



NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ EKSTRAKSİYON SÜREÇLERİNDE ÇEVRESEL ETKİLER VE GERİ KAZANIM

Yük. Met. ve Malz. Müh. Anıl Umut ÖZDEMİR, Dr. İlayda ÖZBAĞ TOĞAÇAR, Doç. Dr. Ahmet TURAN*

Özet

Nadir toprak elementleri (NTE), 15 lantanit serisi elementi ile skandiyum ve itriyumdan oluşan, modern teknolojilerin temel yapı taşlarını meydana getiren stratejik bir element grubudur. Yenilenebilir enerji sistemleri, elektrikli araç motorları, tıbbi görüntüleme cihazları ve savunma teknolojileri başta olmak üzere pek çok ileri teknoloji uygulamasında kritik işlevler üstlenen bu elementlere olan küresel talep, yeşil enerji dönüşümüyle birlikte hızla artmaktadır. Bununla birlikte, NTE'lerin birincil kaynaklardan kazanılması; her ton nadir toprak oksit üretimi için yaklaşık 2.000 ton toksik atık, 75 m3 asidik atık çözelti ve binlerce metreküp asit gazı salımına yol açmakta, bunun yanı sıra radyoaktif toryum ve uranyum içeren artıklar nedeniyle ciddi çevresel ve halk sağlığı riskleri doğurmaktadır. Tüm bu olumsuz etkiler, NTE arzının sürdürülebilir biçimde güvence altına alınması için alternatif yaklaşımların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, ömrünü tamamlamış NTE içerikli ürünlerin geri dönüştürülmesi, yani "kent madenciliği", hem çevresel yükü azaltmak hem de arz güvenliğini pekiştirmek açısından giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalar, geri dönüşüm yoluyla NTE üretiminin birincil üretime kıyasla enerji tüketimini ve CO2 emisyonlarını %64-96 oranında azaltabildiğini ortaya koymaktadır. NdFeB kalıcı mıknatıslar, yüksek NTE içerikleri (%31-32 ağırlıkça) ve yaygın kullanım alanları nedeniyle ikincil metalurji süreçleri için en cazip hammadde kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Bu çalışma, NTE geri kazanımına yönelik piro-metalurjik yaklaşımları, bu süreçlerin çevresel ve ekonomik boyutlarını ve ömrünü tamamlamış NdFeB mıknatısların işlenmesine ilişkin güncel gelişmeleri kapsamlı biçimde ele almaktadır.

NTE Metalurjisinin Çevresel Etkileri ve Geri Dönüşümün Önemi

NTE cevherinin işlenmesi, üretilen her ton nadir toprak oksit için yaklaşık 2.000 ton toksik atık ortaya çıkarmaktadır. Bu atıklar arasında ton başına ~13 kg toz, ~75 m3 asidik atık su ve 9.600- 12.000 m3 asit buharı ile partikül içeren atık gaz bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, pek çok NTE cevheri radyoaktif toryum (Th) ve uranyum (U) içermesi nedeniyle ek çevresel ve sağlık riskleri doğurmaktadır. Rafinasyon süreçlerinde açığa çıkan hidroflorik ve sülfürik asit gibi asit gazları ile ince partiküller, hava kalitesini olumsuz etkilemektedir.

Geri dönüşüm, bu olumsuz etkilerin azaltılmasında kritik bir rol üstlenmektedir. Yapılan çalışmalar, NdFeB mıknatısların geri dönüştürülmesinin birincil madenciliğe kıyasla enerji tüketimini ton başına 2.000 - 4.000 kWh düzeyine indirdiğini, CO2 (karbon dioksit) emisyonlarını ise ton başına yalnızca 50 - 100 kg'a düşürdüğünü göstermektedir (birincil üretimde bu değer 200 - 500 kg CO2/ton düzeyindedir). Genel çevresel etki üzerinde %64-96 oranında azaltım sağlaması, geri dönüşümü hem ekolojik hem de stratejik bir zorunluluk kılmaktadır.

Ömrünü Tamamlamış NdFeB Mıknatıslardan NTE Geri Kazanımı: Piro-metalurjik ve Hidrometalurjik Yaklaşımlar

Ömrünü tamamlamış NdFeB mıknatıslar, yüksek NTE içerikleri nedeniyle ikincil metalurji süreçleri için önemli bir hammadde kaynağı oluşturmaktadır. Bu mıknatıslardan NTE geri kazanımında iki temel işlem yolu öne çıkmaktadır: pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler. Her iki yaklaşım da hammaddenin öncelikle demagnetizasyon ve

* Yeditepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü

boyut küçültme gibi ön işlemlerden geçirilmesini gerektirmektedir. Demagnetizasyon, mıknatısların Curie sıcaklığının üzerinde ısıtılması ya da mekanik işlem yoluyla gerçekleştirilmekte; ardından öğütme veya kırma ile homojen bir toz fraksiyonu elde edilmektedir.

Pirometalurjik yöntemler arasında en yaygın uygulanan kavurma işlemidir. Bu yöntemde NdFeB tozu, yüksek sıcaklıklarda (genellikle 700 - 1100°C aralığında) oksidatif atmosferde ısıtılarak Nd₂Fe₁₄B fazının termal olarak parçalanması ve bileşenlerin oksitlere dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Kavurma sürecinde reaktör geometrisi, gaz akış hızı ve sıcaklık profili gibi parametreler, oluşacak faz bileşimini doğrudan belirlemektedir. Dinamik kavurmada numune sürekli bir gaz akışına maruz kalırken, statik kavurmada atmosfer sabit tutulmaktadır; bu fark, oksidasyon kinetiği ve faz seçiciliği açısından belirleyici rol oynamaktadır. Ellingham diyagramı, kavurma koşullarında hangi oksit fazlarının termodinamik olarak kararlı olduğunu öngörmek amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Kavurma ürünleri olan oksit karışımları, seçici liç ya da ergitme yoluyla NTE bakımından zengin fraksiyonlara ayrılabilir. Curuf metalurjisi de pirometalurjik yaklaşımlar arasında değerlendirilmekte olup bu yöntemde NTE'lerin sıvı curuf fazına seçici olarak geçirilmesi, ardından curufun katılaştırılıp liç ile işlenmesi esasına dayanmaktadır. B₂O₃ – Nd₂O₃ ve B₂O₃ – Nd₂O₃ – FeO gibi ikili ve üçlü faz diyagramları, bu süreçte curuf bileşiminin optimizasyonu ve uygun işlem pencerelerinin belirlenmesi için kritik bir tasarım aracı işlevi görmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler ise NdFeB tozu veya kavurma ürünlerinin asit ya da baz çözeltilerinde çözündürülmesine dayanmaktadır. Liç işleminde hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) en sık kullanılan çözücüler arasında yer almaktadır. Liç verimliliği; asit konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve liç süresi gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Doğrudan liç yönteminde ham NdFeB tozu asit çözeltilisine beslenerek Fe, Nd, Pr ve diğer elementlerin birlikte çözünmesi sağlanmakta; ardından seçici çökeltme, solvent ekstraksiyonu veya iyon değişimi yoluyla elementler ayrıştırılmaktadır. Kavurma ürününün liç edildiği iki aşamalı yöntemlerde ise demir oksitlerin seçici çözünürlüğü ile NTE oksitlerinin liç aşamalarında farklılaştırılması mümkün olabilmekte; bu sayede ayırma yükü azaltılmaktadır. Liç sonrası çözeltiden NTE'lerin geri kazanımı için oksalik asit ile çökeltme, amonyumla çöktürme ve solvent ekstraksiyon (D₂EH₂PA, Cyanex 572 gibi ekstraktanlarla) yaygın olarak uygulanmaktadır. Son aşamada elde edilen NTE tuzları, kalsinasyon yoluyla yüksek saflıkta oksitlere dönüştürülebilmektedir.

Her iki yöntem yaklaşımı da kendi içinde çeşitli avantajlar ve kısıtlamalar barındırmakta olup hammadde bileşimi, ölçek, enerji maliyeti ve hedef ürün saflığı gibi faktörler, uygulanacak proses rotasının seçiminde belirleyici olmaktadır.

Sonuçlar ve Değerlendirme

Nadir toprak elementleri, yeşil enerji teknolojilerinin ve ileri sanayi uygulamalarının temel girdileri olmaya devam etmekte; bu durum, söz konusu elementlere yönelik küresel talebin önümüzdeki on yıllarda da artış eğilimini koruyacağına işaret etmektedir. Bununla birlikte, birincil üretim süreçlerinin doğurduğu ağır çevresel yük - toksik atık üretimi, asidik atık su, radyoaktif atıklar ve yüksek sera gazı emisyonları - NTE arzının mevcut yapısının uzun vadede sürdürülebilir olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu gerçeklik, ikincil kaynaklardan NTE geri kazanımını hem bir zorunluluk hem de stratejik bir fırsat olarak ön plana çıkarmaktadır.

Ömrünü tamamlamış NdFeB kalıcı mıknatıslar, %31-32 düzeyindeki yüksek NTE içerikleri ve belgelenmiş atık akış hacimleriyle ikincil metalurji için en değerli hammadde kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Bu makale kapsamında ele alınan pirometalurjik ve hidrometalurjik yaklaşımlar, söz konusu hammaddeden NTE geri kazanımının teknik açıdan gerçekleştirilebilir olduğunu ve birbirini tamamlayan proses adımlarıyla verimli biçimde yürütülebileceğini göstermektedir. Ellingham diyagramı analizinden elde edilen termodinamik bulgu, NTE oksitlerin son derece yüksek kararlılığa sahip bileşikler olduğunu ve doğrudan karbotermik redüksiyon gibi geleneksel pirometalurjik yollarla metalik forma dönüştürülemeyeceğini ortaya koymaktadır. Bu temel kısıt, oksitleyici kavurma ile ardından uygulanan asit liçini kapsayan dolaylı proseslerin tasarımını bilimsel açıdan zorunlu kılmaktadır. Kavurma aşamasında sıcaklık, atmosfer türü ve süre parametrelerinin optimize edilmesi; faz denge diyagramlarının rehberliğinde curuf bileşiminin kontrol altına alınması ve liç koşullarının (asit türü, konsantrasyonu, sıcaklık) sistematik biçimde incelenmesi, bu proses zincirinin verimlilik ve seçicilik açısından iyileştirilmesinde kritik önem taşımaktadır.

Çevresel boyutuyla değerlendirildiğinde, geri dönüşüm yoluyla NTE üretimi birincil üretime kıyasla enerji tüketimini ve CO₂ emisyonlarını önemli biçimde - literatürde bildirilen tahminlere göre %64-96 oranında - azaltabilmektedir. Bu oranlar, NdFeB mıknatısı geri dönüşümünün yalnızca bir atık yönetimi stratejisi olmadığını; aynı zamanda NTE tedarik zincirinin karbonsuzlaştırılmasına somut katkı sağlayan, proaktif bir çevresel eylem olduğunu ortaya koymaktadır. Avrupa Birliği'nin 2023 Kritik Hammaddeler Yasası çerçevesinde benimsenen hedefler ve küresel ölçekteki düzenleyici baskılar göz önüne alındığında, NdFeB mıknatısı geri dönüşüm kapasitesinin geliştirilmesi yalnızca akademik değil, endüstriyel ve politika boyutlarıyla da ivedi bir öncelik niteliği taşımaktadır.

İleride yürütülecek çalışmalar; liç sonrası NTE zengin çözeltilerden seçici çökeltme ve solvent ekstraksiyon gibi ayırma adımlarının optimizasyonuna, endüstriyel ölçeğe geçişin ekonomik fizibilitesine ve farklı mıknatıs bileşimleri ile atık akışlarına uyarlanabilir esnek proses tasarımlarının geliştirilmesine odaklanmalıdır. Sonuç olarak, NTE geri kazanımı; sürdürülebilir malzeme döngüsü, yeşil dönüşümün hammadde güvencesi ve çevresel sorumluluk ilkelerinin kesişiminde, önemi giderek artan bir araştırma ve uygulama alanı olmayı sürdürmektedir.