



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

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

MADEN TETKİK VE ARAMA
DERGİSİ



KENESLER

Malatya – Kuluncak bölgesi kompleks cevherinden rubidyum özütlemesi

Extraction of rubidium from Malatya - Kuluncak area complex ore

Ayşe ERDEM^{a*}, Hüseyin Eren OBUZ^a, Haydar GÜNEŞ^a, Şölen DİKTEPE^a, Buse ÖZEN İLİK^a, Çiğdem KARA^a, Hasan AKÇAY^a, Akan GÜLMEZ^a ve Zümrüt ALKAN^a

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

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:
Özütleme, Kavurma,
Rubidyum.

ÖZ

Bu çalışmada, Na + K feldispat, piroksen ve alümina silikatın kompleks formundaki rubidyumun (Rb) çevreye duyarlı bir şekilde yüksek verimle çözeltiye alınması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada Malatya - Kuluncak kompleks cevheri kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, rubidyumun sodyum-potasyum feldispat minerallerinde suda çözünür formları olan rubidyum klorür (RbCl) veya rubidyum sülfat (Rb₂SO₄) yapıları kavurma yöntemiyle elde edilmeye çalışılmıştır. Kavurma; farklı katkı maddeleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu cevher yapısına en uygun katkı maddesi kalsiyum klorür olarak belirlenmiştir. Kavurma sıcaklığı ve süresinin etkisini araştıran çalışmalarda RbCl'nin buharlaşma miktarı hesaplanmıştır. Katkı maddelerine karar verildikten sonra katkı miktarı, özütleme aşamasındaki katı/sıvı oranı ve özütleme süresi optimize edilmiştir. En uygun koşullar, %70 kalsiyum klorür (CaCl₂) ilavesiyle 900 °C kavurma sıcaklığında 60 dakika kavurduktan sonra 1/3 katı/sıvı oranında 120 dakikalık özütleme süresi olarak belirlenmiştir. Rubidyumun çözeltiye alma verimi %96 olarak hesaplanmıştır. Rb'nin birincil kaynaklardan çözeltiye alınması Türkiye'de ilk kez bu çalışma ile sağlanmıştır.

Geliş Tarihi: 24.04.2021
Kabul Tarihi: 16.09.2021

Keywords:

Leaching, Roasting,
Rubidium.

ABSTRACT

In this study, studies were carried out to take rubidium (Rb), which is in a complex form of Na +K feldspar, pyroxene, and alumina silicate into solution in an environmentally sensitive manner with high recovery. Malatya - Kuluncak complex ore was used in this study. In the first stage of the study, the roasting method was tried to obtain rubidium chloride (RbCl) or rubidium sulphate (Rb₂SO₄) structures, which are the water-soluble forms of rubidium in the sodium-potassium feldspar structure. Roasting was carried out using different additives and calcium chloride was identified as the most suitable additive material for this ore structure. In studies investigating the effect of roasting temperature and time, the evaporation amount of RbCl was calculated. After deciding on the additives, the additive amount, solid/liquid ratio in the leaching stage, and leach time were optimized. The optimum conditions were determined as a leaching time of 120 minutes at 1/3 solid/liquid ratio after roasting for 60 minutes at the roasting temperature of 900 °C at 70% calcium chloride (CaCl₂) addition. the solution efficiency of rubidium was calculated as 96%. Taking Rb into solution from primary sources was first achieved with this study in Türkiye.

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

1. Giriş

Rubidyum (Rb), 1861 yılında Alman kimyagerler Bunsen R. W. ve Kirchhoff G. R. tarafından keşfedilmiştir. Alkali metal grubunda bulunan rubidyum elementi; yumuşak, gümüşü-beyaz renkli, şekil alabilirliği yüksek ve düşük ergime noktası (39 °C) olan bir metal olarak tanımlanmıştır (Patnaik, 2003; Zhou vd., 2015). Rb doğada en yaygın on altıncı element olmasına rağmen, kendisine ait bir minerali bulunmamıştır. Bu sebeple dünyadaki toplam yıllık üretim miktarı 2 – 4 ton arasında değişmektedir (Butterman ve Reese Jr., 2003). Rb, lepidolit mineralinden [(K,Rb)Li₂AlSi₄O₁₀F₂] potasyum üretiminde yan ürün olarak ve polüsit (Cs₂Al₂Si₄O₁₂) mineralinden sezyum üretiminde yan ürün olarak üretilmektedir (Patnaik, 2003; Shan vd., 2013; Tavakoli vd., 2015; Xing vd., 2018; Zeng vd., 2019; Liu vd., 2019).

Rubidyum ve rubidyum bileşikleriy uzay, nükleer, ileri teknoloji ve enerji endüstrisi gibi alanlarda popülerdir. Rb kolayca iyonlaşabildiği için, uzay araçları için iyon motorlarında kullanılmaktadır, ancak sezyum bu alanda daha verimlidir. Rubidyum-87 elektron yapısı sayesinde atomik saatlerde kullanılmaktadır. Normal doku üzerinde birikmediği ve radyoaktif özellikleri nedeniyle beyin tümörlerinin yerini belirlemede kullanılmıştır (Butterman ve Reese Jr, 2003; Wagner, 2011; Heynes vd., 2016; Ertan ve Erdoğan, 2017).

Kavurma yöntemi, elementlerin yapılarında kimyasal değişikliklere neden olacak şekilde uygun atmosferik koşullar altında ergime sıcaklığını aşmadan göreceli yüksek sıcaklıklarda işlem görmesi olarak tanımlanmaktadır. Klorürleştirme kavurması ise çözünmeyen metal bileşiklerinin çözünebilir metal klorürleri haline dönüştürülerek çözeltiyeye alınmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkali metaller sodyum, potasyum ve Rb, klorür tuzu formlarında suda yüksek oranda çözünmektedirler. Cevher yapısında bulunan alkali metal grubu elementlerine klorürleştirme kavurması uygulanarak su ile çözülebilir alkali metal klorür tuzları elde edilebilmektedir. Rubidyum klorür (RbCl), ergime derecesi olan 718 °C üzerinde buharlaşma davranışı göstermektedir. Alkali metallerin çözeltiyeye alınabilmesi için klorürleştirme kavurmasına alternatif bir seçenek

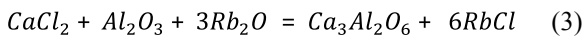
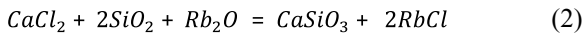
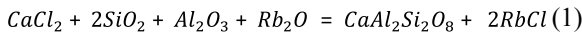
de sülfatlayıcı kavurmadır. Rb₂SO₄ oluşumunu ve çözünmesini sağlamak için, çözünmeyen alkali bileşikler, tuzun oluşum sıcaklığına ve sülfat varlığına kadar ısıtılmalıdır. Bu ısıtma sonrası suda yüksek çözünürlüğe sahip olan alkali sülfat tuzları elde edilmektedir. Klorürleştirme ve sülfatlaştırma kavurmalarının bir arada uygulanması durumunda daha iyi çözünme verimleri elde edilebilmektedir (Gupta, 2003; Yan vd., 2012; Tavakoli vd., 2015; Zheng vd., 2016; Xing vd., 2018; Zeng vd., 2019; Wang vd., 2020).

Rubidyum elementinin hem birincil hem de ikincil kaynaklardan üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İkincil kaynaklardan üretiminde yapılan çalışmalarda altın atıkları, kaolin kil atıkları ve bor kil atıkları gibi atıklar kullanılmıştır. Bu çalışmalarda doğrudan özütleme ve klorürleştirme kavurması – su özütlemesi yöntemleri kullanılmıştır. Rb elementinin kaolin kil atıklarından kazanılması üzerine Zhou vd. (2015) çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalarda asit özütlemesi ve klorürleştirme kavurması – su özütlemesi yöntemlerini kullanmışlardır. İki yöntemde de Rb çözeltiyeye alma verimleri incelenmiş ve yöntemlerin karşılaştırılması metal kazanımlarına bağlı olarak yapılmıştır. Kaolin kil atığı %0,21 oranında Rb içermektedir. Zhou vd. (2015) yaptığı çalışma sonucunda klorürleştirme kavurması – su özütlemesi yönteminin asit özütlemesi yöntemine oranla kaolin kil atıklarına daha uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. Cevher içerisinde bulunan Rb, çözeltiyeye %90,6 verimle alınmıştır. Bir başka çalışma bor kil atıklarından Rb kazanılması Ertan ve Erdoğan (2017) tarafından yapılmıştır. Klorürleştirme kavurması ve asit özütlemesi işlemlerinde HF kullanmışlardır. HF, silikat yapıların yok edilmesinde daha etkili olmasına rağmen, insanlar ve çevre için tehlikeli doğası nedeniyle bunun tercih edilen bir yöntem olmadığına karar verilmiştir. Bir başka çalışma ise dünyanın en büyük altın işleme tesislerinden birisi olan Mouteh'dir. Mouteh altın üretim tesislerinin atıklarında 120 ppm Rb bulunmaktadır. Atıklardan Rb kazanılması üzerine yapılan çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada nitrik asit özütlemesi yöntemi kullanılarak atıklarda istenmeyen elementler uzaklaştırılmıştır. İkinci aşamada tuz karışımları kullanılarak kavurma yapılmakta ve üçüncü ve son aşamada ise Rb, su özütlemesi kullanılarak çözeltiyeye alınmaktadır.

Kavurma işlemi için sodyum sülfat, kalsiyum klorür karışımı kullanılmış ve kavurma aşamasında Rb dönüşüm oranı %90,95 olarak hesaplanmıştır. Su özütlemesi aşamasında ise kavru olarak dönüşen rubidyum sülfatın %90,95'i ve rubidyum klorürün ise %97,14'ü çözeltiye alınmıştır (Tavakoli vd., 2015; Zhou vd., 2015; Ertan ve Erdoğan, 2017).

Birincil kaynaklardan Rb üretimi üzerine literatürde yapılan çalışmalarda Rb içeren granit, biyotit ve zinvaldit vb. kayaçlar ve mineraller kullanılmıştır. Mevcut çalışmalarda, kavurma – su özütleme, asit özütlemesi ve sülfürik asit ile pişirme yöntemleri kullanılmıştır. Biyotitten, Rb üretimi için yapılan çalışmada, Zeng vd. (2019) klorürleştirme kavurması – su özütlemesi ve direkt asit özütlemesi olmak üzere iki farklı yöntem uygulamıştır. Direkt asit özütlemesi yapıldığında en uygun koşullarda çözeltiye alma verimi %96,25 iken, kavurma – su özütlemesi yöntemi uygulandığında çözeltiye alma verimi %97,15 olarak hesaplanmıştır. Klorürleştirme kavurması – su özütlemesi yöntemiyle, sülfürik asit özütlemesi yöntemine göre daha yüksek verimle Rb çözeltiye alınmıştır.

Rubidyum içeren cevherlerin, klorürleştirme kavurmasında gerçekleşebilecek olası reaksiyonları Denklem 1-3'te verilmektedir (Zheng vd., 2016, 2019).



Ancak klorürleştirme kavurması – su özütlemesi yönteminde sülfürik asit özütleme yöntemine göre daha yüksek miktar Rb ile birlikte K da çözeltiye alınmıştır. Rb ile birlikte çözeltide daha fazla K, Rb'nin saflaştırılmasını karmaşıklaştırır. Rb içeren granitik kayaçların alkali özütlemesi kullanılarak çözeltiye alınması yöntemi, Xing vd. (2018) tarafından incelenmiştir. Çalışmada sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak 230 °C'de Rb'un bağlı olduğu yapı bozunmakta ve yüksek verimle (%95) çözeltiye alınmaktadır. Çözelti ortamında bulunan silisyumun uzaklaştırılması için kalsiyum oksit ile çöktürme yapılmıştır. Ardından tert-Butyl-2-(α -Methylbenzyl) Pheno (t-BAMBP) kullanılarak K ve Rb birbirinden

ayrılmış ve son ürün olarak rubidyum klorür ve potasyum klorür (KCl) elde edilmiştir. Bir başka çalışma ise zinvaldit mineralinden lityum ve Rb üretilmesi üzerine Vu vd. (2013) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada CaCO₃ kullanılarak sinterleme, ardından su özütlemesi ve alkali özütlemesi yöntemi kullanılmıştır. Çözeltiye alma verimleri lityum için %84 ve rubidyum %91 olarak hesaplanmıştır. Rb üretimi üzerine atıklardan ve cevherden yapılan çalışmalar cevher yapısına göre ve atık türüne göre değişim göstermektedir (Zeng vd., 2019).

Bu çalışmada, kompleks cevher yapısında bulunan Rb elementinin, çevreye duyarlı bir şekilde yüksek verimle çözeltiye alınması üzerine deneyler yapılmıştır. Çalışma kapsamında farklı katkı malzemeleri kullanılarak yapılan kavurmanın Rb dönüşüm oranına etkisi ve çözeltiye geçme oranına etkisi incelenmiş ve süreç optimize edilmiştir. Türkiye'de Rb'un yüksek verimle birincil kaynaklardan çözeltiye alınması ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca SEM, XRF ve XRD gibi analiz yöntemleri kullanılarak ekstraksiyon mekanizması detaylı bir biçimde incelenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan cevher kompleks olup; ana mineral olarak ~%45'inin Na + K feldispat (Na – K – AlSi₃O₈), ~%20'sinin piroksen (Ca, Na, Fe, Mg, Mn – Si₂O₆), ~%11-12 alümina silikat (kil, mika) ve %6 kalsit minerallerinden oluşmaktadır. Cevherin RbO₂ içeriği ağırlıkça %0,05 olarak hesaplanmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Hammadde ve Deneysel Ekipmanlar

Çalışmalarda kullanılan cevher MTA'nın Malatya-Kuluncak sahasından elde edilmiştir (Öztürk vd., 2019; Pulat vd.2022). Cevher %0,05 RbO₂ içermektedir. Kalsiyum klorür (CaCl₂.2H₂O %99 saflıkta), sodyum klorür (NaCl %99,5 saflıkta) ve sodyum sülfat (Na₂SO₄.10H₂O %97 saflıkta) ISOLAB'dan temin edilmiştir.

Klorürleştirme kavurması işleminde kutu fırın (Nevola Reis 120/18) kullanılmıştır. Çözelti içerisindeki elementlerin derişimleri Agilent 725 Series indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP - OES) cihazı ile ölçülmüştür. Giriş ve çıkış numunelerinin içerisinde bulunan metal kompozisyonları Thermo Scientific ARL Perform'x

388 X-Işını Flöresans Spektroskopisi Cihazı ile belirlenmiştir. Giriş numunesindeki cevher yapısının belirlenmesinde Panalytical cihazı X'pert Pro modeli kullanılmıştır. Elektron mikroskobu resimleri ve EDS analizleri FEI inspect F50 Scanning Electron Microscope (SEM - EDS) cihazı ile sağlanmıştır.

2.2. Yöntem

İlk olarak, tamamı 53 mikron altına öğütülmüş cevher belirlenen oranlarda homojen olacak şekilde kalsiyum klorür katısı ile karıştırılmıştır. Homojen şekilde hazırlanmış karışım, alümina-silika krozelere koyulmuştur. Katkı malzemelerinin hesaplamaları yapılırken yapıya bağlı sular göz önünde bulundurulmuştur. Krozeler oda sıcaklığında kutu fırına yerleştirilmiş, istenilen kavurma sıcaklığı ve süresinde kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kavurma süresi bittikten sonra krozeler fırından çıkarılarak oda sıcaklığında desikatörde 24 saat soğumaya bırakılmıştır. Ön kavurma deneyleri çalışmalarında katkı malzemelerinin (CaCl_2 , NaCl ve Na_2SO_4) etkileri incelenmiştir. Kavurma sıcaklığının belirlendiği çalışmalarda kavurma sıcaklığının (800, 850 ve 900 °C) etkisi ve farklı oranlarda eklenen katkı malzemesinin (%10, 30, 50, 70 ve 90) etkisi incelenmiştir.

Kavurma işleminden sonra numuneler öğütülerek homojen hale getirilmiş ve tartım işlemi (Precisa XB 320M) gerçekleştirilmiştir. Tartım işleminin ardından su ile özütleme deneyleri 250 mL'lik beherlerde manyetik karıştırıcılar (Heidolph, MR Hei-Standard)

kullanılarak yapmıştır. Su ile özütleme işleminde ilk olarak katı numune behere eklendikten sonra üzerine belirlenen oranlarda saf su eklenmiştir. Su ile özütleme işlemi tamamlandıktan sonra mavi bantlı filtre kağıtları kullanılarak vakum filtrede katı/sıvı ayrımları gerçekleştirilmiştir. Özütleme aşamasının optimizasyonu sırasında katı/sıvı (1/2, 1/3 ve 1/4) oranı ve özütleme süresi (60, 120 ve 180 dk) incelenmiştir. Bütün deneyler 100 gram cevher ile gerçekleştirilmiştir. Katıya XRF ve XRD analizleri, sıvı çözeltilere ise ICP – OES analizi yapılmıştır. Yöntemin akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

2.3. Verilerin İşlenmesi

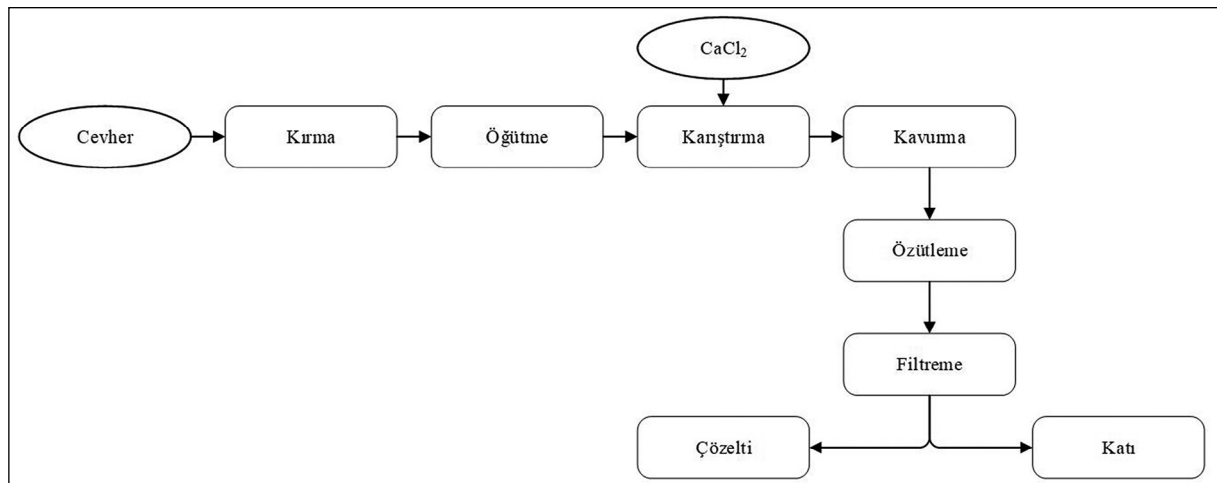
DeneySEL verilerin işlenmesi aşamasında Denklem 4, 5 ve 6'dan yararlanılmıştır.

$$\tau_1 = \frac{c_1 \times V_1}{m_0 \times c_0} \quad (4)$$

$$\tau_2 = \frac{m_r \times c_r}{m_0 \times c} \quad (5)$$

$$\tau_3 = 1 - \tau_2 - \tau_1 \quad (6)$$

Denklemden kullanılan τ_1 , τ_2 ve τ_3 , sırasıyla, Rb özütleme verimi, özütleme sonrası katıda kalan Rb miktarı ve buharlaşan Rb oranını vermektedir. Formülde kullanılan c_1 simgesi çözelti içerisinde bulunan Rb miktarını, c_e simgesi denge durumundaki Rb derişimini, c_0 simgesi katıda bulunan Rb miktarını ve c_r simgesi ise özütleme sonrası katıda bulunan Rb miktarını temsil etmektedir. V_1 sıvı özütleme sonrası



Şekil 1- Akış şeması.

stok hacmini göstermektedir. Giriş numunesi ağırlığı m_o ile, özütleme sonrası katı içinde bulunan Rb miktarını ise m_r göstermektedir.

3. Bulgular

3.1. Ön Kavurma Deneyleri

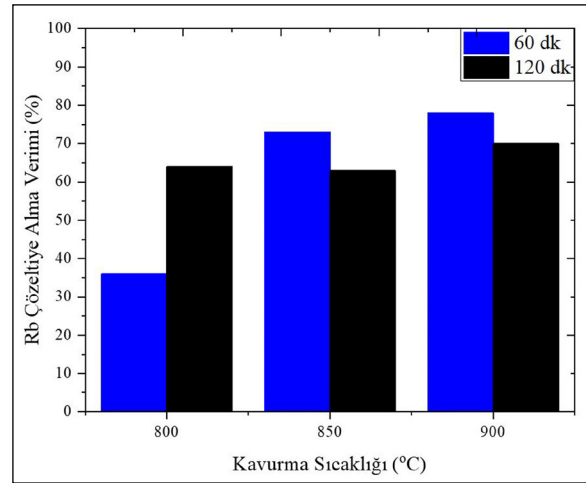
Ön kavurma deneylerinde kalsiyum klorür tuzu ve sodyum sülfat-sodyum klorür tuzları karışımlarının Rb çözeltiye alma verimine etkileri incelenmiştir.

Çalışmalarda kavurma sıcaklığı (900 °C), kavurma süresi (60 dk), su ile özütleme süresi (60 dk) ve katı/sıvı oranı (1/3) parametreleri sabit tutularak sadece katkı malzemelerinin etkileri incelenmiştir. Klorürleştirme kavurması 800-900 °C'lerde sülfatlaştırma kavurması 700-900 °C'lerde arasında yapıldığında reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Alonso vd., 2012; Zheng vd., 2016). Bu sebeple ön kavurma deneylerinde kavurma sıcaklığı 900 °C seçilmiştir. Yapılan çalışmada katkı malzemelerinin miktarının Rb'u çözeltiye alma verimine etkileri Çizelge 1'de verilmiştir.

Kavurma koşullarının sonuçları irdelendiğinde, sadece kalsiyum klorür katkısı kullanıldığında Rb için en yüksek çözeltiye alma verimi elde edilmiştir. Bu cevher yapısında katkı malzemelerinden özellikle sodyum, Rb'un çözeltiye alınmasında negatif etkiye sahip olmuştur. Sodyum klorürün kalsiyum klorür ile beraber kullanıldığı durumda negatif etkisinin olduğu ancak bu etkinin artan sodyum klorür oranlarında da neredeyse aynı oranda kaldığı gözlemlenmiştir. Bu cevher yapısında en etkili olan kavurma katkı malzemesi kalsiyum klorür olarak görülmüştür. Bu sebeple optimizasyon çalışmalarına sadece kalsiyum klorür ile devam edilmiştir.

3.1.1. Kavurma Süresi ve Sıcaklığının Etkisi

İlk olarak cevherin tamamı 53 µm altına indirildikten sonra belirlenen miktarlarda kalsiyum klorür ile karıştırılmıştır. Ardından 800, 850 ve 900 °C'de kavurma işlemi yapılmıştır. Kavurma sıcaklığının ve sürenin etkisi incelenirken; özütleme süresi (60 dk), CaCl₂ katkı miktarı (%50), katı/sıvı oranı (1/3) parametreleri sabit tutulmuştur. Her kavurma sıcaklığı için sürenin etkisi de incelenmiştir. Analiz sonuçlarının şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir. 60 dakikalık kavurma sürelerine bakıldığında, kavurma sıcaklığının 800 °C'den 850 °C'ye çıkarılmasıyla Rb çözeltiye alınma veriminde %37'lik bir artış, 900 °C'ye çıkarıldığında ise %5'lik bir artış gözlenmiştir. Kavurma sıcaklığındaki artış Zeng vd. (2019)'nin yaptığı çalışmadaki kavurma sıcaklığı deneylerinin sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Sıcaklık 900 °C'ye yaklaştığında çözeltiye alma verimi azalmıştır.



Şekil 2- Kavurma sıcaklığının ve süresinin Rb çözünmesine etkisi.

Çizelge 1- Kavurma katkısı karışımı oranlarının Rb çözeltiye alma verimine etkisi.

Kavurma Koşulları				Rb Çözeltiye Alma Verimi (%)
Birim (Cevher)	Birim (CaCl ₂)	Birim (NaCl)	Birim (Na ₂ SO ₄)	
100	50	-	-	78,3
100	50	20	-	38,5
100	40	30	-	36,6
100	30	40	-	35,2
100	50	-	20	33,4
100	40	-	30	24,5
100	30	-	40	18,2

120 dakikalık kavurma sürelerinin etkileri incelendiğinde sıcaklık 800 °C'den 850 °C'ye çıkarıldığında %1'lik, 850 °C'den 900 °C'ye çıkarıldığında da %5'lik bir verim artışı gözlenmiştir. 800 °C'de yapılan kavurma süresi deneylerinde Rb'nin RbCl'e dönüşmesi için pozitif etki ederken, 850 ve 900 °C'de kavurma sürelerindeki artış negatif etki göstermiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda RbCl'nin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Kavurma sıcaklığının ve süresinin Rb'un çözeltiye alma verimine ve Rb'nin buharlaşmasına etkisi Çizelge 2'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmanın verileri incelendiğinde, optimum kavurma sıcaklığı 900 °C ve optimum kavurma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

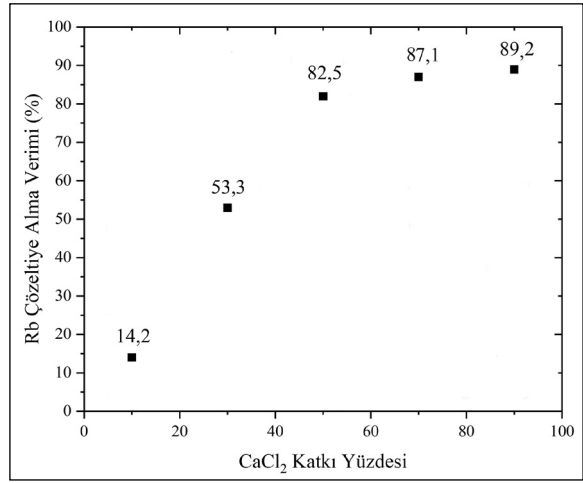
Çizelge 2- Kavurma sıcaklığının ve süresinin verimlere etkileri.

Kavurma Sıcaklığı (°C)	Kavurma Süresi (dk)	τ_1 (%)	τ_2 (%)	τ_3 (%)
800	60	35,8	63,2	0,0
800	120	63,8	36,0	0,0
850	60	73,0	24,2	2,8
850	120	64,2	21,4	14,4
900	60	82,5	13,3	4,2
900	120	69,7	12,2	18,1

3.2. Kalsiyum Klorür Miktarının Etkisi

Kavurma sıcaklığı ve sürenin optimizasyonu sonrasında CaCl₂ katkı miktarının Rb'un çözeltiye alma verimlerine etkisi incelenmiştir. CaCl₂ katkısının incelenmesi aşamasında özütleme süresi (60 dk) ve özütleme katı/sıvı (1/3) oranı sabit tutulmuştur. Cevhere %10, 30, 50, 70, 90 oranlarında CaCl₂ katkısı eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3'te CaCl₂ oranının Rb çözeltiye alma verimine etkisi verilmektedir. Çalışmada CaCl₂ katkı miktarı %10'dan %30'a çıkarıldığında çözeltiye alma veriminde %39'luk, %30'dan %50'ye çıkarıldığında %29'luk, %50'den %70'e çıkarıldığında %5'lik bir artış gözlenmiştir. Kalsiyum klorür miktarı %70'ten fazla artırıldığında ise dönüşüm oranı değişmemektedir. Bu durum feldispat içerisinde bulunan Rb atomlarının tamamının RbCl dönüşmesinden yani reaksiyonun tamamlanmasından kaynaklanmaktadır. Dönüşümün tamamlanmasına rağmen Rb elementinin daha yüksek verimle çözeltiye alınmaması, özütleme aşamasındaki katı/sıvı ve süre parametreleri ile



Şekil 3- CaCl₂ katkı miktarının Rb'nin çözeltiye alma verimine etkisi.

ilişkilidir. CaCl₂ katkısının Rb çözeltiye alma verimine etkisi incelendiğinde Zheng vd. (2016)'nin kaolin üzerinde yaptığı çalışmanın çıktıları ile benzerlik göstermiştir. Zheng vd. (2016)'nin yaptığı çalışmada kalsiyum klorür miktarı arttıkça Rb çözeltiye alma verimi artarken, bir noktadan sonra - bu çalışmada olduğu gibi- verim sabit kalmaya başlamıştır. Bu sebeple yapılan çalışmanın sonuçları Zheng vd. (2016)'nin yaptığı çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

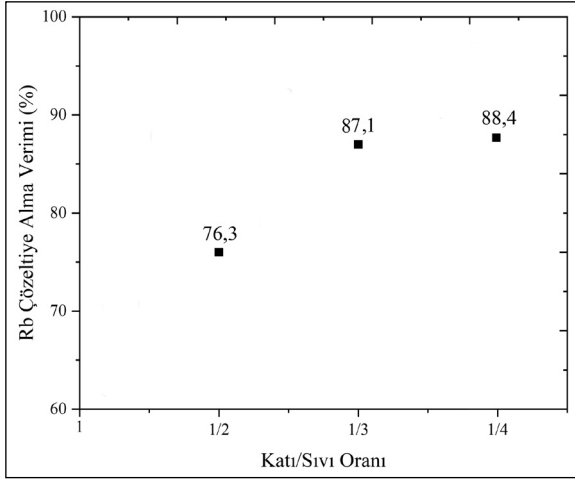
3.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının optimizasyonu aşamasında özütleme süresi (60 dk) ve CaCl₂ katkı miktarı (%70) sabit tutulmuştur. Katı/sıvı oranlarının etkisi incelenirken 1/2 – 1/3 ve 1/4 oranları kullanılmıştır. Katı/sıvı oranının Rb çözeltiye alma verimine etkisi Şekil 4'te incelenmiştir.

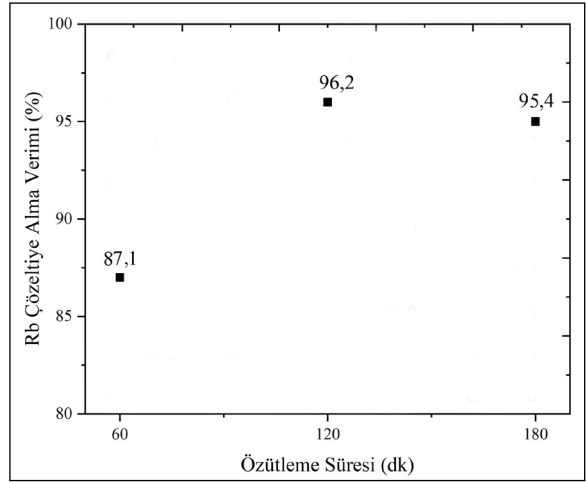
Katı/sıvı oranı 1/2'den 1/3'e çıkarıldığında Rb çözeltiye alma veriminde %9'luk bir artış gözlemlenirken oran 1/4'e getirildiğinde verim sabit kalmıştır. 1/3 katı/sıvı oranından 1/4 oranına geçildiğinde verim artışının sabit kalmasının sebebi dönüşmüş Rb'un tamamının çözeltiye alınmasından kaynaklanmaktadır. 1/3 katı/sıvı oranı bu sebeple optimum parametre olarak kabul edilmiştir.

3.4. Özütleme Süresinin Etkisi

Özütleme süresinin etkisinin incelenmesi için 60 - 120 ve 180 dakika denenmiş ve sonuçlar Şekil 5'te



Şekil 4- Katı/sıvı oranının Rb'nin çözeltiye alma verimine etkisi.



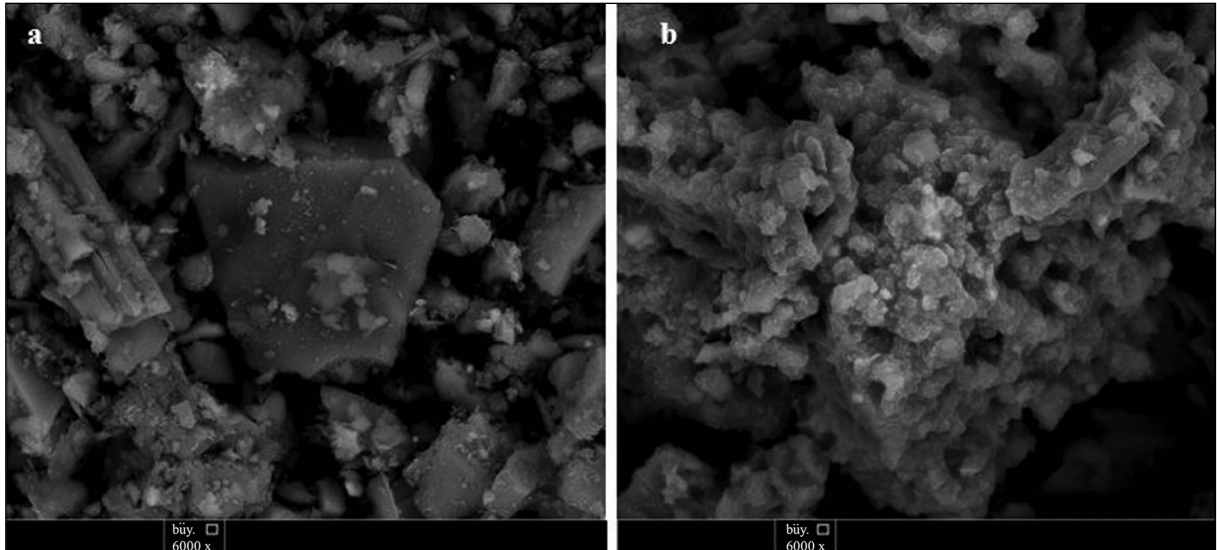
Şekil 5- Özütleme süresinin Rb'nin çözeltiye alma verimine etkisi.

verilmiştir. Özütleme süresinin etkisi incelenirken katı/sıvı oranı (1/3) ve CaCl_2 katkı miktarı (%70) sabit tutulmuştur. Bu çalışmada özütleme süresi 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarıldığında çözeltiye alma veriminde %9'luk artış gözlemlenirken, süre 180 dakikaya çıkarıldığında %1'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Yani, 120 dakikadan sonraki süre artışı Rb'nin çözeltiye alma verimine etki etmemektedir.

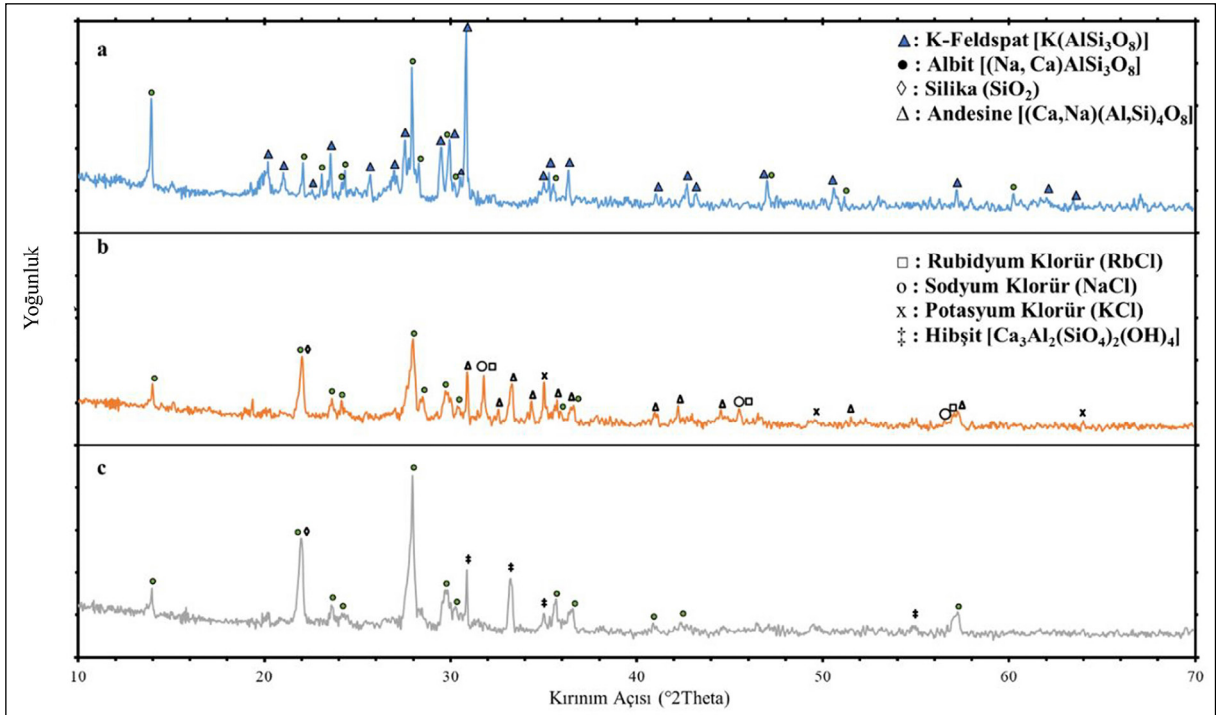
Giriş numunesinin çekilen SEM görüntüsü Şekil 6a'da, 900 °C sıcaklık, 60 dakika süre ve %70 CaCl_2 katkı miktarının kavurma sonrasında çekilen SEM görüntüleri Şekil 6b'de verilmektedir. Şekil 6a'da

görüldüğü üzere feldispat kristal yapısı net olarak görülmektedir. Ancak Şekil 6b'ye bakıldığında kavurma işlemi sonrasında feldispat kristal yapısının bozunduğu ve yeni yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu yeni yapılar XRD analizleri ile incelenmiş ve Şekil 7'de kavurma öncesi klorürleştirme, kavurma sonrası ve özütleme sonrası yapılar verilmiştir.

Giriş cevheri ve kavurma – su ile özütleme sonrası çıkan katının XRF analiz sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına incelendiğinde yapıda bulunan Rb elementinin %96'sı çözeltiye alınmış geriye kalan %4'lük kısmı ise uçmuştur. Ayrıca



Şekil 6- a) Giriş numunesi ve b) kavurma sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 7- a) XRD toz numune sonuçları sırasıyla; kavurma öncesi klorürleştirme, b) kavurma sonrası ve c) özütleme sonrası.

potasyum ve sodyum elementinin optimum koşullarda çözültüye alma verimi ICP – OES analiz sonucuna göre sırasıyla %92,6 ve %59,0 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3'e göre cevher girişinde bulunan kalsiyum oksit miktarı %1,41 iken kavurma - özütleme sonrasında analiz sonucu %13,3 olarak hesaplanmıştır. Kalsiyum oksit artışın sebebi Denklem 5 - 7'de gerçekleşen reaksiyonlar nedeniyledir. Kalsiyum klorür ile feldispat arasında gerçekleşen reaksiyonda klor iyonu rubidyum, sodyum ve potasyum ile bağ yaparak rubidyum klorür oluştururken, kalsiyum, alüminyum ve silisyum ise üçlü bağ yaparak kalsiyum alümina silikat yapısı oluşturmuştur. Bu sebeple özütleme sonrasında katının XRF analizinde kalsiyum oksit miktarında artış görülmüştür.

Yapılan çalışmada giriş numunesinin, klorürleştirme kavurmasının ve özütleme sonrası katılarının XRD analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7a

incelendiğinde giriş numunesinde K-feldispat ve albit görülmüştür. Kalsiyum klorürle kavurma sonrasında (Şekil 7b) K-feldispat bozunarak rubidyum klorür, sodyum klorür, potasyum klorür, silika (SiO₂) ve andezin [(Ca,Na)(Al,Si)₄O₈] mineralinin oluştuğu görülmüştür. Bu durumda kavurmanın amacına ulaştığı ve K-feldispat içerisinde bulunan alkali K, Na ve Rb metallerinin tuzlarının elde edildiği görülmüştür. Bir sonraki aşama olan özütleme işlemi (Şekil 7c) incelendiğinde alkali metal tuzlarının çözüldüğü ve geriye albit [(Na,Ca)AlSi₃O₈] ve hibsit [Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄] gibi minerallerin çözünmeden kaldığı görülmüştür. Kavurma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 5 - 7'de verilmiştir.

Kavurma sonrası XRD analizi yapılan numunede Rb içeriği düşük olması sebebiyle analizlerinde saptanamaması beklenmektedir. Ancak NaCl ve RbCl bileşiklerinin aynı açılarda (2θ: 31,8; 45,7; 56,7) pik oluşturmaları sayesinde katı içerisinde bu tuzların tespiti mümkün olmaktadır.

Çizelge 3- Özütleme öncesi ve sonrası katının XRF analiz sonucu.

Bileşik	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Rb ₂ O	SiO ₂	A.ZA	Diğer
Cevher girişi (%)	15,8	1,4	8,4	4,7	1,8	4,1	0,05	56,7	4,1	3,7
Özütleme Sonrası (%)	14,4	13,2	7,8	0,6	1,2	1,7	0,00	56,4	1,4	3,3

4. Tartışma

Literatür araştırmaları ve katkı malzemelerinin etkileri incelendiğinde, çalışmalarda kalsiyum klorür tek başına uygulandığında Rb için en yüksek çözeltiye alma verimi elde edilmiştir. Sodyum sülfatın etkisi negatif olurken, sodyum klorürün Rb çözeltiye alma aşamasında negatif ya da pozitif bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu sebeple deneylerin kalsiyum klorür katkısı kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir.

Kavurma katkı malzemesinin kalsiyum klorür olmasına karar verildikten sonra kalsiyum klorürün ergime noktası göz önünde bulundurularak kavurma sıcaklıkları ve süreleri üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan deneylerde kavurma sıcaklığının ve sürenin etkileri incelenirken, aynı zamanda RbCl buharlaşması da göz önünde bulundurulmuş ve hesaplamaları yapılmıştır. Kavurma süresinin ve sıcaklığının artmasıyla birlikte özellikle 120 dakikalık deneylerde buharlaşmanın etkileri analizler ve hesaplamalar sonucunda ortaya konulmuştur. Bu durum göz önünde bulundurularak en uygun parametreler belirlenmiştir.

Kavurma sıcaklığı deneylerinin etkilerinden sonra katkı malzemesinin etkileri incelenmiştir. Bu inceleme sırasında katkı malzemesinin artışının Rb çözeltiye alma veriminde etkileri hesaplanmış, Çizelge 1’de verilmiştir. Feldispat içerisinde bulunan Rb elementlerinin tamamının RbCl’ye dönüşmesi için yeterli klorür iyonunun ortamda bulunması gerekmektedir. Bu sebeple kalsiyum klorür miktarı arttıkça verimde de artış gözlenmiştir. Ancak CaCl₂ katkı miktarının %70’in üzerinde olması, dönüşümün tamamlanması nedeniyle çözeltiye alma verimini artırmamıştır. Bu noktada Rb’nin tamamı RbCl’ye dönüşmüştür. Dönüşümün tamamlanmasına rağmen Rb elementinin daha yüksek verimle çözeltiye alınmaması, özütleme aşamasındaki katı/sıvı ve süre parametreleri ile ilişkilendirilmiştir.

Katı/sıvı oranının etkileri incelendiğinde, dönüşüme uğramış RbCl’nin tamamının çözünebilmesi için ortamda gerekli miktarda su bulunması gerekmektedir. Katı/sıvı oranı 1/3’e çıkarıldığında Rb çözünmesine pozitif etki ederken, 1/3 katı/sıvı oranının üstünde çözünme verimi sabit kalmıştır. Bunun nedeni katı içerisinde RbCl yanında CaCl₂, NaCl ve KCl tuzlarının da bulunmasıdır. Bu tuzların da su ile çözünürlüğü yüksektir. Bu sebeple ilk başta ortamda yeterli miktarda su bulunmadığı için su miktarı artırıldığında

Rb çözeltiye alma veriminde artış gözlenmiş ve su miktarı yeterli hale geldiğinde ise sabit kalmıştır.

Özütleme aşamasında önemli parametrelerden bir diğeri de süre parametresidir. Özütleme süresinin artmasıyla birlikte Rb çözeltiye alma veriminde artış görülmüş, sonrasında ise süre artırılmaya devam etmesine rağmen verim aynı kalmıştır. Bu durumun RbCl’ye dönüşmüş bütün yapının su ile çözünerek çözeltiye alınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek verime çıkmak mümkün olmamaktadır, bunun nedeni ise daha önce bahsedildiği üzere RbCl buharlaşmasıdır.

5. Sonuçlar

Bu alışma kapsamında, kompleks cevher yapısındaki feldispat minerali içerisinde bulunan Rb elementinin çözeltiye alınması işlemlerine kavurma aşaması ile başlamıştır. Kavurma aşamasında RbCl bileşiği elde edilmiş daha sonra RbCl su ile özütleme yapılarak çözeltiye alınmıştır.

Feldispat minerali içerisinde bulunan Rb’un çözeltiye alınması çalışmalarında, ilk aşama olarak yapılan kavurmada en etkili katkı malzemesinin kalsiyum klorür olduğu görülmüştür. Kavurma aşamasındaki katkı malzemesinin belirlenmesinden sonra kavurma sıcaklığının ve süresinin etkileri incelenmiştir.

Bu aşamada kavurma sıcaklığının ve süresinin belirlendiği çalışmalarda RbCl’nin buharlaşma miktarları tespit edilmiştir. Kavurma süresinin ve sıcaklığının artmasının RbCl buharlaşmasına etkisinin pozitif olduğu görülmüştür. Kavurma sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi aşamasında RbCl’nin buharlaşma faktörü de göz önünde bulundurulmuştur. Bu cevher yapısı içerisinde bulunan Rb elementinin çözeltiye alınmasında en etkili kavurma sıcaklığının 900°C ve kavurma süresinin 60 dakika olduğu bu çalışma sonucunda ortaya konmuştur.

Katı malzemesi, kavurma sıcaklığı ve süresi belirlendikten sonra katkı malzemesi miktarının belirlenmesi üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. Cevhere %10-90 arasındaki farklı miktarlarda CaCl₂ eklenerek yapılan deneylerde en yüksek Rb çözeltiye alma verimi %70 katkı miktarında gerçekleşmiştir.

Kavurma parametreleri belirlendikten sonra özütleme aşamasındaki parametreler; katı/sıvı oranı

ve özütleme süreleri incelenmiştir. Rb'un en yüksek çözeltiye alma verimi 1/3 katı/sıvı oranında elde edilmiştir.

Katı/sıvı oranından sonra özütleme süresinin etkileri incelenmiştir. Özütleme süresinde yapılan deneylerde 120 dakikadan sonra Rb çözeltiye alma veriminde bir artış gözlenmediğinden optimum süre olarak 120 dakika kabul edilmiştir.

Yapılan çalışmada en uygun koşullar sırasıyla; %70 CaCl₂ katkısı, 900 °C kavurma sıcaklığı, 60 dakika kavurma süresi, 1/3 katı/sıvı oranı, 120 dakika su ile özütleme süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda Rb çözeltiye alma verimi %96,2 olarak hesaplanmıştır.

Katkı Belirtme

Bu çalışma MTA Genel Müdürlüğü Bilimsel Araştırmalar 35-16-01-03 kodlu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Makalenin yazımında yardımlarını eksik etmeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nden Arş. Gör. Dr. Erkan İLİK'e, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nden Ebru KAVUKÇU'ya, SEM görüntülerinin çekilmesini sağlayan Ufuk KİBAR'a ve XRF analizlerini yapan Ayşe KOYUNCU'ya teşekkür ederiz.

Değinen Belgeler

- Alonso, E., Sherman, A. M., Wallington, T. J., Everson, M. P., Field, F. R., Roth, R., Kirchain, R. E. 2012. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environmental Science and Technology* 46(6), 3406–3414.
- Butterman, W., Reese Jr., R. 2003. Mineral commodity profiles-rubidium. United States Geological Survey, Report No: 45.
- Ertan, B., Erdoğan, Y. 2017. Two methods on rubidium extraction from boron clays. *Advances in Ecological and Environmental Research*, 281–291.
- Gupta, C. K. 2003. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Chemical Metallurgy, Wiley.
- Heynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J. 2016. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Florida.
- Liu, J., Yin, Z., Li, X., Hu, Q., Liu, W. 2019. A novel process for the selective precipitation of valuable metals from lepidolite. *Minerals Engineering* 135, 29–36.

- Öztürk, H., Haniççi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C. 2019. Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin. *Bull. Min. Res. Exp.* 159, 129–143.
- Patnaik, P. 2003. *Handbook of inorganic chemicals. Choice Reviews Online* 40(11), 40–6428.
- Pulat, O., Karakaş, M., Yastı, M.A. 2022. Relationship of ore properties and alteration of the Büyük Kuluncak (Malatya) Nb - U - NTE - Zr - Li deposit. *Bull. Min. Res. Exp.* 167, 127–148.
- Shan, Z. Q., Shu, X. Q., Feng, J. F., Zhou, W. N. 2013. Modified calcination conditions of rare alkali metal Rb-containing muscovite (KA₁₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂). *Rare Metals* 32(6), 632–635.
- Tavakoli, M. M. R., Javad Koleini, S. M., Javanshir, S., Abolghasemi, H., Abdollahy, M. 2015. Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization. *Hydrometallurgy* 151, 25–32.
- Vu, H., Bernardi, J., Jandova, J., Vaculikova, L., Golias, V. 2013. Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetics. *International Journal of Mineral Processing* 123,9–17.
- Wagner, F. S. 2011. Rubidium and Rubidium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Inc.
- Wang, J., Hu, H., Wu, K. 2020. Extraction of lithium, rubidium and cesium from lithium porcelain stone. *Hydrometallurgy*, 191.
- Xing, P., Wang, C., Ma, B., Wang, L., Zhang, W., Chen, Y. 2018. Rubidium and potassium extraction from granitic rubidium ore: process optimization and mechanism study. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6(4), 4922–4930.
- Yan, Q. X., Li, X. H., Wang, Z. X., Wang, J. X., Guo, H. J., Hu, Q. Y., Peng, W. J., Wu, X. F. 2012. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22(7), 1753–1759.
- Zeng, Q., Huang, L., Ouyang, D., Hu, Y., Zhong, H., He, Z. 2019. Process optimization on the extraction of rubidium from rubidium-bearing biotite. *Minerals Engineering* 137, 87–93.
- Zheng, S., Li, P., Tian, L., Cao, Z., Zhang, T., Chen, Y., Zhang, Y. 2016. A chlorination roasting process to extract rubidium from distinctive kaolin ore with alternative chlorinating reagent. *International Journal of Mineral Processing* 157, 21–27.
- Zhou, L., Yuan, T., Li, R., Zhong, Y., Lei, X. 2015. Extraction of rubidium from kaolin clay waste: Process study. *Hydrometallurgy* 158, 61–67.