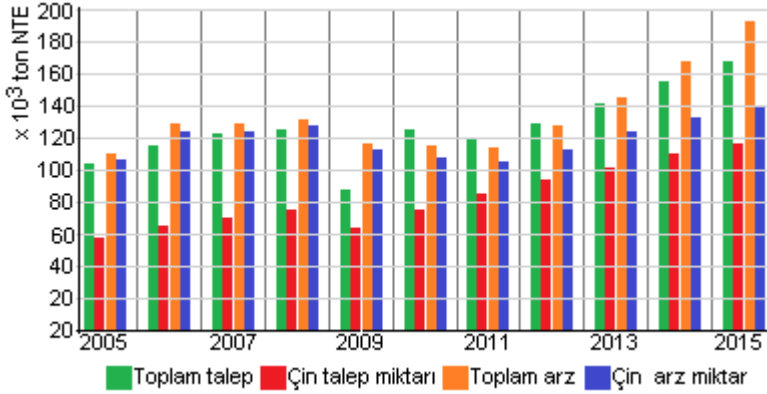
NTE dünya pazarlarında Çin'in kesin üstünlüğü vardır. Çin gerektiğinde bu üstünlüğünü dış politikasında güç olarak da kullanmaktadır. Örneğin 2010 yılında Çin Japonya ile yaşadığı anlaşmazlıkta bu ülkeye NTE ürünleri ihracatını durdurmuştur. Bu dönemde nadir toprak oksit fiyatları katlanmıştır.

Günümüzde ABD, Japonya ve Avrupa Birliği üyeleri ülkelerinde yeterli kaynak olmaması, mevcutların da üretim maliyetleri açısından Çin ile rekabet edemeleri nedeniyle NTE bakımından Çin'e bağımlıdır. Bu nedenle ülkeler geri dönüşüm ile ArGe çalışmalarına önem verip NTE'lerin yerini alabilecek yeni kaynak ve maddelerin arayışlarına girmişlerdir.

İşte bu noktada yakın gelecekte ülkemiz kaynaklarının gündeme gelmesi(!) kaçınılmaz görünmektedir. Ülke olarak kendi kaynaklarımızın kendi gereksinimimizin karşılanması, üretilecek NTE'lerin ülke menfaatleri doğrultusunda zenginleştirilerek, kendi sanayimizin girdisi olarak kullanmamıza yönelik bir strateji oluşturması zorunluluğu vardır. Bu stratejinin belirlenmesi ve gerekli çalışmalara zaman kaybedilmeden başlanmalıdır.

Grafik 13'de 2005-2015 yılları arasında dünya ve Çin'in NTE arz ve talep değerleri gösterilmiştir.

Grafik 13: Dünya nadir toprak elementleri arz ve talep



Grafikte Çin'in arz ve talep konusunda en yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

7. Nadir toprak elementleri dünya ticareti

NTE ticareti NTE oksit ya da NTE metalin pazarlanması şeklindedir. Çizelge 9(1,2)'de NTE oksit-metal ağırlık dönüşüm çizelgesi verilmiştir.

Çizelge 9(1): Nadir toprak elementleri oksit-metal ağırlık çevirimi

Grubu	Sembölü ve atom numarası	Elementin atom ağırlığı	Oksit formülü	Oksit ağırlığı	Oksite çevirim	Elemente çevirim	Metal gr /Oksit kg
Seryum Grubu, hafif NTE'ler							
Lantanyum	La, 57	138.90	La ₂ O ₃	325.80	1.17	0.85	852.68
Seryum	Ce, 58	140.12	CeO ₂	172.11	1.23	0.81	814.09
			Ce ₂ O ₃	328.23	1.17	0.85	853.77
Praseodimiyum	Pr, 59	140.90	PrO ₂	172.90	1.23	0.81	814.94
			Pr ₂ O ₃	329.81	1.17	0.85	854.47
			Pr ₆ O ₁₁	1021.44	1.21	0.82	827.70
Neodimiyum	Nd, 60	144.24	Nd ₂ O ₃	336.47	1.67	0.86	857.35
Prometiyum	Pm, 61	146.51	Pm ₂ O ₃	341.82	1.16	0.86	859.58
Samarium	Sm, 62	150.36	Sm ₂ O ₃	348.71	1.16	0.86	862.36
			SmO	166.35	1.10	0.90	903.82
Europiyum	Eu, 63	151.96	Eu ₂ O ₃	351.91	1.16	0.86	863.61
			EuO	167.95	1.10	0.90	904.75
Gadolinyum	Gd, 64	157.25	Gd ₂ O ₃	362.49	1.15	0.87	867.59

Çizelge 9(2): Nadir toprak elementleri oksit-metal ağırlık çevirimi

Grubu	Sembölü ve atom numarası	Elementin atom ağırlığı	Oksit formülü	Oksit ağırlığı	Oksite çevirim	Elemente çevirim	Metal gr /Oksit kg
Yitriyum Grubu, ağır NTE'ler							
Terbiyum	Tb, 65	158.92	TbO ₂	190.92	1.20	0.83	832.40
			Tb ₂ O ₃	365.84	1.15	0.87	868.80
			Tb ₄ O ₇	747.69	1.17	0.85	850.21
Disprosiyum	Dy, 66	162.50	Dy ₂ O ₃	372.99	1.15	0.87	871.31
Holmiyum	Ho, 67	164.93	Ho ₂ O ₃	377.85	1.15	0.87	872.97
Erbiyum	Er, 68	167.26	Er ₂ O ₃	382.51	1.14	0.87	874.52
Tulyum	Tm, 69	168.93	Tm ₂ O ₃	385.86	1.14	0.87	875.61
			TmO	184.93	1.10	0.91	913.48
Ytterbiyum	Yb, 70	173.04	Yb ₂ O ₃	394.07	1.14	0.88	878.20
			YbO		1.10	0.91	915.37
Lutetiyum	Lu, 71	174.96	LuO ₃		1.14	0.88	879.38
Yitriyum	Y, 39	88.905	Y ₂ O ₃	225.81	1.27	0.79	787.44

Kaynak: Robert Beauford, Not: Rakamlar yuvarlatılmıştır.

Çizelge 10'da 2013 yılı dünya NTE ihracat, Çizelge 11'de 2012 yılı NTE ithalat değerleri verilmiştir.

Çizelge 10: 2013 yılı dünya nadir toprak element ihracatı

Ülke	Ihracat ton	Ağırlıkça ihracat, %	Ihracat değeri, X10 ⁶ \$	Değer olarak ihracat, %
Çin	22.493	26.4	576.165	31.4
Avustralya	7.267	8.5	188.464	10.2
ABD	7.116	8.4	85.024	4.6
Japonya	5.952	7.0	75.693	4.1
Rusya	5.314	6.2	50.557	2.7

Kaynak: Ismar Borges de Lima ve Walter Leal Filho,

Çizelge 11: 2013 yılı dünya nadir toprak element ithalatı

Ülke	İthalat ton	Ağırlıkça ithalat, %	İthalat değeri, X10 ⁶ \$	Değer olarak ithalat, %
Japonya	14.693	22.4	461.758	30.9
ABD	14.320	21.8	292.278	19.6
Almanya	6.973	10.6	158.321	10.6
Estonya	4.794	7.3	114.376	7.6
Çin	3.668	5.6	65.615	4.4

Kaynak: Ismar Borges de Lima ve Walter Leal Filho,

Çin'in NTE ihracatı yaptığı ülkeler, ihracat miktarı ve ihraç edilen ürün yıllara göre değişim göstermektedir. Yaklaşık değerlerle Çin ihracatının %15'ini ABD'ye, %55'ini Japonya'ya, %10'unu Fransa'ya, %3'ünü Almanya'ya, %2'sini Hollanda, %2'sini İtalya'ya gerçekleştirmektedir. Çin'in Avrupa ülkelerine yaptığı ihracat, bu ülkelerin %100 gereksinimlerini karşılamaktadır.

Çizelge 12'de Çin'in 2014 yılı NTE oksitleri ihracat değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 12: Çin'in 2014 yılı nadir toprak element oksitleri ihracat değerleri

Yıllar	kg	%artış	\$	%artış
Seryum oksit	1.225.924	7.3	13.607.424	29.1
Yitriyum oksit	1.059.477	23.6	17.826.434	-22.7
Lantanyum oksit	11.178.976	9.7	65.245.455	-21.8
Neodimiyum oksit	365.714	20.2	23.898.703	13.2
Europiyum oksit	1.888	-31.6	1.479.798	-58.0
Disprosiyum	18.078	-68.7	7.126.031	-93.8
Terbiyum oksit	11.534	10.1	7.466.105	-12.9
Praseodimiyum oksit	120.022	-5.5	14.340.827	20.5
Diğer oksitler	1.734.075	56.4	87.144.666	-32.7
Toplam	16.715.688	15.7	238.135.443	-41.5

Kaynak: China Customs Information Center

Çin dünya NTE ticaretini ve fiyatlarını belirleyici durumundadır. Çizelge 13'de dünya pazarlarında NTE fiyatları gösterilmiştir.

Çizelge 13:Nadir toprak element fiyatları

Yıllar	2009	2010	2011	2012	2013
Lantanyum oksit, \$/ kg	4.60	23.80	98.75	25.50	7.80
Seryum oksit, \$/ kg	3.40	23.10	98.20	24.70	7.80
Praseodimiyum oksit, \$/ kg	14.40	49.30	204.10	116.15	91.40
Neodimiyum oksit, \$/ kg	15.20	50.60	250.60	122.40	71.90
Samaryum oksit, \$/kg	3.40	16.00	104.80	58.05	13.30
Europiyum oksit, \$/kg	478	553	2.923	2.596	1.095
Gadolinyum oksit, \$/ kg	-	10.70	62.70	24.16	24.03
Terbiyum oksit, \$/kg	360	557	2.344	2.025	920
Disprosiyum oksit, \$/kg	109	235	1.508	1.190	555
Holmiyum oksit, \$/kg	-	41	303	107	66
Erbiyum oksit, \$/kg	-	90	236	150	68
Yiterbiyum oksit, \$/kg	-	27	91	113	53
Lutetiyum oksit, \$/kg	-	274	827	1.385	1.200
Yitriyum oksit, \$/kg	-	60	143	111	26

Katnak: <http://www.statista.com/statistics/449834/average-rare-earth-oxide-prices-globally/>

Çizelge 14'de 2015 yılı sonu hafif nadir toprak oksit ve metalleri, Çizelge 15'de da ağır nadir toprak oksit ve metalleri gösterilmiştir.

Çizelge 14: 2015 yılı sonu hafif nadir toprak oksit ve metal fiyatları

2015 yılı sonu hafif nadir toprak oksit ve metalleri	Fiyat, \$/kg
Lantanyum metal $\geq 99\%$	7.00
Lantanyum oksit $\geq 99.5\%$	2.00
Seryum metal $\geq 99\%$	7.00
Seryum oksit $\geq 99.5\%$	2.00
Praseodimiyum metal $\geq 99\%$	85.00
Praseodimiyum oksit $\geq 99.5\%$	52.00
Neodimiyum metal $\geq 99.5\%$	60.00
Neodimiyum oksit $\geq 99.5\%$	42.00
Samaryum metal $\geq 99.9\%$	7.00

Çizelge 15: 2015 yılı ağır nadir toprak oksit ve metal fiyatları

2015 yılı ağır nadir toprak oksit ve metalleri	Fiyatı, \$/kg
Europiyum oksit $\geq 99.99\%$	150.00
Gadolinyum metal 99.9%	55.00
Gadolinyum oksit $\geq 99.5\%$	32.00
Terbiyum metal $\geq 99.9\%$	550.00
Terbiyum oksit $\geq 99.5\%$	400.00
Disprosiyum metal $\geq 99\%$	350.00
Disprosiyum oksit $\geq 99.5\%$	230.00
Erbiyum metal $\geq 99.9\%$	95.00
Erbiyum oksit $\geq 99.5\%$	34.00
Yitriyum metal $\geq 99.9\%$	35.00
Yitriyum oksit $\geq 99.99\%$	6.00
Skandiyum metal 99.9%	15.000,00
Skandiyum oksit $\geq 99.95\%$	4.200,00
Mischmetal $\geq 99\%$	6.00

Geleceğe yönelik olarak Çin dünya pazarlarında NTE ithalati, ihracatı ve fiyatı konusunda belirleyici konumunu koruyacaktır.

8. Nadir toprak elementlerinin geleceği

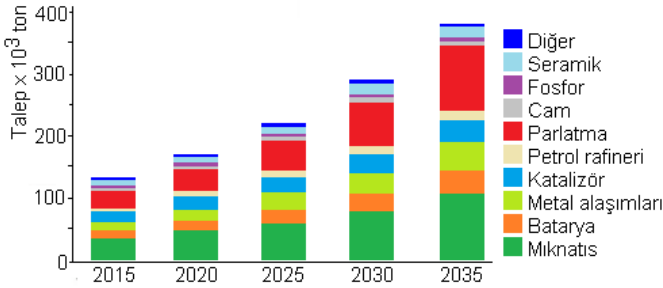
NTE'lerin yerini alabilecek malzemeye yönelik günümüze değin yapılmış ArGe çalışmalarından olumlu bir sonuç alınamamıştır. 20-30 yıl öncesine kadar elektronik sistemlerde 11 değişik malzeme kullanılırken günümüzde daha işlevsel

bilgisayar ve akıllı telefonlarda 60'dan daha çok sayıda değişik malzeme kullanılmaktadır.

Gereksinimlerin karşılanması için geleceğe yönelik çalışmalar; ArGe çalışmaları ile NTE'ler yerine kullanılabilir malzemelere, geri dönüşüm ve yeni NTE kaynaklarının bulunmasına yönelik olacaktır.

Grafik 14'de geleceğe yönelik NTE'lerin sektörel talep öngörüsü gösterilmiştir.

Grafik 14: Geleceğe yönelik nadir toprak element talebi öngörüsü

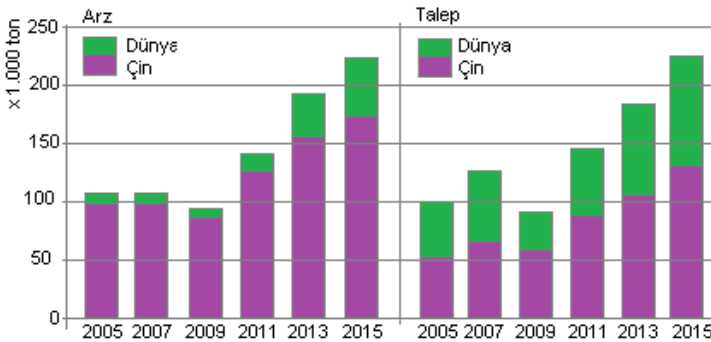


Grafikte gelecek yıllara da en yüksek NTE tüketimi miknatis üretimi için gerçekleşecektir. Miknatisi parlatma amaçlı kullanım takip edecektir.

2025 yılında NTE talebinin 220×10^3 ton/yıl, 2035 yılında 350×10^3 ton/yıl olacağı öngörülmektedir. Yeni kaynaklar ya da ArGe çalışmalarından sonuç alınamaması durumunda bu yıllardan sonra bazı NTE'lerde arz sıkıntısı yaşanacağı, rezervlerin, haliyle arzın talebi karşılanamayacağı riski vardır. Ancak NTE'lerin stratejik element olması durumuna bağlı olarak ülkeler NTE ile ilgili başta rezerv olmak üzere istatistik bilgilerini, ileriye dönük öngörülerini sürdürdükleri strateji doğrultusunda istedikleri kadarını paylaştıklarının göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

Grafik 15'de 2005-2015 yılları arası yapılmış arz ve talep öngörüsü, Çizelge 16'da de 2010-2015 yılı arasında gerçekleşen üretim değerleri gösterilmiştir.

Grafik 15: 2005-2015 yılları arası arz ve talep öngörüsü



Kaynak: Dudley Kingsnorth /Industrial Minerals Co. of Australia

Çizelge 16: 2010-2015 yılları arası nadir toprak element tüketimi

Yıllar	2010	2011	2012	2013	2014	2015
NdFeB	26.000	27.300	28.700	30.100	31.600	33.000
Ni-H	22.000	23.000	24.000	26.000	26.000	27.000
Floresans	8.500	8.700	8.800	9.200	9.200	9.400
Katalizör	24.500	25.200	26.000	27.200	27.500	28.400
Seramik	7.000	7.070	7.140	7.200	7.280	7.370
Parlatma	19.000	19.300	19.600	19.900	20.200	20.500
Cam	11.000	11.050	11.100	11.150	11.220	11.280
Diğer	7.000	1.050	7.100	7.150	7.200	7.250
Toplam	125.000	128.670	132.450	136.500	140.200	144.200

2005'li yıllardan sonra 2005-2015 yılları arası arz ve talep öngörülerine bakıldığında 2007 yılında 110×10^3 ton öngörülen NTE üretiminin 135×10^3 ton olarak, 2015 yılında öngörülen yaklaşık 225×10^3 ton üretimin 115×10^3 ton olarak gerçekleştiği görülmektedir. Öngörülerde de büyük hatalar olabilmektedir.

2010 yılından 2015 yılına kadar NTE tüketiminde %15'lik bir artış gözlenmiştir. Bu artış gelecek yıllarda da yakın oranda devam edecektir.

Çin dünya NTE rezervlerini, dış ticareti, teknolojiyi elinde tutmaktadır. Gelecekte NTE kullanan ve gereksinimini Çin'den sağlayan ülkeler kuşkusuz yeni arayışlar içinde olurken bu konuda Çin ile olan ikili ilişkileri de iyi tutmak zorunda kalacaklardır.

Arz kaynaklarını çeşitlendirmek amacıyla, ABD'de Mountain Pass madeni ile Avustralya'nın Lynas Mount Weld madeni ve Lynas'ın Malezya'da bulunan maden işleme tesisleri (LAMP) üretime geçirilmiştir.

Kanada, Güney Afrika ve Kazakistan'da yeni madenler açılması için araştırmalar ve incelemeler yapılmaktadır.

ABD, Landisville'de yerleşik Electron Energy Corporation (EEC) firması samaryum-kobalt (SmCo) sabit mıknatıslarını, Hitachi Metals North Caroline Ltd. firması düşük kapasitede neodimiyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslarını, Tolleson Arizona'da bulunan Santoku America Ltd. de samaryum-kobalt (SmCo) ve neodimiyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslarını üretmektedir. Gelekte de NTE'leri yerine kullanılacak malzemelerin belirlenmesine yönelik ArGe çalışmaları devam etmektedir.

Bu arada Avrupa'da uzun bir süredir NTE geri dönüşümü amacıyla faaliyet gösteren Belçika'nın Rhodia firması kapasitesini artırma kararı almıştır (Gökhan Binzet, Uzman, Asya Pasifik Araştırma Merkezi).

Lantanyum oksit, seryum oksit gibi nadir toprak element oksitleri daha ileri işleme gerek olmadan pazara sürüldüğünden, Molycorp'un Amerika'da, Lynas'ın

Avustralya ve Malezya'daki üretimi ile Çin'in nadir toprak element arzına bağımlılığın kırıldığı yönünde yanlış bir algı oluşmuştur.

Henüz dünyada NTE konusunda ilave bir kapasite yaratılamamıştır. Yeniden işletmeye açılan Mountain Pass/ABD ve Mount Weld/Avustralya'daki madenlerden ağır NTE'leri değil, hafif NTE'leri üretilmektedir. Hafif NTE'leri üretmek, toplam (*hafif ve ağır*) NTE arzına yönelik katkı sağlamamaktadır. Bu nedenle NTE kullanarak ileri teknoloji ürünü üreten ülkelerde özellikle NTE'lerden neodimiyum, evropiyum, terbiyum, dispersiyum ve yitriyum ile ilgili kısa ve orta dönemde arz sıkıntısı yaşanacağı düşünülmektedir. Ayrıca Mountain Weld'in üretiminin Malezya Kuantan'da bulunan NTE işleme tesisi *Lynas Advanced Materials Plant-LAMP*'nin kapasitesinin sınırlı olduğu anlaşılmaktadır.

Santoku America Inc., Hitachi Metals North Caroline Ltd. ve Electron Energy Corporation'ın samaryum-kobalt (*SmCo*) ve neodim-demir-bor (*NdFeB*) mıknatis üretimleri de hammadde açısından Çin'e bağımlıdır. NTE'lerin Çin dışında üretilmesi durumunda da, *sabit mıknatis üretiminde olduğu gibi*, rafine edilmek ve daha sonra metal ve alaşımlara dönüştürülmek üzere Çin'e geri gönderilmek durumundadır(Gökhan Binzet, Uzman, Asya Pasifik Araştırma Merkezi).

Önümüzdeki 20 yıl sonunda NTE talebi dünyadaki teknolojik gelişmelere, ülkelerin geliştirdikleri stratejiler ve dünyadaki dengelere bağlı olacaktır. Bu arada ülkemizin rezervlerinin işletilmesi de çok yakın gelecekte gündeme gelecektir. Ülke olarak bu konuda hazırlıklı olunması, bu kaynaklarımızın ülkemiz çıkarları doğrultusunda değerlendirilmesi için bir strateji oluşturması gerekmektedir.

9. Nadir toprak elementlerinin geri dönüşümden kazanımı

Çin Dünyadaki NTE rezervlerin önemli bir bölümüne sahiptir. Gereksinimlerini ithalat yoluyla karşılayan ülkeler için geri dönüşüm ayrı bir önem taşımaktadır. Diğer taraftan ülkeler NTE rezervlerinin büyüklüğünü bilgi olarak diğer ülkelerle paylaşmazken bazıları da rezervlerini olduğundan büyük göstermeye çalışmaktadırlar.

21.yüzyılda, insanlar yaşamlarının bir parçası olan malzemelerin nereden ve nasıl üretildiğini, mevcut kaynakların büyüklüğünü düşünüp geleceği sorgulamaya başladıklarında başta metal ve kağıdın geri dönüşümü daha da önem taşıyacaktır.

NTE geri dönüşümünün dört aşaması vardır;

- *Toplama*
- *Sökme*
- *Sınıflandırma*
- *Geri kazanım işlemi*

Şu anda iyi bir yaklaşımla tüm nadir toprak minerallerinin sadece yaklaşık %2 kadarı geri dönüştürülmektedir. Kullanılmış floresan ampuller, sabit diskler başta olmak üzere bilgisayarda NTE'lerinin kullanıldığı malzemelerin geri dönüştürülmesi olanağı vardır.

Resim 25 : Nadir toprak elementlerin geri dönüşümü



Bu konuda bazı ülkelerde ciddi olarak çalışmalara başlanmıştır. EPA'ya göre, 2009 yılında kullanılmış bilgisayarın % 38'i, televizyonların % 18'i cep telefonlarının %8'i geri dönüşüm için toplanmıştır. Ancak floresan ampullerin ancak % 3-5'i geri dönüşüme sokulabilmiştir.

NTE'lerin geri dönüşümü için öncelikle daha fazla tüketici bilinci ve katılımı gerekmektedir. Tüketici bilincinin yanı sıra, geri dönüşüm malzemelerinin toplanabilmesi için iyi bir organizasyon gerekmektedir. Örneğin hiç kimse kullanım ömrü bitmiş floresan lambayı, birilerinin gelip alması için evinde uzun süre bekletmeyecektir. Geri dönüşüm için apartmanlarda ya da mahallerde geri dönüşüm kutuları yerleştirilmeli, bu kutuları dolup ortalağı kirletmeden zamanında boşaltılmalıdır.

Floresan ampullerin içindeki tozlar geri kazanılabilir nadir toprak fosfordur. Geçmiş dönemlerde bu ampullerin içerdiği cıva, ampulün iki ucu açılarak kazanılmış, bu nedenle floresan atıkları biraz önemsenmiştir. Ancak günümüzde bu tozların ne olduğu çoğu kimse tarafından da bilinmemektedir.

Cep telefonu içinde hoparlör, titreşim sistemlerinde kullanılan mıknatıslar, elektronik devrelerin geri dönüşüm adına ayrılması zordur. Bunların yanı sıra büyük mıknatısları toplayıp ayırmak daha kolaydır. LCD ekranlar europiyum, terbiyum ve eurityum içermektedir. Kullanılmış elektronik cihazların toplanması kadar bunları söküp ayırtmak da zor ve yoğun emek istemektedir.

NE içeren malzemelerin geri dönüşüm amacıyla toplanması belki de geri dönüşümün en kolay aşamasıdır. NTE kullanılarak üretilmiş, mıknatıs, elektronik devreler gibi ürünlerden sökülerek sınıflandırılmış parçaların tekrar kullanılabilir hale getirebilmesi için, bu parçalar karmaşık bir ısıl ve kimyasal süreçten geçmektedir. Bu süreç sonunda NTE'lerin bazıları saf metal bazıları da değişik kimyasal yapıda kullanıma hazır hale getirmektedir. Bu süreç de önemli bir bilgi ve teknoloji gerektirmektedir.

10. Türkiye'nin nadir toprak element dış ticareti

Türkiye'nin 2014 ve 2105 yıllarında ithal ettiği nadir toprak metalleri Çizelge 17'de verilmiştir.

Çizelgelerden 2015 yılında nadir toprak metalleri için yaklaşık 1.5×10^6 \$ ödendiği görülmektedir. Bu arada nadir toprak elementleri kullanılarak üretilmiş ürün ithalatının göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

Çizelge17: Türkiye’de nadir toprak metal ithalat değerleri

Nadir toprak metaller	2014		2015	
	kg	\$	kg	\$
Skandiyum,yitrium, alaşım halinde	4.412	61.718	7,020	70.374
Yttriyum/skandiyumun anorganik bileşikleri	7.132	402.117	20.525	403.754
Yttriyum/skandiyumun organik bileşikleri	3.966	502.567	6.059	904.990
Skandiyum, yttriyum, diğer	4.040	77.827	2.155	91.667

Kaynak: TÜİK

11. Türkiye’de nadir toprak element oluşumları

Ülkemizde NTE’ler, alkalin-ultramafik ve karbonatit komplekslerine ek olarak yaygın bir şekilde peralkalin ve peraliminyumlu volkanikler, granitler ve granitik pegmatitler içinde de cevherleşmişlerdir. Ticari yönden en önemli yataklar çoğunlukla pegmatit ve karbonatlarla ilişkilidir. Birincil nadir metal yataklarının ayrışması sonucu oluşan ikincil yataklar, esas olarak denizel ya da alüvyal plaserler şeklinde birikmişlerdir(A.H.Gültekin).

Harita 6’da Türkiye’nin NTE yataklanmasına uygun bölgeleri gösterilmiştir.

Harita 6: Türkiye’de nadir toprak element yataklanmasına uygun bölgeler



Kaynak: <http://www.eurare.eu/countries/turkey.html>, Kaynak notu: Harita Robertson ve diğerleri (2012) ile Sarıfakıoğlu ve diğerleri (2009) çalışmalarından düzenlenmiştir.

MTA Genel Müdürlüğü 1959 yılında, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinin 40 km kuzeybatısındaki Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasındaki 15 km²’lik bir alanda yaptığı çalışmalar sonrası ortalama %0.212 ThO₂, %37.44 CaF₂, %31.04 BaSO₄ ve % 3.14 nadir toprak oksit içeren *Beylikakır NTE mineraller* rezervini belirlemiştir.

NTE ve toryum kaynağı olan bu yatak karmaşık mineralleşmeye sahip olup değerli mineraller olarak florit, barit ve bastnazit içermektedir. Nadir toprak elementlerin çoğu bastnazit içeriğinde yer almıştır.

Çizelge 18'de Beylikakır NTE minerallerinin kimyasal yapısı verilmiştir.

Çizelge 18: Beylikakır nadir toprak element minerallerinin analizi

NT Elementleri	İçerik, %	Bileşik	İçerik, %	Element	İçerik, %
Ce	3.29	CaCO ₃	2.80	S	3.60
La	2.83	SiO ₂	1.30	Pb	0.071
Nd	0.55	CaF ₂	52.47	Sc	0.004
Pr	0.18	BaSO ₄	25.40	Ag	0.003
Sm	220 ppm	Al ₂ O ₃	4.00	Ti	0.07
Gd	120 ppm	Fe ₂ O ₃	3.00	V	0.02
Eu	60 ppm	ThO ₂	0.02	Mg	0.20
Tb	<25 ppm	SrO	0.60		
Dy	60 ppm	MnO	0.54		
Ho	20 ppm	P ₂ O ₅	1.00		
Er	40 ppm	CO ₂	1.16		
Tm	<10 ppm				
Yb	25 ppm				
Lu	<10 ppm				
Y	300 ppm				

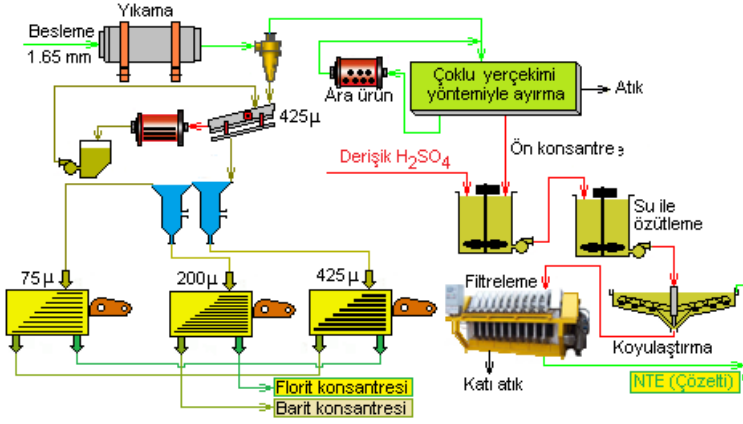
Kızılcaören florit-barit-NTE mineralleşmesi esas olarak hidrotermal çözeltilerle oluşmuştur. Hidrotermal çözeltilerin kaynağının da alkali volkanizma ile kökenli olarak ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yatak piroklastik kayaçlarında epitermal damarlar ve breş dolguları şeklindedir (Pınar Şen, Ercan Kuşçu ve Sebahattin Ak, Gültekin ve Örgün, 2000; Gültekin ve diğerleri, 2002).

Türkiye'nin NTE potansiyelini belirlemek ve dolayısıyla gelecekte gereksinim duyulacak NTE'leri kendi kaynaklarından elde edilmesine yönelik ülkemizde alkali mağmatizmanın yoğun olarak gözlendiği bölgelerin NTE cevherleşmesi açısından detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir (Pınar Şen, Ercan Kuşçu ve Sebahattin Ak).

Beylikakır NTE yatakları Türkiye için özel önem taşımaktadır. Dünyadaki diğer NTE mineralleri gibi ThO₂ içermektedir. Ancak şu ana kadar yatağın üretime yönelik ciddi bir çalışma yapılmamıştır.

Yataktaki minerallerin zenginleştirilmesine yönelik yapılmış araştırmalardan birinde önerilen akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu çalışmanın sonuç bölümünde; *Cevher zenginleştirme ve metalürjik çalışmalar sırasında, Beylikakır cevherine uygulanabilecek birçok seçeneğin olduğu ortaya çıktığı, en uygun yöntemin seçimi, hangi ürünlerin, ne kalitede elde edilmesinin belirlenmesinden*

sonra, yöntemin pilot çapta denenmesi ve ekonomik analizin yapılması ile sağlıklı biçimde ortaya çıkarılacağı" ifade edilmiştir. (G.Özbayoğlu ve diğ., 1995)



Şekil 1: Beylikahır yatağı için önerilen akım şeması

Türkiye'de Kızılcaören, Seydişehir Mortaş ve Doğukuzu boksitlerinin oluştuğu bölgeler NTE cevherleşmelerinin oluştuğu bölgelerdir. Çanaklı ve Sofular bölgeleri potansiyel NTE rezervleri bakımından kaynak umut vericidir. Bu bölgelerde alınmış ruhsatlarla arama çalışmaları yapılmaktadır. Ancak bu aramaların bir merkezden sistematik olarak yapılmasında yarar vardır.

12. Nadir toprak elementi minerallerinin zenginleştirilmesi

NTE'leri monazit ve ksenotim gibi fosfatlı, bastnazit gibi karbonatlı kayalardan ekonomik olarak zenginleştirip kazanılmaktadır. NTE oluşumları alkali kayaç bileşikleri, karbonatitler ve plaslere bağlıdır. Ayrıca NTE'ler ikincil pegmatitler ile değişim geçirmiş kayaların yapılarında da yer almışlardır.

Resim 26: Bastnazit



Resim 27: Monazit



Resim 28: Ksenotim



Bastnazit (LaCe)FCO₃, % 66-77 arasında NTO içeren karbonat, monazit (La,Ce, Nd ,Th) PO₄, NTE içeren fosfat, ksenotim (YPO₄) yitriyum fosfat mineralleridir. Bunların yanı sıra NTE'ler uranyum ve apatit cevheri atıklarından da kazanılmaktadır. Yitriyum, skandiyum ve diğer NTE'ler yan ürün olarak da kazanılmaktadır. Boksitten alümina üretim sürecinde artık olarak çıkan kırmızı çamur skandiyum kaynağıdır.

NTE'nin ayrı saf olarak üretilmesi için NTO'leri iyon değiştiricilerle veya sıyrılmayla birbirlerinden ayrılmaktadır. Saf NTO'ler metalik kalsiyumla nadir toprak metallere indirgenebilmektedir. Samaryum ve europiyum oksitlerinden metalik lantan ve seryum indirgenerek metal halinde elde edilebilir.

NTE'lerin zenginleştirilmesi oluşumu gibi oldukça karmaşıktır. Öncelikle cevherdeki NTE'leri içeren mineraller toplu sonra da seçimli konsantre olarak birbirlerinden ayrılmaktadır.

NTE konsantresi üretim sürecinde çok değişik yöntemler uygulanmaktadır. Dünyadaki nadir toprak minerallerin oluşumları birbirinden farklıdır. Oluşum itibarı ile benzer yataklarda, hatta aynı cevher yatağının değişik bölgeleri için farklı zenginleştirme yöntemleri uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle NTE yataklarının zenginleştirilmesi tasarlanırken yatağın değişik yerlerinden alınan örnekler üzerinde ayrı ayrı ve harmanlanarak çalışılmasında yarar vardır. Ayrıca laboratuvarda elde edilen olumlu sonuçların her zaman endüstriyel boyutta uygulanır olamayacağı göz ardı edilmeden alınan sonuçların pilot boyutta hazırlanacak bir tesiste test edilmesi, tesis kurulduğunda hayal kırıklığına uğranılmaması açısından önemlidir.

Zenginleştirme yöntemleri üretilecek NTE'lerin kullanım amacına bağlıdır. Nadir toprak klorürleri, genelde mıknatıs üretimi için elektrolitik indirgemeyle metale dönüştürölmektedir. Nadir toprak florür ve oksitleri de elektrolitik ve ısıl işleme indirgenerek metal üretilmektedir. Nadir toprak halojenürleri, sulu nadir toprak çözeltilerinin oksit veya karbonatlı bileşiklere dönüştüröldükten sonra uygun halojen asidi ile tepkimeye sokulmasıyla elde edilmektedir.

Diğer NTE'leri uranyum ve apatit zenginleştirme süreçlerinde atıklardan da üretilmektedir. Yitriyum ve skandiyum yan ürün olarak kazanılmaktadır. Boksitten alümina üretimindeki atık olarak alınan kırmızı çamur önemli bir skandiyum kaynağıdır.

NTE'lerin üretiminde öncelikle mineraller zenginleştirilerek konsantre üretilmektedir. Üretilen konsantre asidik veya bazik ortamda özütlenerek yitriyum dışındaki elementlerden oluşan mischmetal (karışık metal) olarak isimlendirilen yüksek saflıkta metal ve alaşımlar elde edilmektedir. Süreçteki her aşama bir öncekine göre daha karmaşık ve teknoloji gerektirmektedir.

NTE'leri üretilen konsantrenin iyon değiştiricilerle yada uygun sıralı ısıl işleme birbirlerinden ayrılmaktadır. Saf nadir toprak oksitler de indirgenerek nadir toprak metalleri üretilmektedir. Samaryum ve europiyum oksitler metalik lantan, samaryum ve seryumla indirgenerek metal halinde getirilmektedir.

12.1 Fiziksel yöntemle zenginleştirme

Cevher hazırlamada aralarında yoğunluk farkı olan mineralleri ve içerdikleri safsılıkları birbinden ayırmak için fiziksel yöntemler yaygın ve ekonomik olarak uygulanmaktadır.

Monazit ve ksenotim mineralleri genellikle yerçekimi yöntemleriyle plaser ya da sahil kumlarından ilmenit, zirkon ve rutil'in üretimi sırasında yan ürünü olarak kazanılmaktadır.

Plaser yataklardaki NTE kazanımı için kuru ve yaş yöntemler beraber uygulanmaktadır. Bu yataklarda bulunan ilmenit, rutil, leucoksen, zirkon ve monazitin zenginleştirmesinde yerçekimi, manyetik, elektrostatik yöntemlerle birbirinden ve safsızlıklardan ayrılmaktadır. Cevherin 100 μ altında öğütülmesi durumunda cevherin yerçekimi yöntemiyle zenginleştirmesi zor olduğundan bu boyuttaki cevherin flotasyonla zenginleştirilmesi gerekmektedir.

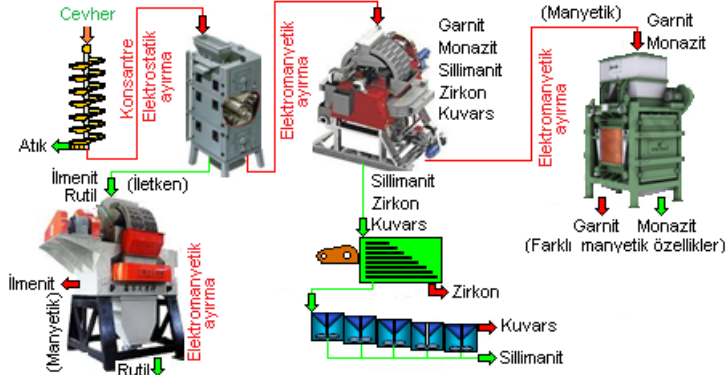
Çizelge 19'da plaser yataklarının içerdiği değişik minerallerin özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 19: Plaser minerallerinin özellikleri

Mineral	Yoğunluğu, gr/cm ³	Elektriksel özelliği	Manyetik özelliği	Kimyasal yapısı
Ilmenit	4.5-5.0	(+)	(+ + +)	FeOTiO ₂
Rutil	4.2	(+)	(-)	TiO ₂
Leucoksen	3.9-4.5	+++	++	TiO ₂ + Fe, Fe ₂ O ₃
Monazit	4.9-5.3	-	+	(Ce, La, Di) PO ₄ + ThO
Zirkon	4.5-4.8	(-)	(-)	ZrSiO ₄
Kasiterit	6.8-7.1	++ / +++	-	SnO ₂
Sillimanit	3.2	(-)	(-)	Al ₂ SiO ₅
Garnit grubu	3.14-4.3	(-)	(+)	CaMgFeMn,Al ₂ (SiO ₂)
Kuvars	2.65	(-)	(-)	SiO ₂
Kromit	4.1-4.9	- / +	- / +	FeCr ₂ O ₄ + Mg, Al
Magnetit	5.1-5.18	++++	++++	FeO.Fe ₂ O ₃
Hematit	5.2	++++	++	Fe ₂ O ₃
Altın/Gümüş/Platin	10.1- 21.2	++++	-	Au, Ag, Pt
Biotit	2.7-3.1	++	++	H ₂ K(Mg, Fe) ₃ Al(SiO ₄)
Muskovit	2.76-3.0	-	-	(H, K)AlSiO ₄

Not: - Yok, + Zayıf, ++ Orta, +++ Yüksek, ++++ Çok yüksek

Dünyada NTE üretiminin yaklaşık %75'i plaserlerden gerçekleştirilmektedir. Plaser yataklarda kıymetli mineral oranı genellikle düşük olup ağırlıkça %3-5 civarındadır. Bu nedenle zenginleştirme işleminde oldukça fazla miktarda malzeme ile uğraşılması gerekmektedir. Garnit, monazit, sillimanit, zirkon, kuvars, ilmenit, rutil ile kil, kum, şist gibi bazı safsızlıklar içeren plaserlerdeki kıymetli mineralleri Şekil 2'de verilen akım şeması ile ayırma olanağı vardır.



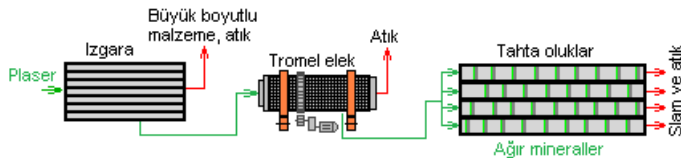
Şekil 2: Plaser minerallerinin ayrılması

Yapılacak işin ekonomik olabilmesi için zenginleştirme işleminin ilk aşamasında şlam ve atık ayrılarak malzeme miktarı düşürülmektedir. Plaslerden alınan ağır mineral içeren malzeme pülp haline getirilerek "palong" olarak isimlendirilen içine 100x50 mm eşikler yerleştirilmiş 50 metre uzunluk, 2 metre genişliğinde tahta oluklardan geçirilmektedir. Oluğun eğimi 1:20 ile 1:10 arasında değişmektedir. Şlam ve hafif mineraller akıştaki türbülans nedeniyle oluk boyunca akarken ağır mineraller çökerek eşiklerin önünde toplanmaktadır. Resim 29'de plaser zenginleştirilmede kullanılan tahta oluklar gösterilmiştir.

Resim 29: Plaser zenginleştirmede kullanılan tahta oluklar, palon



Şekil 3'de tahta olukların kullanıldığı atık ve şlam alma akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 3: Tahta olukların kullanıldığı atık ve şlam alma akım şeması

Aynı amaçla daha dar ve küçük oluklar, daralan oluklar ve içi içe girmiş iki silindirik gövdeden oluşmuş döner akma kanalları da kullanılmaktadır. İç içe girmiş iki silindir kullanıldığında içteki silindir deliklidir. Yoğunluğundan dolayı ağır mineraller yavaş dönen silindir içinde akan pülpün oluşturduğu yatağın tabanında hareket ederek içteki silindirin deliklerinden iki silindirin arasına geçip ayrılmaktadır. Bu nedenle içteki silindir delikleri ağır minerallerin aşağı geçebileceği sıklık ve çapta açılmıştır.

Plaser yataklardan üretilen tüvenan cevherin içerdiği kil, kum, şlam, mika gibi atıkların temizlenmesinde spiral ve siklonlar da kullanılmaktadır.

Ağır minerallerin manyetik ve elektrostatik özellik farklılıklarından yararlanılarak öncelikle plaserdeki kıymetli mineraller diğerlerinden ayrılmaktadır. İlmenit ve rutil iletkendir. Plaser yatakta bulunan minerallerin manyetik özellikleri de birbirinden farklıdır. Daha sonraki aşamalarda da yoğunluk ve yüzey özellikleri kullanılarak gravite ve flotasyon yöntemi ile minerallerin tamamı birbirinden ayrılarak kazanılmaktadır.

Zenginleştirme işlemi için plaser yataklardaki minerallerin fiziksel, kimyasal, manyetik ve elektriksel özelliklerinin laboratuvarında iyi belirlenmesi gerekmektedir. Aynı plaser ya da cevherin içerdiği minerallerin belirlenen özellik farklılıklarına bağlı olarak zenginleştirme makineleri seçilmekte ve bu özellikleri kullanıldığı akım şemaları düzenlenmektedir.

Plaser yatakları taşınma ile oluştuklarından taneler birbirinden ayrılmış ya da düşük bir kuvvetin etkisiyle kırılıp dağılacak şekilde çimentolanmıştır.

Uygulanacak zenginleştirme yöntemlerinde malzemenin dağılmış olması gerektiğinden plaser yatakları üretildikten sonra önce elekten geçirilmekte, istenilen boyutun üzerindeki elek üstü malzeme kırılmakta ya da öğütülmektedir. Bu yataklardaki kıymetli ağır minerallerin yoğunlukları içerdikleri safsızlıklardan farklıdır. Minerallerin yoğunluk farkından yararlanılarak yerçekimi yöntemiyle zenginleştirme ile oldukça iyi sonuç alınabilmektedir. Ayırma işleminde jig, spiral, ayırma konileri ve sallantılı masalarla kullanılmaktadır.

12.1.1 Monazit cevherinin zenginleştirilmesi

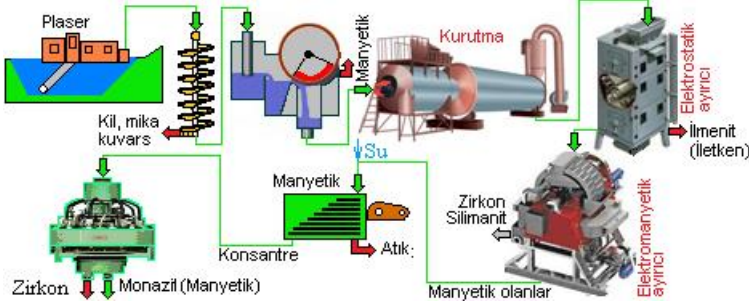
Formülü (La,Ce,Nd,Th)PO₄ olan monazit, NTE'lerin üretildiği en önemli minerallerdir. Monazit NTE'leri içeren ağır bir fosfat minerali olup aynı zamanda önemli toryum kaynağıdır. Monazit minerali %20'ye varan oranda ThO₂ içermektedir.

Monazit kimyasal etkilere karşı gösterdiği direnç ve yüksek yoğunluğundan dolayı manyetit, ilmenit, rutil ve zirkon gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarında bulunmaktadır. Bu kumların yanı sıra bazı zenginleştirme tesisi atıklarından da monazit üretilebilmektedir. İçerindeki elementler ve safsızlıklara göre monazit minerali değişik yöntemlerle zenginleştirilmektedir.

12.1.2 Plaserlerden monazit konsantresi üretimi

Monazit ve ksenotim plaser ve sahil kumlarından kasiterit, manyetit, ilmenit, zirkon ve rutil'in kazanılması sürecinde yan ürünü olarak alınmaktadır. Bu yataklar garnet, kuvars, kil gibi safsızlıkların yanı sıra platin, kromit, pikotit, bellidoit, zinobar gibi metalleri de içerebilmektedir.

Şekil 4'deki plaser yatakları için kullanılan akım şemasında ilk aşamada spiral kullanılarak yataktaki kil, mika ve şlam gibi safsızlıklar uzaklaştırılmıştır.



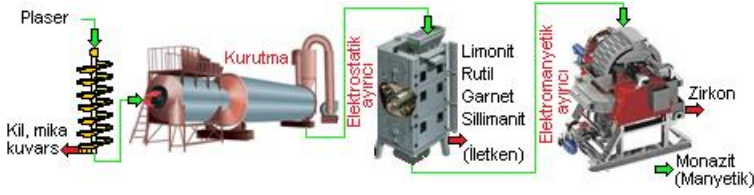
Şekil 4: Plaser kumlarının zenginleştirilmesi

Akım şemasında üç aşamada manyetik ayırıcılar kullanılmıştır. Böyle bir akım şemasında minerallerin manyetik özellik farklılıklarından yararlanıldığı için manyetik ayırıcıların gücünün farklı ve doğru belirlenmesi gerekmektedir. Plaserlerin zenginleştirilmesinde düşük, orta ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar kullanılmaktadır. Özellikle orta güçlü manyetik ayırıcıların gücü değiştirilebilen elektromanyetik ayırıcılar olarak seçilmesinde yarar vardır.

Plaser yataklarının içerdiği mineral çeşitlerine, ağırlıklı minerale, mineral özelliklerine ve tenörlerine bağlı olarak değişik zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Zenginleştirme işleminin ilk aşamasında yerçekimi yöntemiyle plaserin içerdiği kil, mika, kuvars ve şlam gibi safsızlıklar temizlenmektedir. Bu amaçla siklon, sallantılı masa ve yaygın olarak da spiral kullanılmaktadır.

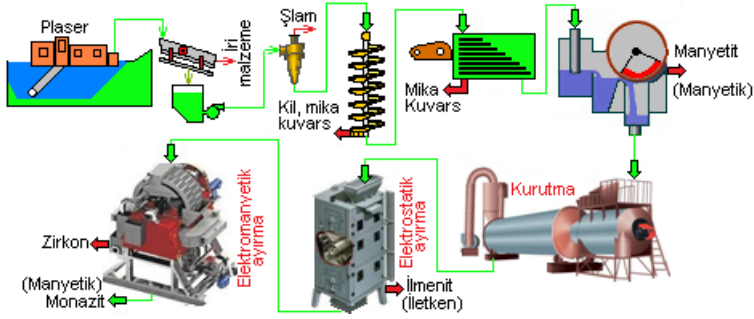
Plaserin oluş biçimi zenginleştirme sürecini de etkilemektedir. Sahil kumu şeklindeki bir plaser yatağı kuru olduğundan zenginleştirme sürecinin ilk aşamasında kuru yöntemlerin uygulanabilmesi safsızlıkların temizlenmesi açısından önemlidir. Bu işlem de yapılacak işin ekonomikliğini önemli oranda artırmaktadır. Ancak sulu üretim yapıldığında ilk aşamada kil ve şlamın temizlenmesi için siklon ve spiral kullanılması gerekmektedir.

Şekil 5'deki akım şemasında spiral sonrası iki aşamalı bir zenginleştirme yapılmıştır. Bu akım şeması zirkon ve monazit kazanmaya yöneliktir. Diğer mineral konsantreleri toplu alınmaktadır. Toplu alınan konsantrenin içeriği kıymetli mineraller miktar ve oran olarak yeterince zenginse ilave süreçlerle bu mineraller de birbirinden ayrılmaktadır. Elektrostatik ayırma öncesi spiral konsantresi döner fırında kurutulmaktadır.



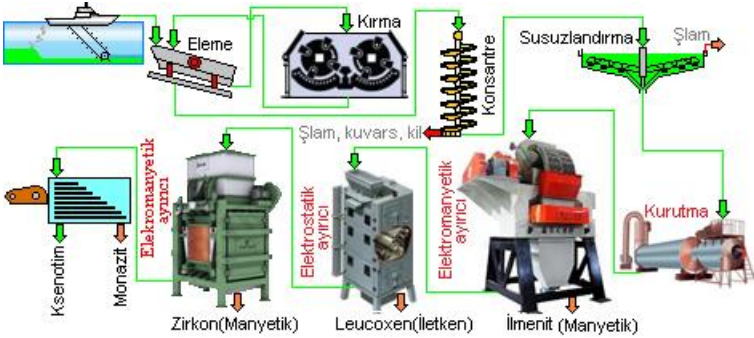
Şekil 5: Plaser kumlarının zenginleştirilmesi

Şekil 6'daki akım şemasında plaser içindeki safsızlıklar siklon, spiral ve masa kullanarak üç aşamada temizlenmektedir. Süreçte konsantré siklon, spiral, masa ve manyetik ayırmada sulu işlem görmektedir. Manyetik ayırma sonrası konsantré kurutulmaktadır.



Şekil 6: Plaser kumlarının zenginleştirilmesi

Şekil 7'deki akım şemasında plaserden monazit, ksenotim, zirkon, leuoxen ve ilmenit üretilmektedir.

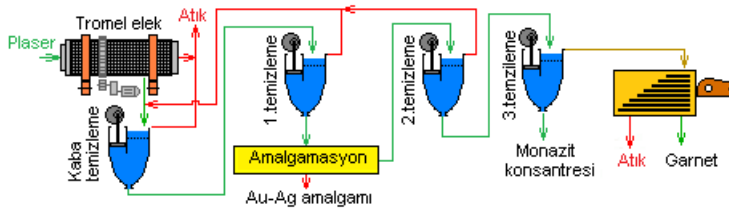


Şekil 7: Plaser/sahil kumlarından monazit ve ksenotim üretimi

Sürecin ilk aşamasında plaser ya da sahil kumları elekten geçirilerek iri boyutta olan topaklar kırılarak dağıtılmaktadır. Akım şemasında minerallerin yoğunluk, manyetik, elektrostatik özelliklerinden yararlanılmıştır. Zenginleştirme sonrası üretilen konsantré %1-20 arası monazit minerali içermektedir. Sürecin daha hassas uygulanması ile zenginleştirme etkinliğini artırılma olanağı vardır.

Sahil kumları içinde monazit yoğunluğu en yüksek mineraldir. Minerallerin manyetik özellikleri en yüksekten düşük olana doğru ilmenit, garnet, ksenotim ve monazit şeklindedir. Bu mineraller plaserlerin zenginleştirmede sürecinde manyetik mineraller olarak ayrılmaktadır. Elektrostatik ayırmada ilmenit ve rutil iletken minerallerdir. Ksenotimin manyetik özelliği monazitten çok daha yüksektir. İlmenit ile ksenotimi birbirinden ayırmak için elektrostatik yöntem uygulanmaktadır. 600°C sıcaklıkta leucoxenin içerdiği serbest hematit manyetite dönüşerek ayırmayı kolaylaştırmaktadır.

Şekil 8'deki akım şemasıyla plaserden jig ile monazit konsantresi üretimi gösterilmiştir.



Şekil 8: Plaserden jig ile monazit konsantresi üretimi

Akım şemasında jig kullanılarak dört aşamalı bir zenginleştirme uygulanmaktadır. İkinci aşamada jig konsantresi içindeki altın ve gümüş amalgamasyonla alınmaktadır. Geri kalan konsantre içindeki monazit de son kademedeki jigden kazanılmaktadır.

Akım şemalarında kullanılan zenginleştirme makineleri benzerdir. Elektrostatik ayırma ve bazı manyetik ayırıcılara malzemenin kuru olarak beslenmesi gerekmektedir. Plaser yataklarının zenginleştirilmesi sürecinde malzemenin kurutulması yapılan işlemin ekonomikliğini doğrudan etkilemektedir. Bunun için akım şemaları mümkün olduğunca ikinci bir kurutma gerektirmeyecek şekilde düzenlenmelidir.

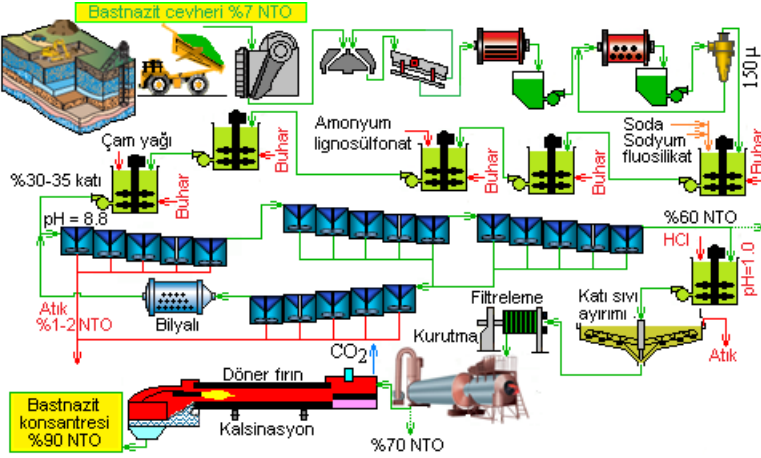
12.1.3 Bastnazit cevherinin zenginleştirilmesi

Bastnazit'in kimyasal formülü $[(LaCe)CO_3F]$ olup % 66-77 arasında nadir toprak oksitleri içeren flor karbonat mineralidir. Sertliği 4-4.5, yoğunluğu da 4.7-5.0 g/cm^3 arasında değişmektedir. Hafif NTE grubu dışında, ağır NTE grubundan da elementler içermektedir. Bastnazitler daha çok damarlar halinde, bileşik karbonat silikat kayaçlarda yayılmış halde yataklanmışlardır.

Bastnazit seryum, lantanyum ve yitrium elementlerini içermektedir. Mineral içerdiği ağırlıklı elemente göre gruplandırılmaktadır. Bastnazit-Ce'nin kimyasal formülü $(Ce,La)CO_3F$, bastnazit-(La)'nın $(La,Ce)CO_3F$, bastnazit-(Y)'nin de $(Y,Ce)CO_3F$ 'dir. Bu üç mineralin fiziksel özellikleri birbirine çok yakındır. Doğada yaygın olarak Bastnazit-Ce bulunmaktadır. Bastnazit ve fosfat minerali olan monazit Ce elementinin ana kaynağıdır.

Bastnazitlerler, genellikle kalsit, barit, flüorit veya demir cevherleriyle bileşik halde bulunmaktadır. Açık ocak ya da yeraltı işletme yöntemiyle üretilen cevherlerden bastnazitin ayrılması için flotasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bastnazitin kimyasal bileşimi ve birlikte bulunan kalsit, barit, flüorit gibi mineraller zenginleştirmede yöntem seçimini ve sürecini belirlemektedir.

Şekil 9'daki akım şemasından %7 NTO içeren cevherden %90 NTO kazanımla konsantresi elde edilmektedir.



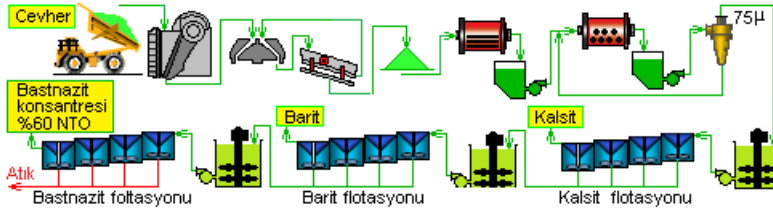
Şekil 9: Bastnazit konsantre üretimi

Bu cevher safsızlık olarak barit, kalsit, stronsiyum ve kuvars içermektedir. Bastnazit ile birlikte bulunan barit ve kalsit gibi bazı safsızlıklar benzer davranış göstermeleri nedeniyle flotasyonla sorun yaratmaktadır.

Üretilen cevher klasik boyut küçültme devrelerinde 150µ boyutuna öğütülmekte, karıştırma tanklarında pülp 70-90°C sıcaklığa ısıtılmaktadır. İlk tankta pülpe soda, sodyum fluosilikat Na_2SiF_6 ve buhar verilmektedir. Daha sonraki tanklarda pülpe amonyum lignosülfonat ve sonra da çam yağı ilave edilmektedir.

Flotasyona hazırlanmış %30-35 katı içeren pülpe sırasıyla, kaba, temizleme ve süpürme devrelerinden geçirilmektedir. Flotasyon atığı %1-2 kadar NTO içerirken flotasyondan yaklaşık %60 kazanımla NTO elde edilmektedir. Üretilen konsantrenin daha iyi temizlenmesi için konsantre %10 derişimli HCl içinde karıştırılarak içerdiği safsızlıkların çözülmesi sağlanmaktadır. Pülpe koyulaştırıcı ve sonrası filtrelerden geçirilerek kurutulduğunda %70 kazanımla NTO konsantresi elde edilmektedir. Konsantre kalsine edildiğinde NTO kazanımı %90'a çıkmaktadır. Süreçten bastnazit mineralinin içerdiği barit ve florit de ekonomik olarak kazanılmaktadır.

Şekil 10'da akım şeması kullanılarak karmaşık yapıllı bastnazit cevherinden yaklaşık %85 kazanımla bastnazit konsantresi üretilmiştir.



Şekil 10: Kompleks yapılı cevher konsantre üretimi

%30 NTO içeren bastnazit konsantresinin kok, hurda demir ve silis ile karıştırılarak daldırma elektrotlu ark ocaklarında 1.600°C sıcaklıkta ergitilerek %60 kazanımla %30 NTE-Si-Fe içeren nadir metal silisi elde edilmektedir. Bu alaşım çelik yapımında S kontrolü için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

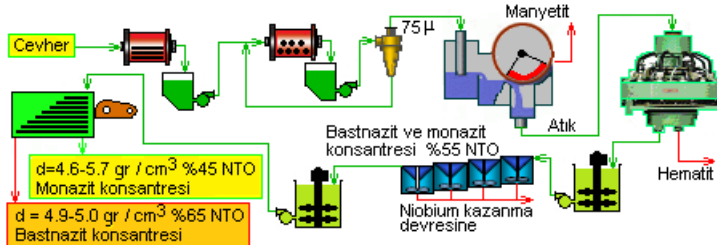
12.2 Nadir toprak element minerallerinin flotasyonu

Monazit ve ksenotim gibi birkaç mineral NTE içermektedir. Tane boyutu küçüldükçe minerallerin yerçekimi yöntemiyle zenginleştirilmesi oldukça zorlaşmakta, mineral kayıplarına neden olmaktadır. Bu nedenler doğal olarak bulunan ya da 100µ ile 15µ arasında serbestleşen minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesinde yarar vardır.

Bayan Obo demir yatağındaki cevherden NTE yanında manyetit, florit, hematit ve niobyum mineralleri değişik zenginleştirme devrelerinde ekonomik olarak kazanılmaktadır. Bunun için cevher 75µ boyutu altına öğütülmektedir. Flotasyonda ortam pH'ı Na_2CO_3 ile ayarlanmaktadır. Bazı ortamlarda demir ve silikat mineralleri bastırılmakta, toplayıcı olarak da parafin kullanılmaktadır. Flotasyonda batan kısımdan demir ve niobyum kazanılmaktadır.

Safsızlıklarından kısmen temizlenmiş ve şlamı alınmış NTE içeren mineraller pH düzenleyici olarak Na_2CO_3 , diğer safsızlıkların bastırılması için Na_2SiO_3 ve Na_2SiF_6 , toplayıcı olarak hidroksamik asit kullanılmaktadır. pH 5-6 arasında kalsit, florit ve barit batmaktadır. Seçimli flotasyon sonrası monazit ve bastnazit içeren yaklaşık %80 kazanımla %45 NTE içeren konsantre elde edilmektedir.

Şekil 11'de monazit ve bastnazit içeren NTO konsantresi eldesi gösterilmiştir.



Şekil 11: Monazit ve bastnazit içeren NTO konsantresi eldesi

Bu akım şemasında ilk kademede manyetit, ikinci kademede de hematit ortamdan alınmaktadır. Cevherdeki minerallerin manyetik özelliği ve miktarına göre demir cevherini tek kademede de temizleme olanağı vardır.

Şekil 12’de flotasyonla NTE konsantresi üretimi gösterilmiştir.



Şekil 12: Nadir toprak element konsantre üretimi

Zenginleştirmede sırasıyla cevherin içerdiği florit, demir ve şlam temizlenmektedir. Son flotasyon devresinden alınan ürünlerden biri yüksek oranda NTE içerirken, diğerinin içeriği daha düşüktür. Akım şemalarının seçimi tamamen üretilen konsantrenin NTE içeriğine ve kazanım oranına bağlıdır.

Şekil 13’deki akım şeması da benzer amaçlı hazırlanmıştır.



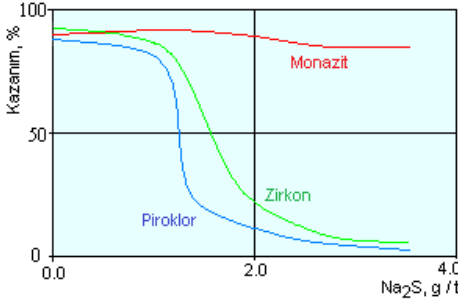
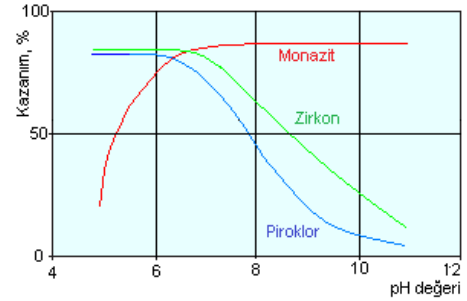
Şekil 13: Nadir toprak element konsantre üretimi

Monazit ve bastnazitin yapısı oldukça karmaşıktır. Her iki mineral de flotasyonunda yağ asitleri gibi katyonik toplayıcılar kullanılmaktadır. Bu toplayıcılar alkil sülfat veya alkil sülfatla fosfat ester ile desteklenerek daha iyi sonuç alınmıştır.

Seryum grubunun veya bastnazit ve monazitin flotasyondaki davranışları birlikte buldukları kalsit, barit, apatit, turmalin, piroklor ($(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$) ve diğer safsızlıklara benzerlik gösterdiğinden seçimli flotasyonla bu minerallerin zenginleştirilmesi zordur. Ancak yapılmış çalışmalarda olumlu sonuçlar alınmıştır. Örneğin oleik asit ve sodyum oleat gibi katyonik toplayıcılar kullanılarak pH 7-11 aralığında monazit yüzmektedir. Laurel amin ya da anyonik toplayıcılar kullanılarak monazit kolay yüzmektedir.

Grafik 16’da görüldüğü gibi flotasyonda ortama Na_2S ilave edildiğinde ilave edilen miktara bağlı olarak monazitin yüzebilirliğinin etkilenmediği, zirkon ve piroklorun ($(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$) battığı görülmüştür.

Ortamın pH değeri arttıkça monazit tarafından sodyum oleatın soğrulması da artmaktadır. Ortamın pH değeri azaldıkça monazitin yüzebilme özelliği azalmaktadır. Asidik ortamda piroklor yüzmekte pH değeri yükseldiğinde de batmaktadır. Grafik 17’de pH değerinin flotasyonunda monozait, zirkon ve piroklor mineralleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

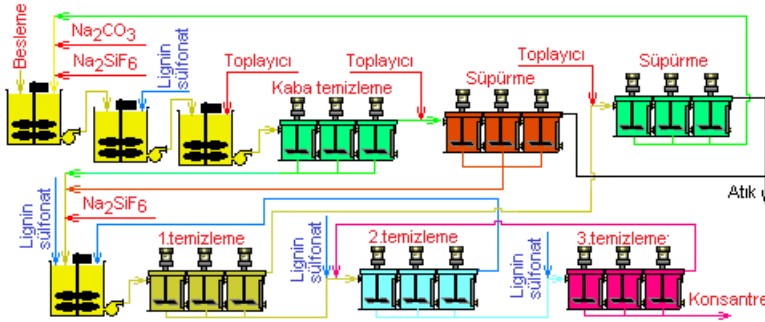
Grafik 16: Flotasyonda Na₂S'in etkisi**Grafik 17: Flotasyonda pH'nin etkisi**

Bastnazitin flotasyon etkinliği içerdiği safsızlıklarla ilişkilidir. Flotasyonda pülp sıcaklığı arttıkça NTO kazanımı da artmaktadır.

Barit ve florit yataklarında bulunan bastnazitin yağ asitleri ya da sodyum oleat ile yüzdürme olanağı yoktur. Böyle bir durumda ilk aşamada baritin flotasyonla ortamdaki alınması flotasyon etkinliğini artırmaktadır. Karbonatitlerle birlikte bulunan bastnazitin flotasyonunda fosfat esterle desteklenmiş oleik asit iyi sonuç vermektedir.

Pegmatitik yatalardaki bastnazitin flotasyonunda petrol sülfanlarla desteklenmiş değişik petrol kökenli yağlar kullanılabilir.

Şekil 14'de bastnazit cevherinin zenginleştirildiği bir akım şeması verilmiştir.

**Şekil 14: Bastnazit cevherinin zenginleştirilmesi, Mountain Pass USA**

Bu yatakte bastnazitin yanı sıra synchisit (Ce,La)Ca(CO₃)₂F, parasit Ca(Ce,La)₂(CO₃)₃F₂ ve monazit ikincil NTE'ler olarak, safsızlık olarak kalsit, barit, silikat ve dolomit bulunmaktadır. Safsızlık oranları yatağın değişik yerlerinde farklılık göstermektedir. Barit stronsiyum da içermektedir.

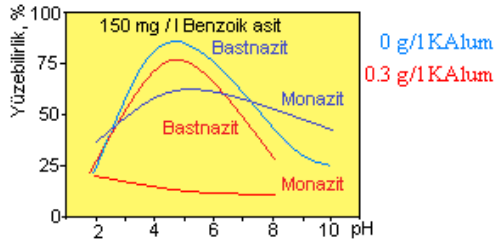
Yataktaki cevherin serbestleşme boyutu 50µ civarındadır. Yatağın içerdiği NTO'ların zenginleştirilmesi için çok değişik kimyasallar kullanılarak testler yapılmıştır. Uygulamada hidroxamik asit yağ asitlerine göre daha etkili olmuştur. Tesiste flotasyonda 3-4.5 kg/t soda Na₂CO₃, 300-600 g/t sodyum fluorsidi-

likat, 2.4-3.5 kg/t lignin sülfonat ve 200-400 g/t oil yağ asidi kullanılmıştır. Cevherin %10'nu NTO konsantresi olarak alınabilmektedir.

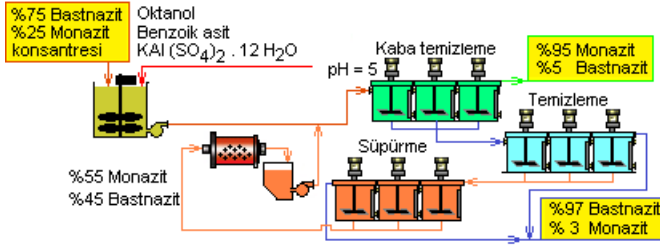
Monazit ile bastnazitin seçimli flotasyonunda toplayıcı olarak benzoik asit kullanıldığında ortamın pH değerinin flotasyona etkisi Grafik 16'da gösterilmiştir.

Grafik 18'de görüldüğü gibi pH'nın 5 olduğu ortamda her iki mineralin de yüzebilirliği en yüksek değerdedir. Ortama potasyum aluminat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ilavesi edildiğinde bastnazitin yüzebilirliği ilave edilen miktara bağlı olarak bir noktaya kadar daha da artarken monazit batmaktadır.

Grafik 18: Monazit ile bastnazitin flotasyonunda pH değerinin etkisi



Şekil 15'de gösterilen akım şemasının kullanıldığı bir araştırmada benzoik asidin toplayıcı olarak kullanıldığı pH değerinin 5 olduğu ortamda düşük miktarda potasyum aluminat ilavesiyle bastnazitin yüzebilirliği etkilenmeden monazit bastırılmıştır. Bunun nedeni minerallerin yüzeyinde hidrolize olan potasyum aluminatın bastırma etkisinin monazit yüzeyinde daha etkin olmasıdır.



Şekil 15: Monazit ve bastnazitin seçimli flotasyonu

Dong Pao NTE rezervleri Vietnam'ın kuzey-batı bölgesinde yer almaktadır. Bu yatak hidrotermal kökenli, damar ve adese şeklinde kireçtaşlarının içinde yer almıştır. Mineralleşmede ana mineraller bastnazit, florspat, parasetir. Bu yatağın rezervi 5×10^6 ton civarındadır.

Dong Pao yatağından barit, florit ve bastnazit mineralleri üretilmektedir. Bu yatak yoğun hava koşullarının etkisi altında kalmıştır. Cevherde bastnazitin yaklaşık 1/3'ü 7μ civarındadır.

Yataktaki cevherde barit ve florit oranının yüksek olması nedeniyle bastnazitin doğrudan flotasyonla kazanılması mümkün olmamaktadır. Floritle bastnazitin

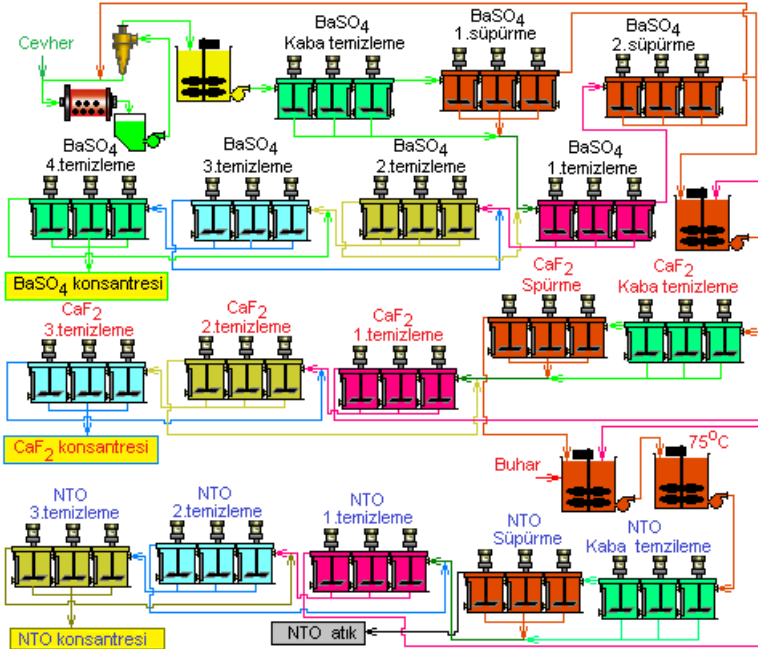
flotasyondaki davranışları da benzerdir. Bu nedenle iki minerali birbirinden ayırmak oldukça zordur.

Tesiste şlamı alınmış cevher öğütüldükten sonra flotasyonla barit ardından florit ve son flotasyon aşamasında da NTO kazanılmıştır.

Tesisteki zenginleştirme işlemimde;

- Laboratuvar çalışmalarında belirlenmiş uygun toplayıcı ve bastırıcı flotasyon kimyasallarının tesiste doğru miktarda ardışık kullanışı ile barit ve floritin bastnazitten ayrılması sağlanmıştır.
- Bariti yüzdürme için bastırıcı olarak sodyum silikat, canlandırıcı olarak baryum klorit, toplayıcı olarak petrolüm sülfonat, sodyum alkil sülfonat ve succinamat karışımı,
- Floritin flotasyonunda quebracho ve lignin sülfonat karışımı, toplayıcı olarak kullanılan oleik asit ve fosforik ester karışımı ile birlikte,
- Bastnazitin flotasyonunda toplayıcı olarak three etilen tetra amin ile desteklenmiş tall oil yağ asidi, bastırıcı olarak moleküler ağırlığı yüksek lignin sülfonat kullanılmıştır.

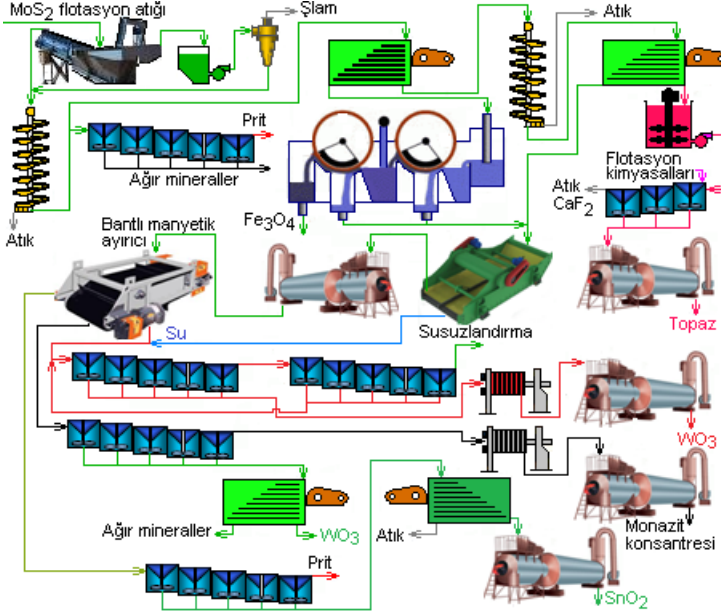
Şekil 16'da bu cevherin zenginleştirilmesinde kullanılan tesisin akım şeması verilmiştir.



Şekil 16: Dong Pao cevheri akım şeması

Benzer yatakların içerdiği ağır minerallerin ayrılmasında benzer akım şemaları düzenlenmiş olsa da mutlaka belirgin birkaç farklılık olmaktadır.

Şekil 17'deki akım şemasında MoS_2 atığındaki minerallerin yoğunluk farkı, manyetik özelliklerindeki fark ve flotasyonda da yüzey özelliklerinden yararlanılarak monazit konsantresi üretilmiştir.

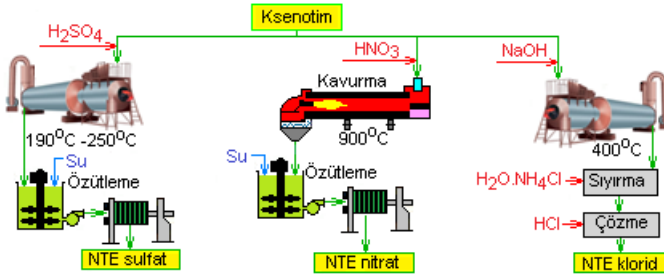


Şekil 17: MoS_2 atığından flotasyonla monazitin kazanılması

12.2.1 Ksenotim üretimi

Ksenotim (YPO_4) yitrium fosfat minerali olup genellikle monazit ile birlikte sahil kuşlarında bulunmaktadır.

Şekil 18'de ksenotim cevherinin zenginleştirmesinde kullanılan akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 18: Ksenotim cevherine uygulanan zenginleştirme işlemleri

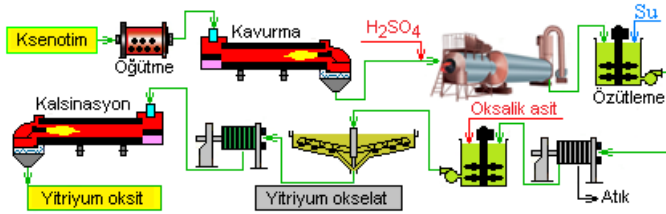
Monazit ve ksenotim plaser ve sahil kuşlarından genellikle kasiterit, manyetit, ilmenit, zirkon ve rutilin kazanılması sürecinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bu yataklar garnet, kuvars, kil gibi safsızlıklar ile altın, platin, kromit, pikotit, bedellit, zinobar gibi metalleri de içerebilmektedir.

Ksenotim cevherinin işlenmesi için cevher derişik H_2SO_4 asidi ile $250-300^\circ C$ sıcaklıkta 1-2 saat kadar karıştırılmaktadır. Bu sürede ksenotim içindeki NTE fosfatları suda çözültüye geçebilecek bileşiklere dönüşmektedir. Süre sonunda karışım suda özütlendiğinde ksenotim içindeki NTE'lerin yaklaşık %80-90'ını çözültüye geçmektedir. Yöntemde yitrium ve NTE süfatları suda rahat çözüldüklerinden NTE'leri iki elementli SO_4 halinde çöktürme olanağı yoktur. Bu nedenle çözültü doğrudan ayırma sürecine alınmaktadır. Yöntemin %10'dan düşük oranda ksenotim içeren cevherlere uygulanması ekonomik değildir.

Diğer bir uygulamada öğütölmüş ksenotim erimiş soda ile $400^\circ C$ sıcaklıkta ya da Na_2CO_3 ile $900^\circ C$ sıcaklıkta birkaç saat kavrulmaktadır. Cevher özütlendikten sonra fosfatlar eriyiğe geçerken katı fazda kalan hidroksitler de HCl ile çözüldürölmektedir.

Çözültü filtrelenerek silis, kasiterit gibi çözünmeyen safsızlıklar temizlenmekte, sonra da NTE'ler okselat olarak çöktürölmektedir.

Şekil 19'daki akım şemasıyla ksenotim içindeki yitrium kazanılmaktadır.



Şekil 19: Ksenotim içindeki yitrium kazanılması

Bunun için cevher öğütölmekte daha sonra da fırında kavrulmakta, kavrulmuş cevher H_2SO_4 ile karıştırılarak özütlemeye hazırlanmaktadır. Süreçte ksenotimin içerdiği YPO_4 suda SO_4 olarak çözülebilecek forma dönüşmektedir. Özütlemede soğuk su daha iyi sonuç vermektedir. Yitrium süfat eriyiğine oksalik asit $(COOH)_2$ ilave edilerek yitrium okselatın çökmesi sağlanmaktadır. Sürecin son aşamasında da kalsinasyonla yitrium oksit elde edilmektedir.

12.2.2 Yitrium oksit üretimi

Yitrium oksit oksit grubunun termodinamik olarak en kararlı bileşiiğidir. Titanum ya da uranyum gibi metallere mukavemet sağlamaktadır. $2.200^\circ C$ sıcaklıkta dengededir.

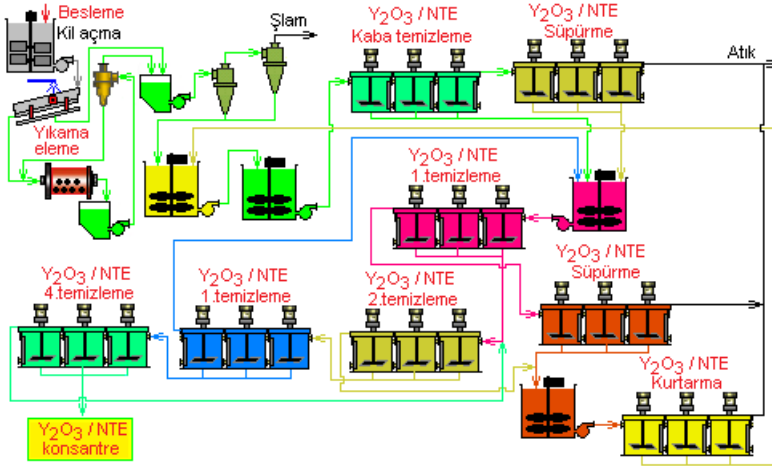
Yitrium grubu yeteri kadar piroklor $(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)$ veya kolumbit $((Fe, Mn, Mg)(Nb, Ta)_2O_6)$ ile tantalitten $((Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6)$ oluşan ikili metalik formda COLTAN (kolumbit-tantalit) içermekte, her iki mineral de zirkonla birlikte yüzmektedir.

Yitrocerit $(Ca, Y, Ce, Er)F_2 \cdot 3H_2O$, gadolinit $(Y, Ce_2)Fe, BeSi_2O_{10}$, fergusonit, $(Y, RE)NbO_4$ priorit $(Y, Er, Ca, Th)(Ti, Nb)_2O_6$ mineralleri genellikle kuvars, klorit, serisit içeren bileşik bir yapıya sahiptir. Hidrotermal kökenli bileşik yapıdaki

mineraller zirkonla birlikte yitrium grubundaki NTO'leri içermektedir. Yitrocerit ve gadolinit pH 9-10 aralığında hydrohamik asit ile yüzmektedir.

Serbestleşme boyutu $<74\mu$ olan dağılmış halde bulunan yitrium grubu elementleri içeren minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesi gerekmektedir. Yitrium grubu içinde bulunan zirkon da oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir.

Şekil 20'deki akım şemasıyla cevherden 65% $REO+Y_2O_3$ tenör ve %75 Y_2O_3 kazanımla konsantré üretmiştir.



Şekil 20: Yitrium üretimi için genel akım şeması

Bu cevherlerde fergusonit, euxenit ve NTO içeren diğer mineraller yanında priorit de bulunmaktadır. Zirkon içeren yitrium grubu minerallerden NTO kazanımında uygulanacak sürecin zirkonla beraber düşünülmesi gerekmektedir.

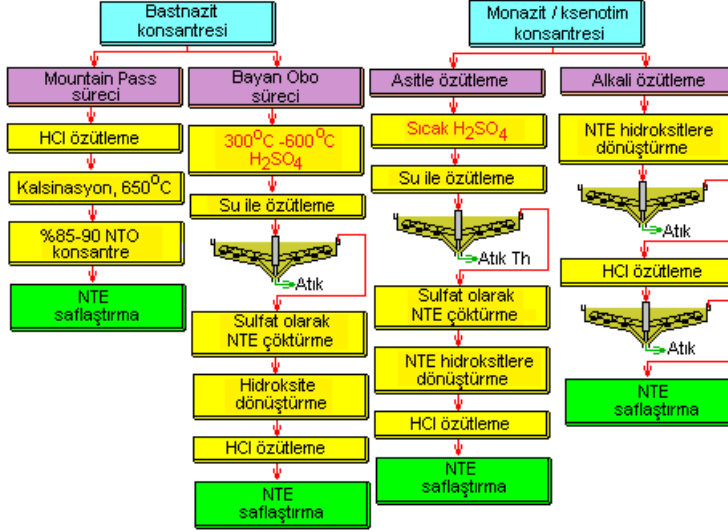
12.3 Nadir toprak element konsantrélerinin özütlenmesi

Nadir toprak elementleri konsantrésinde içinde karbonat, florit, fosfat, oksit veya silikat formlarında bulunmaktadır. Bu bileşikler su içinde çok az miktarda çözülebilmektedir. Bu konsantréler bazı kimyasal işlemler sonrası suda ve mineral asitlerinde çözülebilir hale gelmektedir. Çözme sonrası ayırma, saflaştırma, yoğunlaştırma ve ısıtma işlemi sonrası değişik bileşiklerde nadir toprak elementleri üretilmektedir. Bu ürünler de bir sonraki aşamada değişik yöntemlerle birbirinden ayrıştırılmaktadır.

Ayrışmada asit, alkali ve klorla özütleme yöntemleri uygulanmaktadır. Asitle ayrıştırmada hidroklorik, sülfürik ve hidroflorik asitleri kullanılmaktadır. Alkali yöntemde sodyum hidroksit ve soda ile kavurma yöntemleri uygulanmaktadır. Yöntemin seçimi konsantré tenörüne, tesis olanaklarına, çevre ile ilgili kaygılara, sürece ilave edilen geri dönüşüm gibi değişik etkenlere bağlıdır.

Minerallerin zenginleştirme sürecini, süreç sonunda istenilen ürün ve bu ürünün kullanımı belirlemektedir. Özütleme, katı-sıvı ayırımı, filtreleme, kurutma ve kalsinasyonla NTO oranı %60'lardan %90'lara kadar çıkarılabilmektedir.

Şekil 21'de yerçekimi ve flotasyonla üretilen NTE konsantreleri sonraki aşamalarda değişik şekillerde özütlenmektedir:



Şekil 21: Özütleme süreçlerinin temel akışları

Bastnazit konsantrresi asitle özütlenirken, monazit konsantrresini asit yada alkali ortamda özütleme olanağı vardır.

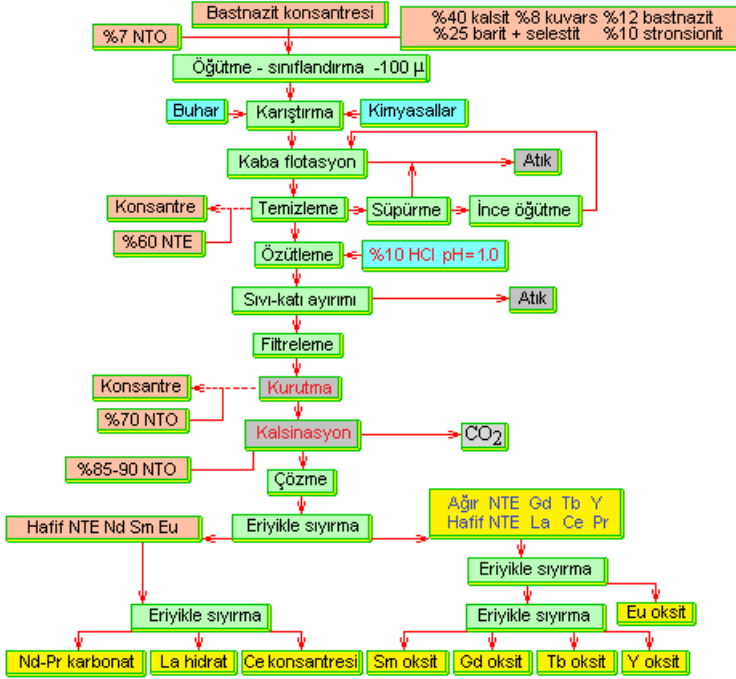
Bayan Obo tesislerinde NTE 300-600°C sıcaklıkta H₂SO₄ asidi içinde kaynatılmaktadır. Kaynatma işleminden sonra malzeme su ile özütlenerek NTE çözeltiye alınırken çözülmeyen katı safsızlıklar da koyulaştırıcılarda katı-sıvı ayırımı ile ayrılmaktadır. Çözeltiye alınan NTE'ler sülfat olarak çöktürüldükten sonra hidroksite dönüştürülmektedir. NTE hidroksitler de tekrar HCl ile özütlenerek saflaştırılmaktadır.

Lanthanid üretiminde öncelikle serium'u (+4) forma dönüştürmek için kalsine edilmekte, bu süreçte lanthanid (+3) değerli olarak kalmaktadır.

Cevherinin zenginleştirilmesi ile %60 NTO içeren konsantr üretilmekte, konsantrinin HCl asiti ile özütlenmesiyle NTO içeriği %70'e çıkarılabilmektedir. Özütleme sürecinde stronsiyum ve kalsiyum karbonat da NTO'nun içeriğinden temizlenmektedir.

Monazit ve ksenotim konsantrresinin asitle özütlenmesinde konsantr sıcak H₂SO₄ içinde bekletildikten sonra NTE suda çözündürülerek ortamdaki fosfat alınmaktadır. Çözelti seyreltildikten sonra konsantrinin içerdiği NTE ayrı ayrı çöktürülmektedir. Günümüzde bu yöntem fazla kullanılmamaktadır.

Şekil 22'de gösterildiği gibi kalsinasyon sonucu oranı yaklaşık % 90NTO'e çıkan konsantre asitli ortamda çözüldürülmektedir.



Şekil 22: Bastnazit konsantresinden NTO kazanımı

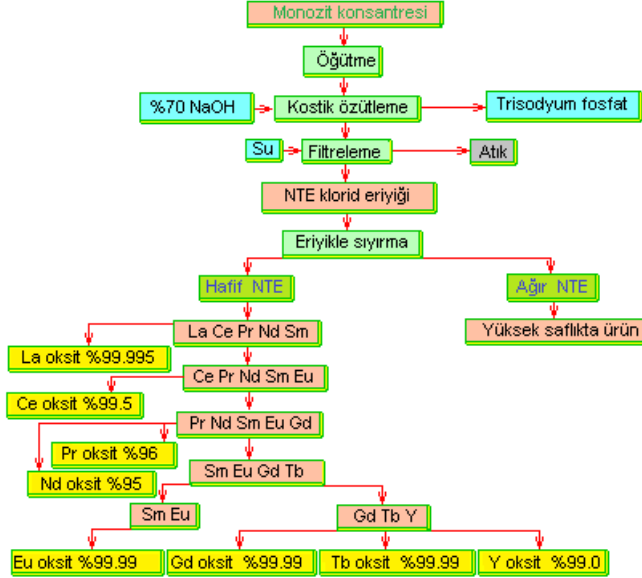
Özütleme sonrası çözüldürülen sıyırma ile;

- *Neodimyum-praseodimiyum karbonat,*
- *Lantanyum hidrat,*
- *Seryum konsantresi,*
- *Samaryum oksit,*
- *Gadolinyum oksit,*
- *Terbiyum oksit, ve*
- *Europiyum oksit* kazanılmaktadır.

NTE'lerin alkali ortamda çözüldürülmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. 140-150°C'de NaOH içinde NTE ve toryum hidroksit bileşikleri oluşmaktadır. Fosfat bileşikleri suda çözüldürülüp ortamdan Na₃PO₄ şeklinde alınıp ekonomik olarak değerlendirilebilmektedir. Yüksek derişimli HCl acidi içinde NTE çözültiye geçerken toryum ortamda katı fazda kalmaktadır. Çözülti filtrelenerek toryum ve NTE'ler birbirinden ayrılmaktadır.

Monazit ve ksenotimin işlenmesinde en yaygın yöntem Şekil 23'deki gibi zenginleştirme sonucu elde edilen konsantrenin %70 derişimli NaOH ile çözüldürülerek NT hidroksitler elde edilmektedir.

NTE hidroksitleri de HCl ile özütlenerek çözülebilir NTE kloritlere dönüştürülmektedir. Bu çözelti içinden de çok aşamalı eriyik sıyırma ile %95-99.995 arasındaki saflıkta NTO'ler elde edilmektedir.



Şekil 23: Monazit konsantresinden NTO kazanımı

NTO'nun diğer bir kazanım yöntemi atıkların işlenmesidir. Örneğin Pea Ridge demir cevheri zenginleştirme tesis atıkları %0.5 oranında NTO içermektedir. Apatit içinden NTO'ler asitle özütlenme ve fiziksel yöntemlerle ayrılabilir. Oleik asit ve çam yağı kullanılarak apatit pülpu içinden fosfat yüzdürülmektedir. Atığın aşamalı flotasyonuyla içerdiği lanthanidler kazanılmaktadır.

NTE konsantrlerinin içerdiği elementlerin özellikleri birbirlerine benzemeleri nedeniyle NTE'leri birbirinden ayırmak oldukça zordur. Uygulanan yöntemlere göre safsızlık oranı %99.9-99.9999 arasında değişmektedir. Seçici oksidasyon veya indirgeme yöntemleri bazı NTE için iyi sonuç vermektedir. NTE genellikle (⁺³) değerli iken seryum, praseodimiyum ve terbiyum (⁺³) değerli olabildikleri gibi (⁺⁴) değerli de olabilmektedir. Samaryum, europiyum ve terbiyum (⁺²) değerlidir. Bu farklılık elementleri birbirinden ayırmada kullanılmaktadır.

Seryum ve europiyum seçici oksidasyonla, diğer NTE kristalleşme, eriyikle çözme, çökme, iyon değiştirme gibi yöntemlerle ayrılmaktadır.

Oksit ve klorit mineralleri içinden NTE metalleri serbestleştirmek mineraldeki çok kararlı yapıları nedeniyle oldukça zordur. Bu minerallerden NTE metalleri kazanmak için yaygın olarak üç yöntem uygulanmaktadır:

- *Klorid ya da florit indirgenmekte,*
- *NTO'ler indirgenmekte,*
- *NTE klorit ya da oksit- florit karışımı elektrolizi.*

Ergitmeyle indirgeme yöntemi NTE metalleri üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Konsantre fırınlarda oksijen, sülfür, karbonat gibi oksitleyici bir ortamda indirgenerek metal elde edilmektedir.

NTE bileşiklerinin indirgenmesinde daha az kullanılan yöntemler:

- *Elektroliz*
- *Gaz ile indirgeme*
- *Vakumla yoğunlaştırma*
- *Civa amalgamasyonu ve indirgeme.*

Loparit konsantresi yüksek sıcaklıkta klor gazı ile indirgendiğinde titanyum, niobium, ve tantalum NTE klorürlerinden ayrılmaktadır. Ortamdaki mineraller de eriyik halinde keke dönüşmektedir. Bu kek de H_2SO_4 asidi ile özütlenerek amonyum sülfat ile tepkimeye sokulmaktadır. Ortamın seyreltilmesi için su ve Na_2CO_3 ilave edildiğinde NTE ve toryum çökmektedir.

12.3.1 Monazitin özütlenmesi

Monazit ve ksenotim konsantresi üretildikten sonra asit yada alkali özütlemesiyle zenginleştirilmektedir. Yaygın olarak alkali ortamda özütleme uygulanmaktadır. Alkali özütlemeye %70 derişimli sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisi kullanılmaktadır.

Özütleme sürecinde NTE ve toryum hidroksitler halinde çökerek filtrelemeyle çözüldükten ayrılmaktadır. Çözünmeyerek katı fazda kalanlar asitle çözeltiye alınmaktadır. Toryum ortamın pH değeri ayarlanıp çöktürülmektedir. Arda kalan NTE eriyikten sıyırma ya da NTE'nin çeşidine bağlı olarak uygun yöntemlerle kazanılmaktadır.

Monazit veya ksenotim konsantrelerinin asitle özütlenmesinde derişimi yüksek sıcak H_2SO_4 asidi kullanılmaktadır. Ortamda, suda çözülebilen NTE ve toryum sülfat bileşikleri meydana gelmektedir. Bu sülfatlar suda çözündürüp filtrelenerek katı fazda kalan atık ve minerallerden ayrılmaktadır. Çözelti içinden toryum pirofosfatlarla çöktürülerek, eriyikte kalan NTE'ler eriyikten sıyırma ile alınmaktadır.

12.3.1.1 Monazitin asitle özütlenmesi

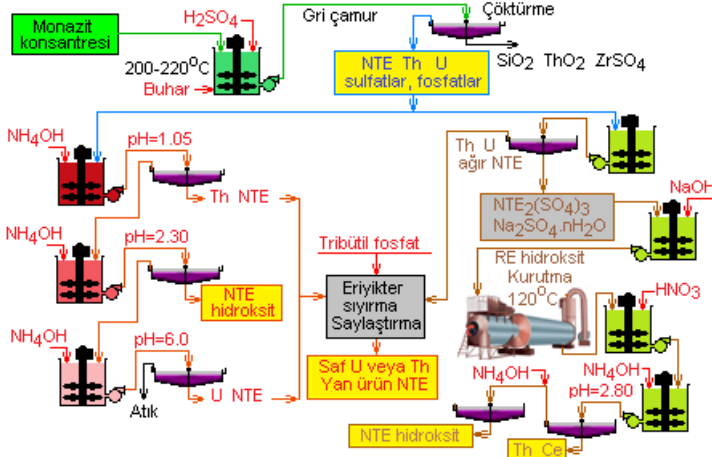
Tenörüne, ortamın derişimine, sıcaklığına bağlı olarak toryum ve NTE seçimli ya da toplu olarak asitle özütlenebilmekte, çözüldükten ayrı ayrı olarak kazanılabilmektedir. Ancak sülfürik asitle özütleme yaygın olarak uygulanmamaktadır.

Monazit konsantresi H_2SO_4 asidi ile $200^\circ C$ sıcaklığın üzerinde özütlenmektedir. Bu ortamda yitrium ve NTE çift elementli sülfatlar ortamda toryum ile birlikte rahatça çözeltiye geçmektedir. Katı fazda kalan mineraller ayrılarak sıvı faza

alınmış NTE, Th, U sülfat ve sülfanatlar ortamının pH değeri NH_4OH ilavesiyle ayarlanarak çöktürülmektedir.

Uranyum ve toryumun saflaştırma sürecinde NTE ve yitrium eriyikten sıyırma ile ayrılmaktadır. Nitrik asit eriyiği içindeki toryum ile NTE karışımından, tribütil fosfat ile eriyikten sıyırma yöntemiyle toryum, uranyum, seryum ve NTE kazanılmaktadır.

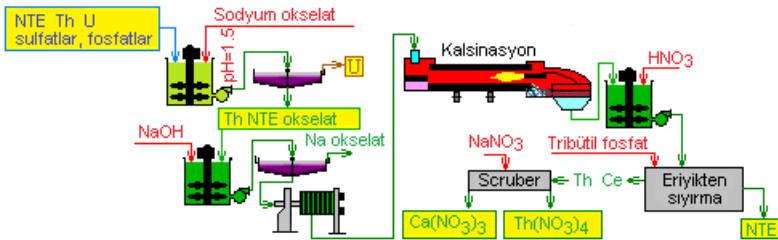
Şekil 24'de monazit konsantresinin asitle özütleme süreci gösterilmiştir.



Şekil 24: Monazit konsantresinin asitle özütleme süreci

H_2SO_4 asitle özütlenmiş eriyik iki elementli sülfat olarak çöktürülmekte, Th, U ve ağır NTE eriyikte kalmaktadır. Eriyikten U ve Th kazanılırken NTE'ler de yan ürün olarak alınmaktadır. Katı fazda kalan NTE sülfat da NaOH içinde çözümlü bir dizi işlem sonrası NTE hidroksit, Th ve Ce üretilmektedir.

Şekil 25'deki akım şemasında H_2SO_4 asitle özütlenmiş çözeltiliye sodyum okselat [$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$] ilavesiyle U çözeltilde kalırken Th ve NTE katı faza geçmektedirler. Katı fazdaki mineraller de sırasıyla NaOH, kalsinasyon, HNO_3 , NaNO_3 ve tribütil fosfat [$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$] ile işlemden geçirilerek NTE ile Th ve Ce nitrat üretilmektedir.

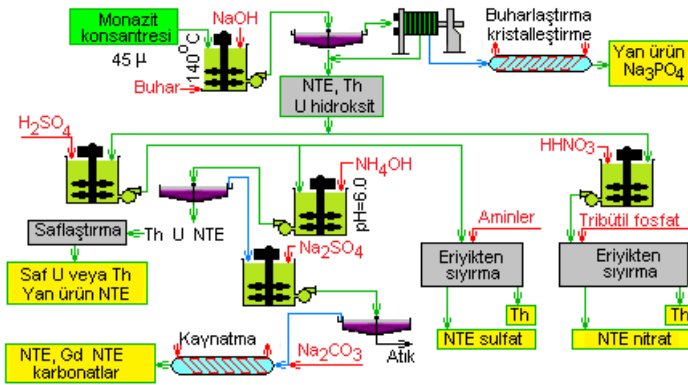


Şekil 25: Monazit konsantresinin asitle özütleme süreci

12.3.1.2 Monazitin alkali ortamda özütlenmesi

Alkali özütlemde 45μ boyuta öğütülmüş monazit konsantresi kostik soda ile eriyiğe alınmaktadır. Bazı uygulamalarda soda öğütme sürecinde ortama ilave edilerek %50'lere varan oranda daha az tüketilmektedir. Sürecin başında monazitin içerdiği fosfat ortamdan Na_3PO_4 şeklinde ekonomik olarak alınabilmektedir. Süreçteki hidroksitlerden seçimli çözündürmeyle NTE bileşikleri ayrılabilir.

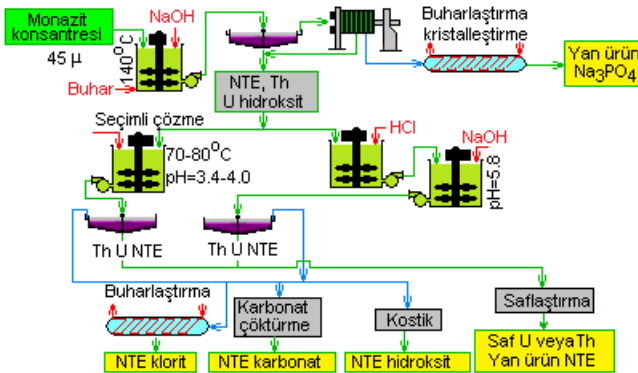
Şekil 26'daki akım şemasında alkali ortamda monazit özütleme ile NTE hidroksitleri HCl ve NaOH ile işleme sokularak NTE klorit, karbonat ve hidroksitler elde edilmektedir.



Şekil 26: Alkali özütlemeye NTE klorit, karbonat, hidroksit üretimi

Şekil 27'deki alkali ortamda monazit özütlemesinde NTE hidroksitleri H_2SO_4 , HNO_3 ve NH_4OH ile seçimli çözündürmeyle NTE SO_4 ve NO_3 üretilmektedir.

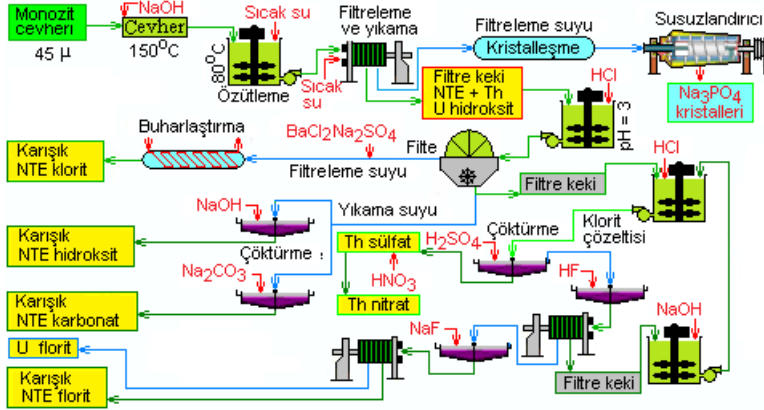
Nitrik asit içinde NTE hidroksitlerin özütlenmesi sonrası ortamdaki toryum ve uranyum tribütül fosfat ile eriyikten sıyırılarak kazanılmaktadır. Bu yöntem biraz karmaşıktır. Eriyikten sıyırma amine kullanılması iyi sonuç vermektedir.



Şekil 27: Alkali özütlemeye NTE sülfat ve nitrat üretimi

12.3.1.3 IRE yöntemiyle özütleme

“The Indian Rare Earths Ltd” tarafından uygulanan IRE yöntemi ile özütlemenin akım şeması Şekil 28’de gösterilmiştir.



Şekil 28: IRE yöntemiyle özütleme

IRE süreci sonunda değişik NTE bileşikleriyle tortum nitrat ve uranyum florit üretilmektedir.

Yöntemde monazit cevheri genellikle kuru olarak öğütülmektedir. Öğütülmüş monazit %50 oranında kostik soda ile karıştırılarak 150°C sıcaklığa kadar ısıtılmakta, sonra da bu karışıma %50 soda daha ilave edilmektedir. Soda-cevher karışımı 80°C sıcaklıkta belirli süre karıştırılarak özütlenmektedir. Özütleme sonrası pülp filtrelenerek içerdiği trisodyum fosfat ile kostik sodanın fazlası filtreleme suyu olarak ayrılmaktadır.

Kuru trisodyum fosfat yaklaşık olarak %20 civarında P_2O_5 içermektedir. Süreçte üretilen trisodyum fosfat, fosforik asitten üretilene göre daha saftır.

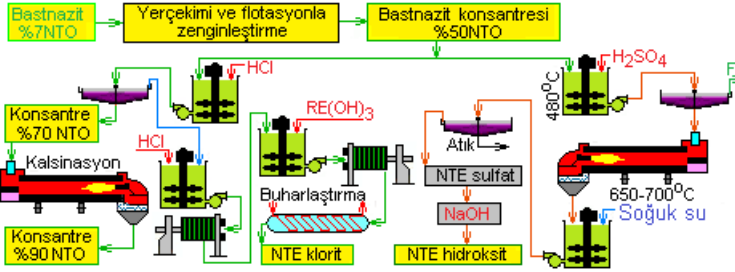
Hidroksit bileşiklerini tekrar yıkanmaktadır. Pülp'ün pH değeri ortama HCl ilave edilerek 3'e düşürülmektedir. Pülp filtrelenerek filtre suyu ile filtre kekinin yıkama suyu ayrı süreçlere sokulmak için ayrılmaktadır.

12.3.2 Bastnazitin özütlenmesi

Bastnazitin özütlenmesinde HCl ya da H_2SO_4 kullanılmaktadır. H_2SO_4 ile özütleme sürecinde bastnazit konsantrisi derişik H_2SO_4 ile karıştırılarak ısıtılmaktadır. Isıtma sırasında nadir toprak metalleri sülfatlara dönüşmektedir. Dönüşümün tamamlanması için sıcaklık 900°C'ye kadar çıkartılmaktadır. Isıtma sırasında fırından CO_2 , HF ve SiF_4 gazları çıkmaktadır. Bu işlem sonrası konsantrite kalsine edilmektedir. Fırından çıkan nadir toprak metal sülfatları soğuk su ile özütlenerek sıvı faza alınmaktadır. Ortamdaki çözülmeyen katı kısım safsızlıkları içermektedir.

12.3.2.1 Bastnazitin asitle özütlenmesi

29'daki bastnazitin asitle özütlenme süreci gösterilmiştir.



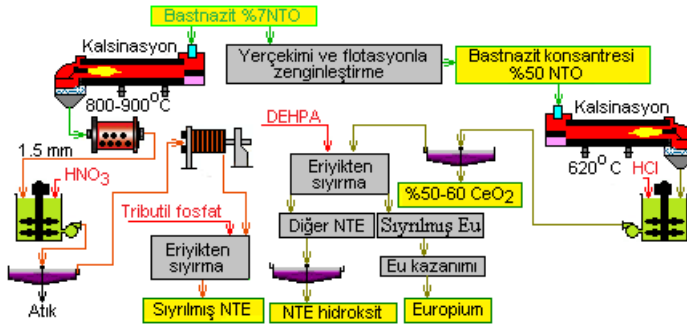
Şekil 29: Bastnazitten NTO konsantresi, NTE klorit ve hidroksit üretimi

Elde edilen çözeltiliye Na_2SO_4 ilave edilerek çift elementli Na-NTE sülfatlar çöktürülmektedir.

Çöken Na-NTE sülfatlar NaOH ile tepkimeye sokularak hidroksite dönüştürülmektedir. Hidroksitler de amonyum klorür (NH_4Cl) ile nadir metal klorürlerine dönüştürüldükten sonra eriyikten sıyırılarak NTE'ler kazanılmaktadır.

Bastnazit cevherlerine uygulanan diğer bir yöntem de özütlenme öncesi cevheri ya da konsantreyi sodyum hidroksit (NaOH) ile kavurmaktır. Kavurmayla cevherdeki florür NaF 'e nadir toprak metalleri de hidroksit $[\text{LnO}(\text{OH})_3]$ bileşimine dönüşmektedir. Kavurulmuş malzeme de su ile özütlenerek $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ve tepkimeye girmeyen barit (BaSO_4) suda çözünen florürden ayrılmaktadır.

Şekil 30'daki akım şemasında bastnazit doğrudan ya da zenginleştirildikten sonra kalsine edilerek HNO_3 ya da HCl ile özütlenerek içerdiği NTE kazanılmaktadır.



Şekil 30: Bastnazitin doğrudan ya da zenginleştirme sonrası kalsinasyonu

Akım şemasında kalsine bastnazit %30 derişimli HCl asidi içinde 32°C sıcaklıkta özütlenmektedir. Ortamda çözülmeyen seryum oksit (CeO_2) katı-sıvı ayrımında katı fazda kalmaktadır. Yaklaşık % 70 NTO içeren katının % 90'dan fazlası CeO_2 ve ThO_2 bileşikleridir.

Sıvı fazda kalan çözültide NTE'ler klorürler şeklinde bulunmaktadır. Çözeltinin safsızlıklardan temizlenmesi için ortama soda (Na_2CO_3) ilavesiyle pH ayarlanarak safsızlıkların çökmesi sağlanmaktadır. Çöken safsızlıklar filtrelenerek temizlenmektedir.

Çözeltideki NTE'leri birbirinden ayırmak için kristalleştirme, çöktürme, seçimli oksitleme ya da indirgeme, iyon değiştirme, eriyikten sıyırma gibi değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunların içinde en yaygın uygulananı eriyikten sıyırma yöntemidir.

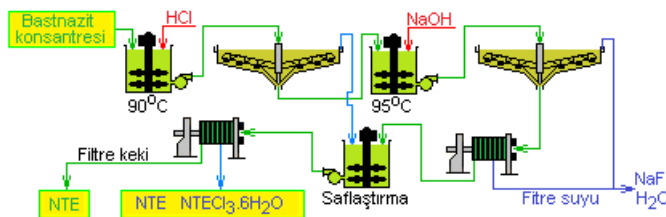
NTE minerallerinin özütleme sonrası çözeltide değişik bileşikler bulunmaktadır. Bu bileşiklerin özellikleri birbirine çok yakındır. Eriyikten sıyırma işlemi çok sayıdaki ardışık devrelerde değişik sıyırma kimyasalları kullanılarak bu bileşiklerin birbirinden ayrılması sağlanmaktadır.

Eriyikten sıyırma işlemi HNO_3 kullanıldığı nitratlı ortamlarda, tri bütil fosfat TBP, HCl'nin kullanıldığı klorlu ortamlarda di-ethylhexyl fosforik asit *DEHPA* veya HDEHP, ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PO}_2\text{H}$), organik reaktifler, gaz yağı veya benzeri bir çözücü ile karıştırıldıktan sonra uygulanmaktadır. Sıyırma işlemi aside dayanıklı polivinilklorür ve epoksi fiber camla kaplı karıştırıcılarda gerçekleştirilmektedir.

Ayırma işleminden sonra NTE'leri organik fazdan sıyırmak için hidroksit, karbonat veya oksalat şeklinde çöktürülmektedir. Çöktürülen bileşiklerden NTE'leri element olarak elde edebilmek için indirgeme işlemi uygulanmaktadır. İndirgenme işlemi klorür, florür, oksit ve oksit florür karışımı tuzlarının ergimiş halde elektrolizle ve metalik kalsiyum veya magnezyumla yapılmaktadır. Çok saf rafine metal üretimi içinde vakum altında ergitme, elektroliz ve son rafinasyon işlemleri uygulanmaktadır.

Diğer bir özütleme sürecinde bastnazit cevheri soda ile tepkimeye sokularak floritler hidroksit bileşenlerine dönüştürülmektedir. Bu bileşikler HCl içinde çözüldükten sonra $\text{NECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde elde edilen nadir element klorürleri kristalize edilmektedir. Bu eriyiğin kristalize edilmeden de içerdiği NTE'lerin ayrı ayrı kazanılması olanağı da vardır.

Şekil 31'deki akım şemasında bastnazit cevherinden NTE klorid üretilmektedir.



Şekil 31: Bastnazit cevherinden NTE klorid üretilmesi

Bu süreç üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada bastnazit cevheri HCl ile tepkimeye sokulmaktadır:



Bu tepkime sonucu cevherdeki değişik florür bileşikleri NEF_3 'e dönüşmektedir. Ortamdaki fazla su alındıktan sonra katı fazda kalanlar soda ile bozundurulur ve florürler hidroksite dönüştürülmektedir:



Üretilen $\text{NE}(\text{OH})_3$ içindeki safsızlıkların temizlenmesi için pH=3 oluncaya kadar ortama HCl ilave edilmektedir:



Demir hidroksitlerin tamamının çöktürülmesi için ortama bir miktar hidroksit ilave edilmektedir. Kurşun sülfatların çöktürülmesi için az H_2SO_4 asit, fazla sülfatların çökmesi ve toryum bileşiklerinin taşınması için baryum klorür ilave edilmektedir. Ortamın pH değerlerinde toryum hidroksit katı fazda kalmakta, eriyik filtrelendiğinde katı fazda kalanlar temizlenmektedir. Sıvı fazda kalan NECl_3 buharlaştırılarak derişimi artırılmakta ya da katı faza alınmaktadır.

12.3.2.2 Bastnazitin klorlanması

Bastnazit mineraline değişik özütleme işlemleri uygulanabilmektedir. Bunun için cevher genellikle 180µ boyutuna öğütülmektedir. Öğütülen cevher kömürle karıştırılarak klorlama işlemi sırasında toz olarak uçmaması için uygun bir bağlayıcı ile pelet ya da briket haline getirilmektedir.

Klorlama süreci bastnazit cevheri yanı sıra monazit, ksenotim, allanit gibi diğer NTE minerallerine de uygulanabilmektedir.

Şekil 32'deki akım şemasında uygun boyuta indirilmiş bastnazit cevheri doğrudan kömür ile karıştırılıp biriktikten sonra 1.000-1.200°C sıcaklıkta üzerinden klor gazı geçirilerek NTE kloridlere dönüştürülmektedir. Süreçte ortamdaki klorür gazları uçuculuklarına göre ayrılırken NTE klorürler de ergiyerek fırın tabanında birikmektedir. Fırından çıkan gazlardaki klorürler de ayrı ayrı kazanılmaktadır.



Şekil 32: Bastnazit cevherinin briktlenerek klorlanması

Ortamdaki tepkimeler cevherin içerdiği minerallerle ilişkilidir. Fosfat ve silikatlı cevherlerde ısıl işlem oksitli cevherlere göre daha yüksektir. Isıl işlem sürecinde ortamda gerçekleşen ısı veren tepkimeler:



Aynı süreçte ısı alan tepkimeler de aşağıdadır:



13. Türkiye’de nadir toprak elementleriyle ilgili yasal düzenlemeler

3213 sayılı Maden Kanununda NTE’ler IV.Grup (c) bendi altında sayılmıştır:

c)Altın, Gümüş, Platin, Bakır, Kurşun, Çinko, Demir, Pirit, Manganez, Krom, Cıva, Antimuan, Kalay, Vanadyum, Arsenik, Molibden, Tungsten (Volframit, Şelit), Kobalt, Nikel, Kadmiyum, Bizmut, Titan (İlmenit, Rutil), Alüminyum (Boksit, Gipsit, Böhmit), **Nadir toprak elementleri (Seryum Grubu, Yttriyum Grubu) ve Nadir toprak mineralleri (Bastnazit, Monazit, Ksenotim, Serit, Oyksenit, Samarskit, Fergusonit)**, Sezyum, Rubidyum, Berilyum, İndiyum, Galyum, Talyum, Zirkonyum, Hafniyum, Germanyum, Niobyum, Tantalum, Selenyum, Telluryum, Renyum.

Bu minerallerin üretimi, kullanımı ve pazarlanmasıyla ilgili yasal bir kısıtlama yoktur.

Ülkemizde toryum ya da NTE’ler anıldığında ilk akla gelen yatak Beylikahır rezervleridir. Gerek oluşum ve gerekse bu nedenle toryum ile nadir toprak elementleri beraberce anılmaktadır. Bu nedenle yasal düzenleme toryum madeni üzerine kurulmuştur. 3213 sayılı Maden Kanununda toryum ile ilgili özel düzenleme vardır.

2840 Sayılı Bor Tuzları ve Asfaltit Maddeleri ile Nükleer Enerji Hammaddelerinin İşletilmesini Linyit ve Demir Sahalarının Bazılarının İadesini Düzenleyen Yasa 13.06.1983 tarih ve 18076 sayılı R.G.’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yasada; 2172 sayılı Devletçe İşletilecek Madenler Hakkındaki Yasayla kamu kuruluşlarına devredilen maden hakları yeniden düzenlemiştir. Yasada Devlet eli ile işletilecek madenler başlığı altında:

“Bor tuzları, trona(tabi soda), asfaltit, uranyum ve toryum madenlerinin aranması ve işletilmesinin Devlet eli ile yapılacağı, bu madenler için 6309 sayılı Maden Yasası gereğince gerçek ve özel hukuk tüzel kişilerine verilmiş olan ruhsatların

iptal edildiği” hükmü gereği toryum madeninin devlet tarafından işletilmesi öngörülmüştür.

1985 yılında yürürlüğe giren 3213 sayılı maden kanununun 50.maddesi aşağıdaki gibidir:

“Madde 50 – Bu Kanunun yürürlük tarihinden sonra toryum ve uranyum madenlerinin aranması ve işletilmesi bu Kanun hükümlerine tabidir.

“Üretilen cevher Devlete veya Bakanlar Kurulunca tespit edilecek yerlere satılır.”

Bu kanunun yürürlük tarihi 15.06.1985 olup bu tarihten sonra toryum ve uranyumun özel ya da tüzel kişiler tarafından aranıp işletilmesi ile ilgili yasal engel kaldırılmıştır. Ancak üretilen madenin pazarlanması konusunda, pazarlanacağı kişi, kuruluş ya da ülke için devletten izin alınması gerekmektedir. Zaten çoğu ülkede radyoaktif minerallerin aranıp üretilmesi ve özellikle pazarlanması konusunda ülke menfaatleri doğrultusunda özel yasal düzenlemeler mevcuttur.

Ülkemizde NTE ve toryum üretimiyle ilgili olarak 9.Aralık 2010 tarihli Resmi Gazetede aşağıdaki ilan yer almıştır:

Teşekkülümüze Ait İR.3360 Sayılı Toryum Sahası Toryum Ve Nadir Toprak Elementleri (NTE) Olarak Değerlendirilecektir

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden:

Teşekkülümüze ait Eskişehir İli Sivrihisar İlçesi sınırları içerisinde yer alan İR 3360 sayılı toryum sahasında, toryum ve Nadir Toprak Elementleri (NTE) için, özel sektör marifetiyle veya ortaklık şeklinde çalışma yapılacaktır. Bu çalışmaya katılmak isteyen firmalarla 20-31 Aralık 2010 tarihleri arasında randevu almak suretiyle görüşme yapılacaktır.

1- *Görüşmenin yapılacağı yer: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Maden Arama ve Maden Hakları Dairesi*

2- *İşin Kapsamı ve Konusu:*

Değerlendirilecek olan İR.3360 sayılı toryum sahası, 2840 sayılı Kanun gereğince 1990 yılında MTA Genel Müdürlüğü tarafından Teşekkülümüze bedelsiz olarak devredilmiştir. Sahada MTA Genel Müdürlüğünün buluculuk hakkı bulunmaktadır. 2840 sayılı yasa gereği sahanın herhangi bir şahsa ve kuruluşa devri mümkün değildir. Ancak, ortaklık, redevans ve kira şeklinde işletilebilecektir.

Sahada 1980-84 yılları arasında MTA tarafından yapılan arama çalışmaları sonucunda % 37.44 CaF₂, % 31.04 BaSO₄, % 3.14 NTE (nadir toprak elementleri) ve % 0,2 ThO₂ tenörlü kompleks cevher rezervi tespit edilmiştir. Toryum sahamızda bugün için bilinen rezervden üretilebilecek yaklaşık 4.000 ton toryum

oksit bulunmaktadır. Yatağın kompleks olması nedeniyle toryum, kalsit, florit, barit ve NTE açısından birlikte değerlendirilme yapılması gerekmektedir.

Alanı 1.758,46 hektar olan sahanın tamamına ait toryum işletme izni ile birlikte uranyum, NTE, seryum, lantanyum, neodyum, barit ve florit işletme izinleri bulunmaktadır. İzin süreleri 07.01.2012 tarihinde sona erecek olup, ruhsat temdit işlemleri, süresi içerisinde Teşekkülümüz tarafından gerçekleştirilecektir.

Cevherin prosesinde önce kalsit, barit ve floritin cevherden ayrılması, daha sonra toryumun ayrılması ve NTE'nin elde edilmesi gerekmektedir. Elde edilecek toryum Maden Kanununa göre sadece Devlete verilebilecek ya da Bakanlar Kurulunun belirleyeceği bir yere satılabilecektir. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ile yapılan görüşme sonucunda, bu Kurumun 4-5 bin ton toryum oksidi depolayabileceği, ancak bunun da bir depolama maliyetinin olduğu öğrenilmiştir.”

NTE ya da toryum madenin işletilmesi ve özellikle zenginleştirilmesi konularında ülkemizde bu işin uzmanı bir kuruluş yoktur. NTE rezervleriyle ilgili gerek bu yatakların işletilmesine, gerekse zenginleştirilmesine ve en önemlisi de ülkemizde kullanımına yönelik Maden Tetkik Arama Enstitüsü ve gerekse Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğüne önemli bir çalışma yapılmamıştır.

Beypazarı trona rezervleri bulunduğu 1979 yılından yaklaşık 30 yıl sonra 2009 yılında üretime başlamıştır. Acaba bu madenin üretime alınması neden bulduktan 30 yıl sonra gerçekleşmiştir?

1967 yılında, o zamanki adıyla Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü bünyesinde Radyoaktif Mineraller Servisi kurulmuştur. Ancak bu servis daha sonraki yıllarda kaldırılmıştır. Şu bir gerçek ki bu servis kaldırılmamış olsaydı ülkemizde nadir toprak elementleri, uranyum ve toryum konusunda uygulamaya yönelik ciddi bir bilgi birikimine sahip yetişmiş insanların olacağıdır. Beylikakır NTE rezervleri 1959 yılında MTA tarafından bulunmuştur. Bu rezervlere yaklaşık 50 yıldan bu yana dokunulmamıştır. Bu rezervlerin üzerine oturulup bekçiliğini yapmanın da bir anlamı yoktur. Ülkemizde NTE rezervlerinin üretilmesi, zenginleştirilmesi ve ülkemiz sanayisinde kullanımına yönelik düşünülmeli, bu kaynaklarımız ülkemiz insanı için ekonomimize kazandırılması için gerekli araştırmalar yapılmalıdır.

Not: Bu çalışmada 2014 yılında yayınlanan “Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme” kitabı (ISBN 978-975-96779-5-4, 1500 sayfa) II. Cildinin Nadir Toprak Elementleri başlığı altındaki 49.bölümü de (sayfa 49.1281-1320 arası) kullanılmıştır.

14. Kaynaklar

- ✚ Ali Haydar Gültekin, Nadir metal yatakları jeolojisi, İT.Ü. Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak – İstanbul. Jeoloji Mühendisliği, Mayıs 1998.
- ✚ Boca Raton London New York Washington, D.C., ISBN 0-203-41302-4 Master e-Book ISBN ISBN 0-203-67180-5 (Adobe e-Reader Format), International Standart Book Number 0-415-33340-7 (Print Edition).
- ✚ British Geogical Survey, Natural Environmental Resourch Concil, Rare Earth Elements
- ✚ Bulatovic, S., Process Development for Beneficiation of Barite, Fluorite, Bastnaesite Ore from the Dong Pao Deposit, Vietnam, Report of Investigation, 1995.
- ✚ Bulatovic, S., Process Development for Beneficiation of Mount Weld REO Ore, Report of Investigation, 1990.
- ✚ Bulatovic, Srdjan B., Handbook of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice, II.Volume, ISBN-10: 0444530827, ISBN-13:9780444530820, 2010, Elsevier Science and Technolgy Books.
- ✚ C.K.Gupta, N.Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC PRESS
- ✚ EPA/600/R-12/572, December 2012 Revised, Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, Engineering Technical Support Center Land Remediation and Pollution Control Division National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, OH
- ✚ G. Özbayoğlu, Ü. Atalay, C. Hiçyılmaz , ODTÜ, MM Bölümü, Ankara Türkiye 14. Madencilik Kongresi Ankara 1995, ISBN 975-395-150-7, Beylikahır Kompleks Cevherinin Zenginleştirilmesi Beneficiation Of Beylikahır Complex Ore
- ✚ Gökhan Binzat, Uzman, Asya Pasifik Araştırma Merkezi, “Temiz Enerji ve İleri Teknoloji Üretiminde Nadir Toprak Elementlerin (NTE) Önemi ve Küresel Güçlerin Gizli Mücadelesi”, Enerji ve Enerji Güvenliği Araştırmaları Merkezi, 2015
- ✚ Greg Jones, “Mineral Sands: An Overview of the Industry” Manager Development Geology, Iluka Resources Limited, Jenkin Rd, Capel WA 6271
- ✚ <http://atilasaraloglu.com/Cevirmeler/Periyodik.aspx>
- ✚ <http://raremetalblog.com>
- ✚ <http://reehandbook.com>

- ✚ Ismar Borges de Lima ve Walter Leal Filho, Editörs:Tare Earths Industry, Technological, Economics and Environmental Implications, Elsiver, 2016
- ✚ Marc Humphries, Specialist İn Energy Policy, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, June 8, 2012, Congressional Research Service, 7-5700, www.crs.gov, R41347
- ✚ Mikiya Tanaka, Tatsuya Oki, Research Institute for Environment Technology, Tomoko Akai, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, Yasushi Watanabe, Institute for Geo-Resources and Environment, AIST National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Printed in 2008, Japan.
- ✚ Nadir Toprak Metaller, Doç.Dr. Fatma Arslan: İTÜ Maden Fakültesi, Doç Dr.Cüneyt Aralan: İTÜ Kimya/Metalurji Fakültesi 80626 Maslak/ İstanbul.
- ✚ P. L. Hellman & R. K. Duncan, "Evaluation of rare earth element deposits", Applied Earth Science, Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section B ISSN: 0371-7453 (Print) 1743-2758 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/yaes20>
- ✚ Pavez, O., and Perez, A.E.C., Bench Scale Flotation of Brazilian Monazite, Mineral Engineering, Vol. 7, No. 12, pp. 1561–1564, 1994.
- ✚ Pınar ŞEN, Ercan KUŞCU ve Sebahattin AK, Nadir Toprak Elementler, Özellikleri, Cevherleşmeleri Ve Türkiye Nadir Toprak Element Potansiyeli, MTA Genel Müdürlüğü.
- ✚ Polkin, C.I., Beneficiation of Precious Metals and Rare Mineral Ores, Publisher Nedra, Moscow, pp. 336–370, 1987.
- ✚ Rare Earth Elements 101, April 2012, IAMGOLD Corporation.
- ✚ Rare Earth Elements for Emerging Technologies, New Mexico Earth Matters, Summer 2011.
- ✚ Rare Earth Elements, British Geological Survey, Natural Environmental Researches Council, November 2011.
- ✚ Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, Engineering Technical Support Center Land Remediation and Pollution Control Division National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development Cincinnati, OH, EPA 600/R-12/572, December 2012,| www.epa.gov/ord
- ✚ Rare Earth Elements-End Use and Recyclability, Scientific Investigations Report 2011–5094, U.S. Department of the Interior , U.S. Geological Survey.

- ✚ Rare Metals, Mamoru Nakamura: Director, Kimihiro Ozaki, Material Research Institute for Sustainable Development, Shigeki Hara, Research Institute for Sustainable Chemistry,
- ✚ Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu: Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Nadir Toprak Metalleri, Antimuan, Civa, Arsenik Raporu Çalışma Grubu Raporu. DPT: 2537 . ÖİK: 553
- ✚ Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant, Jun Ren, Shaoxian Song', Alejandro Lopez-Valdivieso, Shouci Lu, International Journal of Mineral Processing, Volume 59, Issue 3, June 2000, Pages 237–245
- ✚ Stephen B. Castor and James B. Hedrick, Rare Earth Elements, Industrial Minerals and Rocks.
- ✚ Tony Harwood, CEO, Toronto, Rare Earths:Exploration, Mining And Refining TSX.V : Mon Montero Mining & Exploration Ltd., www.monteromining.com
- ✚ World of the Elements Elements of the World. Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32065
- ✚ Wu Qifan, IAEA Board Room (Room A, M Building), IAEA, Headquarters, Vienna Third Technical Meeting (TM) on the Environmental Modelling for Radiation Safety EMRAS II Intercomparison and Harmonization Project IAEA Board Room (Room A, M Building), IAEA Headquarters, Vienna 24–28 January 2011, Overview of Legacy/NORM sites in Bayan Obo and Baotou, Inner Mongolia, China.