

Bor endüstri atıklarından sezyumun ekstraksiyonu

The extraction of cesium from boron industrial wastes

Engin BARUT¹ , Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ^{2*} , Ferda ÖZMAL³ , Yunus ERDOĞAN⁴ 

^{1,2,4}Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
engin.barut@dpu.edu.tr, rukiye.saygili@dpu.edu.tr, yunus.erdogan@dpu.edu.tr

³Biyokimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
ferda.ozmal@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 12.09.2019
Kabul Tarihi/Accepted: 17.03.2020

Düzeltilme Tarihi/Revision: 06.02.2020

doi: 10.5505/pajes.2020.28480
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada Kütahya'nın Emet ve Hisarcık bölgesindeki Eti Maden işletmesinin atığı olan ve buradaki çeşitli bölgelerden alınan; E1 (0-1 zon arası kil), E2 (3. zon cevher kili), H1 (Kapıkaya kili) bor numuneleri incelenmiştir. Amaç bu bölgelerdeki tesislerde üretim sonucu açığa çıkan bor endüstri atıklarının çözümlenmesini sağlamak, kimyasal analizlerini yapmak ve sezyum metalinin miktarını tayin etmektir. Öncelikle bu atıkların XRD, FT-IR ve TGA-DTA analizleri ile karakterizasyonları yapılmış, XRF ve AAS ile de kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki sezyum miktarını tayin etmek için işletmeden temin edilen numuneler önce 110 °C'de 24 sa. etüvde bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan numuneler çeneli kırıcı cihazı ile kırılmış ve havanlı öğütücüde öğütülerek 150 mikron elek altı numuneler deneylerde kullanmak üzere hazırlanmıştır. Optimum ekstraksiyon koşullarını tayin etmek için kavurma sıcaklığı, bor atığı/çeşitli tuzların kütle oranları, kavurma süresi, 100 °C'de geri soğutucu altında karıştırma süresi ve katı/sıvı oranı gibi parametreler çalışılmıştır. Deneylerde sezyum miktarları alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) cihazı ile tayin edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen maksimum sezyum ekstraksiyon değerleri E1 numunesi için %89,5, E2 numunesi için %97 ve H1 numunesi için %94 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Bor, Bor endüstri atıkları, Sezyum, Sezyum ekstraksiyonu.

Abstract

In this study, the boron samples of waste of Eti Mining Plant obtained in the different regions of the Emet and Hisarcık districts of Kütahya as E1 (clay between 0-1 zone), E2 (zone 3 clay ore) and H1 (kapıkaya clay) were investigated. The aim of this study is to make chemical analyses and determine the amount of cesium metal by ensuring the solubilization of the boron industry wastes, which is a post-production waste produced in the facilities of these regions. Firstly, these wastes were characterized by XRD, FT-IR and TGA-DTA analyses and chemical analyses were carried out with XRF and AAS. To determine the amount of cesium in the samples, the samples obtained from facilities were first dried at 110 °C for 24 h. The dried samples were broken with a jaw crusher and milled in an aerated mill to prepare samples passed through 150 micron sieve for later use in experiments. The parameters such as roasting temperature, bulk ratios of boron waste to various salts, roasting time, mixing time at 100 °C under back cooler and solid/liquid ratio were investigated. The amounts of cesium were determined with flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). At the end of the study, the maximum cesium extraction values obtained were found as 89.5% for E1, 97% for E2 and 94% for H1.

Keywords: Boron, Boron industrial wastes, Cesium, Cesium extraction.

1 Giriş

Sezyum nadir bulunan değerli bir metal olup bilinen sezyum kaynakları oldukça azdır. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde, gece görüş cihazlarında ve metal-iyon katalizörleri gibi birçok teknoloji alanında kullanılmaktadır [1]-[6]. Ayrıca sezyumun izotopları elektronik, medikal ve araştırma uygulamalarında yer almaktadır. Özellikle sezyum-131 izotopu tıp alanında çeşitli kanserlerin tedavisinde kullanılmaktadır [7]. Pozitron Emisyon Tomografi (PET) tarayıcılarda transmisyon görüntüleme için Sezyum-137 (137Cs) radyoaktif kaynakları kullanılmaktadır [8],[9]. Artan bu kullanım alanları ile birlikte sezyum metalinin ve bileşiklerinin fiyatları giderek artmaktadır. 2019 USGS sezyum raporuna göre, metalik sezyum (%99.98) fiyatı 78.70\$ olarak verilmektedir [7]. Bu nedenle sezyum üzerine yapılan araştırmalar giderek önem kazanmaktadır.

Türkiye, %73'lik pay ile dünyadaki en zengin bor rezervlerine sahiptir. Bu rezervlerden bor mineralleri ve bileşiklerinin

üretimi esnasında yıllık 3.5 milyon ton atık üretilmektedir [10]. Bu atıklar içerisinde önemli miktarlarda sezyum, lityum, rubidyum gibi birçok değerli metal bulunmaktadır [11],[12]. Bu metallerin kaynakları hem dünyada hem de ülkemizde yok denecek kadar azdır. Özellikle sezyum kaynaklarının tüm dünyada nadir olduğu bilinmektedir. Ülkemizde başka kaynağı bulunmayan bu metalin bor atıklarımızda yüksek miktarlarda olması bu atıkların değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır [13]-[16]. Son derece önemli ve stratejik kullanım alanlarına sahip bu değerli metalin kendi öz kaynaklarımızdan çıkan atıklar içerisinde geri kazanılması ekonomik olarak ciddi bir değer arz etmektedir.

Bu çalışmadaki amacımız bor atıkları içerisinde yer alan sezyum miktarını doğru bir şekilde ortaya koymaktır. Bu amaçla öncelikle üç farklı atık türü belirlenmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile sezyum miktarları tayin edilmiştir. Bu atıklardan sezyumun yüksek verimle kazanımı için ekstraksiyon yöntemi seçilmiş, bu amaçla tuzla kavurma-su liçi prosesi uygulanmış [17]-[21] ve optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Elde edilen çözümlerde sezyum tayini

*Yazışılan yazar/Corresponding author

FAAS ile yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarının bor atıklarından sezyumun geri kazanımına dair yapılabilecek çalışmalar için yol gösterici olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılmış sezyum ile ilgili çalışmalara bakıldığında genellikle solvent ekstraksiyonu [1],[4],[22] ve adsorpsiyon [23]-[25] çalışmaları mevcuttur.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Numunelerin temini

Deneylerde kullanılan numuneler, Emet-Espey ve Hisarcık bölgesinde bulunan konsantratör tesislerinden alınmıştır. Numunelerin isimleri ve kodları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Numunelerin isim ve kodları.

Table 1. Name and codes of the samples.

Numune Kodu	Numune Adı
E1	Espey, 0-1 Zon arası kil
E2	Espey, 3. Zon cevher kili
H1	Hisarcık, Kapıkaya kili

2.2 Numunelerin hazırlanması

Numuneler 24 saat 110 °C'de Binder marka etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler önce çeneli kırıcı ile kırılarak belirli bir boyuta indirilmiş daha sonra havanlı öğütücü ile 5 dk. öğütülmüş ve öğütülen numuneler 150 µm'lik elekten geçirilerek elek altı numuneler deneylerde kullanılmıştır.

2.3 Bor atıklarının analizi

Numunelerin kantitatif analizleri Eti Maden Emet Bor İşletmeleri laboratuvarlarında bulunan Rigaku ZSX Primus marka XRF'le, numunelerin XRD analizleri Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme ve Seramik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku Miniflex marka cihaz ile 2°/dk. çekim hızı ile 2-70° arasında alınmıştır. FT-IR analizleri Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Laboratuvarında bulunan Vertex 70 model FT-IR spektrometre cihazıyla, numunelerin kütlelerinin zamana ve sıcaklığa göre değişimini incelemek için TGA-DTA analizleri Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarında bulunan SII EXSTAR6000 TGA/DTA 6300 marka cihazla yapılmış olup, TG, DTG ve DTA eğrileri aynı anda alınmıştır. Ölçümler platin krozede, kuru hava ortamında, dakikada 10 °C artırılarak, 30-900 °C aralığında yapılmış ve referans olarak sinterleşmiş $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Numunelerdeki sezyum miktarlarının tayini Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezinde bulunan Analytik Jena-ContrAA 300 marka AAS cihazı ile yapılmıştır.

2.4 Bor atıklarından sezyumun optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi

Yapılan literatür araştırmaları ve ön denemelerden elde edilen sonuçlar, kavurma yapmadan numuneyi çözdüğümüzde sezyumun çözeltiye geçmediğini göstermiş olup bu sebeple kavurma yöntemine başvurulmuştur. Dolayısıyla kullanılan bor atığı numunelerine çeşitli tuzlar ilave edilmiş ve daha yüksek ekstraksiyon verimi sağladığı görülmüştür. [12],[18]-[20]. Bu yüzden çalışmada bor atığı numunelerine NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaCO_3 ve CaSO_4 (Merck, analitik saflıkta) gibi tuzlar ile kavurma denenmiştir. En uygun ekstraksiyon koşullarını belirlemek için kavurma sıcaklığı, bor atığı/tuz kütle oranları, kavurma süresi, geri soğutucu altında karıştırma süresi ve katı/sıvı oranı gibi parametreler incelenmiştir.

2.4.1 Kavurma sıcaklığının etkisi

Çalışmanın ilk aşaması olan kavurma sıcaklığının belirlenmesi işleminde belirlenen sıcaklıklarda numuneler kavurularak, kavurma sıcaklığının sezyumun ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışılan sıcaklıklar 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C'dir. Çalışma için belirlenen sıcaklıklarda kavruan numunelerden hassas terazi ile 5'er g tartılmış ve üzerlerine atık miktarının 2.5 katı ultra saf su eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra çözelti mavi bant süzgeç kağıdı ile deney tüplerine süzülmuştür. Elde edilen süzüntülerin AAS cihazında sezyum tayini yapılmıştır.

2.4.2 Bor atığı/tuz kütle oranının etkisi

Bor atığı/tuz kütle oranının etkisinde literatür araştırmaları [12] ve ön denemelere göre belirlenen NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaCO_3 ve CaSO_4 gibi çeşitli tuzlar, bor atığı miktarı sabit tutularak 1:1 oranında ve 1:2 oranında karıştırılmış ve 700 °C'de 2 sa. yüksek sıcaklık fırınında kavurulmuştur. Kavrulmuş olan numuneler 100 mL'lik beherlere konulmuştur. 1:1 oranında karıştırılan numunelere 2.5 katı (25 mL) ultra saf su, 1:2 oranında karıştırılan numunelere 2.5 katı (37.5 mL) ultra saf su eklenerek ağız kapaklı beherlerde 1 sa. manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek deney tüplerine alınmıştır. AAS ile süzüntülerde sezyum tayini yapılmıştır. Bu aşamada bor atıklarına değişik oranlardaki tuz ilavesinin etkisi incelenmiştir.

2.4.3 Kavurma süresinin etkisi

Kavurma süresinin sezyumun ekstraksiyonu üzerine etkisini incelemek için 1:1 oranında karıştırılan numuneler ve tuzlar yüksek sıcaklık fırınında 700 °C'de 30, 45, 60, 90, 120 dk. kavurulmuştur. Elde edilen çözeltiler süzülerek AAS ile sezyum tayini yapılmıştır.

2.4.4 Geri soğutucu altında karıştırma süresinin etkisi

Bu aşamada numuneler CaCl_2 ile 1:1 oranında karıştırılarak yüksek sıcaklık fırınında 700 °C'de 90 dk. kavurulmuştur. Kavrulmuş numuneler üzerine 2.5 katı (25 mL) ultra saf su eklenerek 100 °C'de geri soğutucu altında 15, 30, 45, 60 ve 90 dk. karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler süzülerek, süzüntülerde AAS ile sezyum tayini yapılmıştır.

2.4.5 Katı/Sıvı oranının etkisi

Çalışmada son parametre olarak katı/sıvı oranı incelenirken bu oran 0.1 ile 0.8 aralığında değiştirilerek katı üzerine 12.5 mL ile 100 mL arasında ultra saf su eklenmiştir. Daha sonra numuneler 100 °C'de geri soğutucu altında 1 sa. manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmuştür. Süzüntüdeki sezyum miktarları AAS ile tayin edilmiştir.

3 Sonuçlar ve tartışma

3.1 Bor atıklarının karakterizasyonu ve kimyasal analizler

Yapılan XRF analizlerinde E1, E2 ve H1 numunelerinin ana bileşenlerinin SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , ve K_2O olduğu gözlenmiştir (Tablo 2, 3 ve 4). Numunelerin sezyum miktarları ise AAS ile tayin edilmiştir (Tablo 5).

Numunelerin FT-IR analizleri Şekil 1, 2 ve 3'te, TGA/DTA analizleri Şekil 4, 5 ve 6'da ve XRD grafikleri de Şekil 7, 8 ve 9'da verilmiştir.

Tablo 2. E1 numunesinin XRF analiz sonuçları.
Table 2. XRF analysis results of the E1 sample.

Bileşenler	%(ağırlıkça)	Tayin Limiti (%)
Na ₂ O	0.211	0.0080
MgO	7.31	0.0080
Al ₂ O ₃	15.8	0.0089
SiO ₂	53.7	0.0125
P ₂ O ₅	0.217	0.0012
SO ₃	0.112	0.0016
Cl	0.0201	0.0022
F	0.484	0.0656
K ₂ O	6.75	0.0025
CaO	2.14	0.0023
TiO ₂	0.722	0.0046
Cr ₂ O ₃	0.0180	0.0038
MnO	0.104	0.0222
Fe ₂ O ₃	6.74	0.0035
NiO	0.0182	0.0016
ZnO	0.0274	0.0013
As ₂ O ₃	0.0560	0.0066
Rb ₂ O	0.139	0.0008
SrO	0.256	0.0009
Y ₂ O ₃	0.0327	0.0008
ZrO ₂	0.0124	0.0049
PbO	0.0113	0.0023
*B ₂ O ₃	3.50	-
Ig	1.51	-

*B₂O₃ tayini Emek İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikası laboratuvarlarında volumetrik olarak yapılmıştır.

Tablo 3. E2 numunesinin XRF analiz sonuçları.
Table 3. XRF analysis results of the E2 sample.

Bileşenler	%(ağırlıkça)	Tayin Limiti (%)
Na ₂ O	0.269	0.0080
MgO	6.59	0.0077
Al ₂ O ₃	12.4	0.0076
SiO ₂	39.6	0.0102
P ₂ O ₅	0.218	0.0011
SO ₃	0.186	0.0014
Cl	0.0117	0.0020
F	0.764	0.0681
K ₂ O	4.78	0.0027
CaO	11.4	0.0031
TiO ₂	0.623	0.0067
Cr ₂ O ₃	0.0223	0.0039
MnO	0.147	0.0197
Fe ₂ O ₃	5.59	0.0027
NiO	0.0192	0.0016
ZnO	0.0218	0.0013
As ₂ O ₃	0.0903	0.0069
Rb ₂ O	0.106	0.0009
SrO	0.744	0.0009
Y ₂ O ₃	0.0245	0.0009
PbO	0.0072	0.0024
*B ₂ O ₃	11.4	-
Ig	4.90	-

*B₂O₃ tayini Emek İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikası laboratuvarlarında volumetrik olarak yapılmıştır.

Tablo 4. H1 numunesinin XRF analiz sonuçları.
Table 4. XRF analysis results of the H1 sample.

Bileşenler	%(ağırlıkça)	Tayin Limiti (%)
Na ₂ O	0.0931	0.0081
MgO	12.0	0.0124
Al ₂ O ₃	6.17	0.0059
SiO ₂	33.2	0.0097
P ₂ O ₅	0.218	0.0012
SO ₃	1.51	0.0020
Cl	0.0264	0.0023
F	0.917	0.0607
K ₂ O	2.45	0.0018
CaO	20.8	0.0039
TiO ₂	0.352	0.0075
Cr ₂ O ₃	0.0213	0.0040
MnO	0.0861	0.0229
Fe ₂ O ₃	3.38	0.0034
Co ₂ O ₃	0.0005	0.0001
NiO	0.0116	0.0019
ZnO	0.0100	0.0014
GeO ₂	0.0092	0.0017
As ₂ O ₃	2.00	0.0015
Rb ₂ O	0.0558	0.0010
SrO	0.665	0.0010
*B ₂ O ₃	11.0	-
Ig	4.75	-

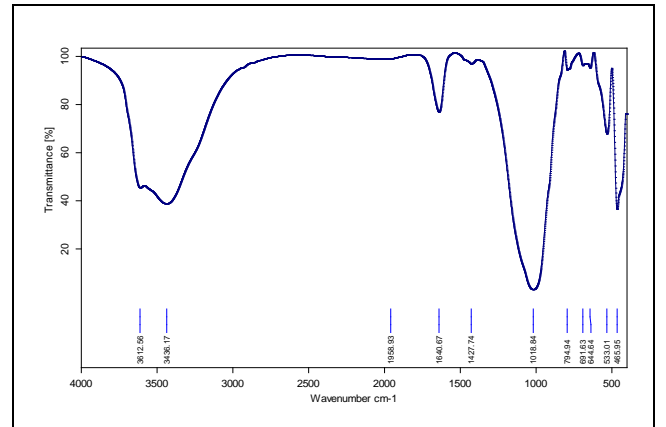
*B₂O₃ tayini Emek İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikası laboratuvarlarında volumetrik olarak yapılmıştır.

Tablo 5. Bor atığı numunelerinin FAAS ile sezyum tayin sonuçları.

Table 5. Cesium determination results of boron waste samples by FAAS.

Numune Adı	Cs(I) (mg/kg)*
E1	1293±41
E2	1655±37
H1	1312±96

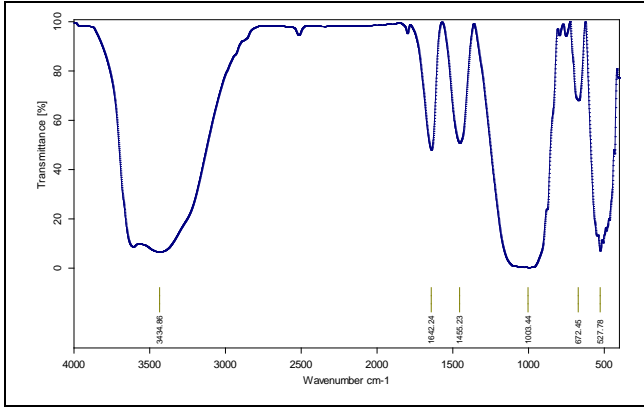
*Sonuçlar 3 ölçüm için %95 G.S'de verilmiştir.



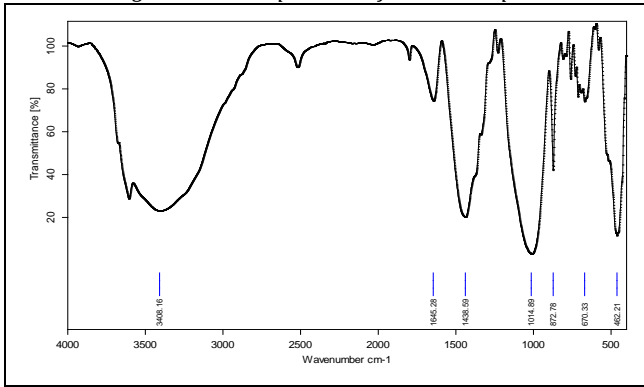
Şekil 1. E1 numunesinin FT-IR spektrumu.

Figure 1. FT-IR spectrum of the E1 sample.

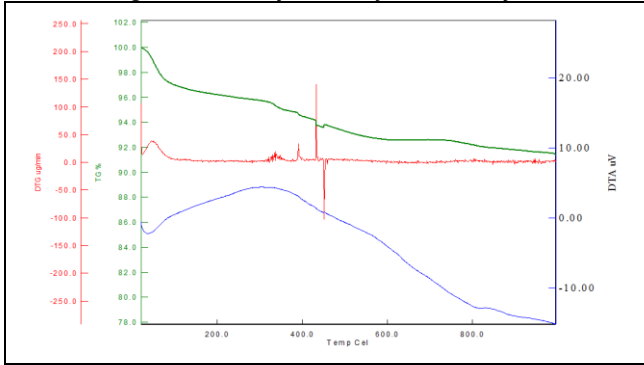
Numunelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 1, 2 ve 3) numunelerde 400-670 cm⁻¹ aralığında M-O titreşim bandları mevcuttur. Spektrumda bulunan diğer pikler yapıda bulunan organik bileşiklerin (su vb.) titreşim piklerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. E2 numunesinin FT-IR spektrumu.
Figure 2. FT-IR spectrum of the E2 sample.



Şekil 3. H1 numunesinin FT-IR spektrumu.
Figure 3. FT-IR spectrum of the H1 sample.



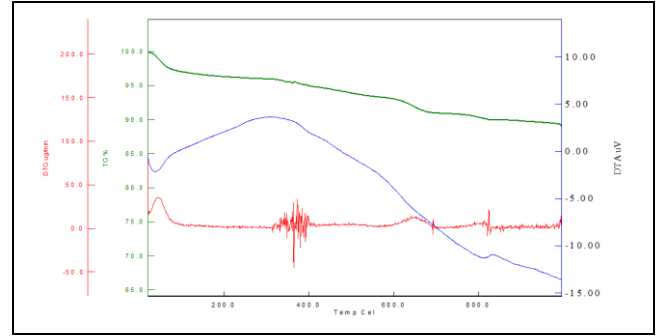
Şekil 4: E1 numunesinin TGA/DTA eğrileri.
Figure 4. TGA/DTA plots of the E1 sample.

E1 numunesi için alınan TG-DTA spektrumunun (Şekil 4) birinci basamağında, 30-100 °C aralığında gözlenen endotermik pik (DTG: 50 °C) numunedeki %2.5 oranında hidrat veya nem suyundan kaynaklanmaktadır. İkinci basamağında ise 100-800 °C aralığında yapıda bulunan organik kısımlar (%7.5) ayrılmıştır (ekzotermik pik, DTG: 300 °C). Geriye kalan kısım ise metal oksit yüzdesidir (%90).

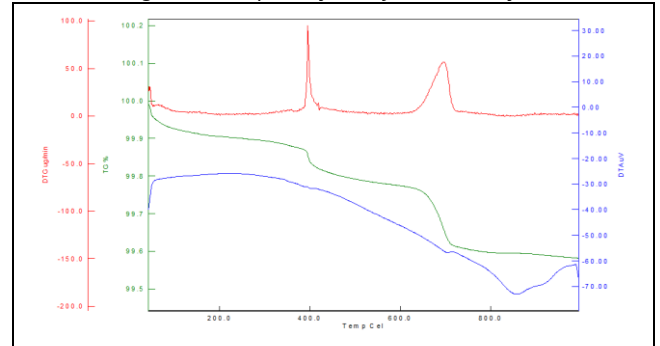
E2 numunesi için alınan TG-DTA spektrumunun (Şekil 5) birinci basamağında 30-800 °C aralığında gözlenen ekzotermik ve endotermik pikler (DTG: 400 ve 650 °C) ise yapıda bulunan organik kısımların ayrılmasından kaynaklanan piklerdir (%0.4). Yine geriye kalan kısım ise metal oksit yüzdesidir (%99.6).

H1 numunesi için alınan TG-DTA spektrumunun (Şekil 6) birinci basamağında 30-150 °C aralığında gözlenen endotermik pik (DTG: 50 °C) numunedeki %3 oranında hidrat veya nem

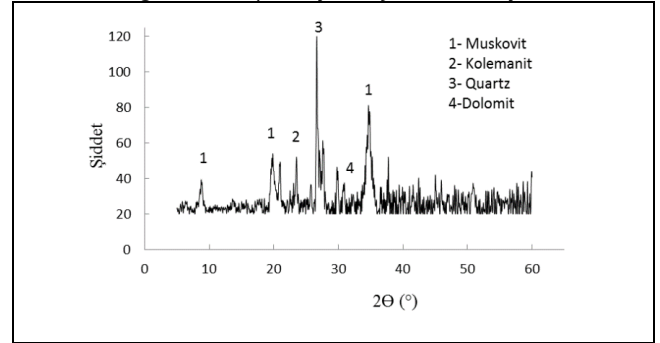
suyundan kaynaklanmaktadır. İkinci basamağında ise 150-800 °C aralığında yapıda bulunan organik kısımlar (%5) ayrılmıştır (ekzotermik pik, DTG: 350 °C). Geriye kalan kısım ise metal oksit yüzdesidir (%92).



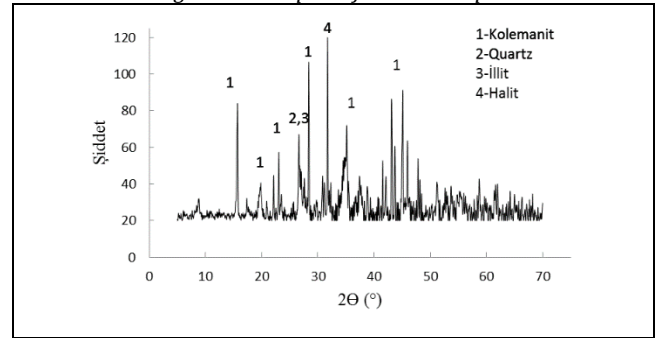
Şekil 5. E2 numunesinin TGA/DTA eğrileri.
Figure 5. TGA/DTA plots of the E2 sample.



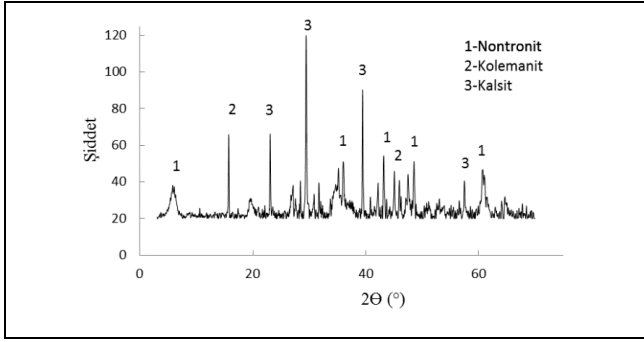
Şekil 6: H1 numunesinin TGA/DTA eğrileri.
Figure 6. TGA/DTA plots of the H1 sample.



Şekil 7: E1 numunesinin XRD grafiği.
Figure 7. XRD plot of the E1 sample.



Şekil 8: E2 numunesinin XRD grafiği.
Figure 8. XRD plot of the E2 sample.



Şekil 9: H1 numunesinin XRD grafiği.
Figure 9. XRD plot of the H1 sample.

Numunelerin XRD grafiklerine bakıldığında ise E1 numunesi için muskovit, kolemanit, quartz ve dolomit pikleri, E2 için kolemanit, quartz, illit ve halit, H1 için nontronit, kolemanit ve kalsit gibi yapılara ait pikler görülmektedir.

3.2 Sezyumun bor atıklarından optimum ekstraksiyon koşullarının araştırılması

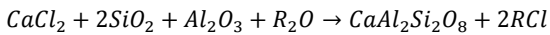
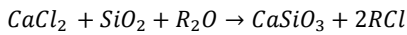
Sezyumun bor atıklarındaki optimum ekstraksiyon koşullarını belirlemek için; ekstraksiyon üzerine kavurma sıcaklığının etkisi, çeşitli kimyasal tuzların bor atığına kütle oranlarının etkisi, kavurma süresinin etkisi, geri soğutucu altında karıştırma sürelerinin etkisi ve katı/sıvı oranının etkisi incelenmiştir [12].

3.2.1 Kavurma sıcaklığının etkisi

Numunelerin kimyasal analiz ve karakterizasyon işlemleri (XRF, XRD, TGA/DTA, FT-IR) tamamlandıktan sonra sezyumun numunelerden optimum ekstraksiyon koşullarını belirlemek üzere öncelikle numunelerin kavurma sıcaklığının ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler bölüm 2.4.1'de anlatıldığı gibi yapılmış olup, sezyum miktarı AAS ile tayin edilerek sezyumun ekstraksiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 10, 11 ve 12'de verilmiştir.

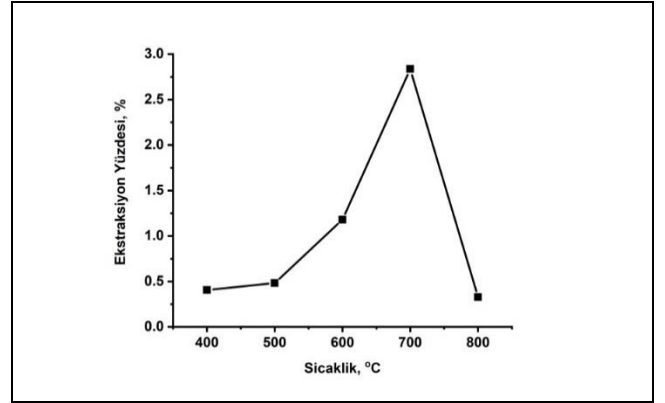
Şekil 10, 11 ve 12'de de görüldüğü gibi, her üç numunede ekstraksiyon yüzdesi 700 °C'de en yüksek değerine ulaşmıştır. Numunelerin içindeki yüksek B_2O_3 (bor oksit) içeriği 900 °C sıcaklıktan sonra numunelerin erimesine ve soğuduktan sonra içinde bulunduğu kaba ve birbirlerine yapışmasına neden olmaktadır. Bu nedenle 700 °C'den itibaren numunelerin ekstraksiyon yüzdesindeki düşmenin bor atıklarının plastiklik özelliğini yitirmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda numunelerin kavurma işlemi 700 °C'de yapılmıştır. Aşağıdaki reaksiyonlar gereği ($R: Li, Rb, Cs$) atık numunelerinin $CaCl_2$ ile muamelesi sonucunda sezyumun sezyum klorür yapısına dönüşmesi nedeniyle ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüştür [12],[20].



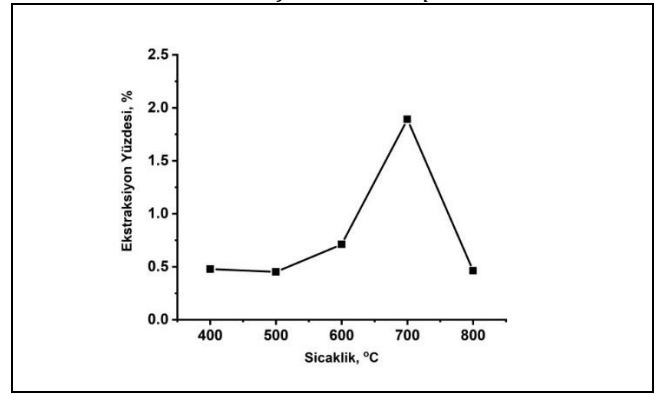
3.2.2 Bor atığı/tuz kütle oranının etkisi

Numunelerdeki sezyumun ekstraksiyon yüzdesini artırmak için, bor atıklarına çeşitli tuzlar ilave edilerek kavurma işlemi yapılmış tuzların ekstraksiyon yüzdesini nasıl etkilediği incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 13, 14 ve 15'te verilmiştir.



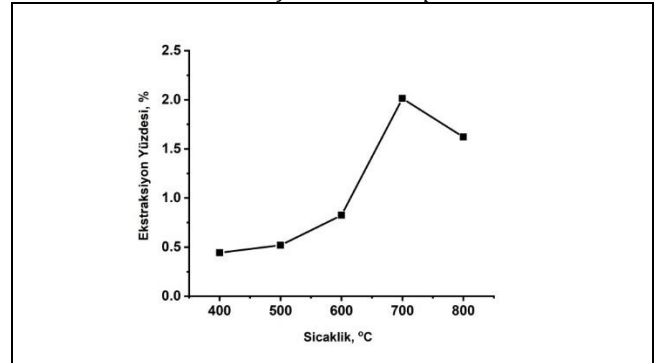
Şekil 10: E1 numunesi için sezyumun ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi.

Figure 10. Effect of roasting temperature on the extraction of cesium for the E1 sample.



Şekil 11: E2 numunesi için sezyumun ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi.

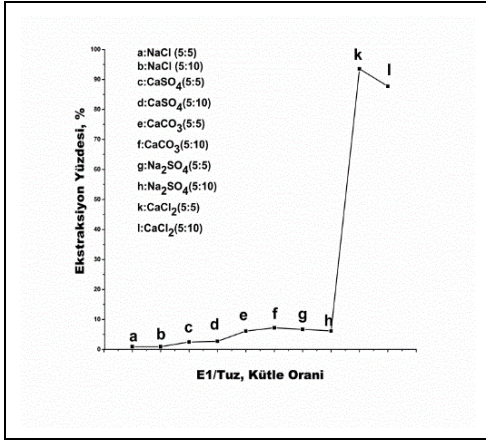
Figure 11. Effect of roasting temperature on the extraction of cesium for the E2 sample.



Şekil 12: H1 numunesi için sezyumun ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi.

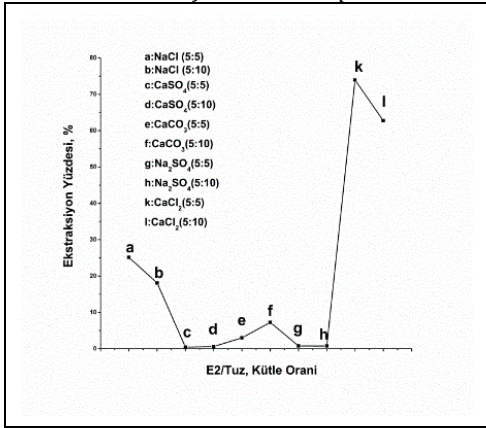
Figure 12. Effect of roasting temperature on the extraction of cesium for the H1 sample.

Şekil 13, 14 ve 15 incelendiğinde tüm numunelerin 1:1 oranında $CaCl_2$ ile karıştırıldığında sezyumun ekstraksiyon yüzdesinin diğer tuzların ilavesi ile elde edilen çözünürlük yüzdelere göre oldukça yüksek olduğu (%94; %74; %67) görülmektedir. Bu sebeple bundan sonraki tüm numuneler için deneylerde tuz olarak 1:1 oranındaki $CaCl_2$ karışımı kullanılmıştır.



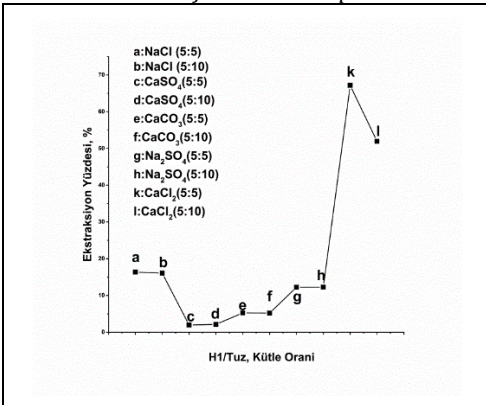
Şekil 13. E1 Numunesine çeşitli tuzların ilavesinin sezyum ekstraksiyon yüzdesine etkisi.

Figure 13. Effect of addition of various salts on the extraction of cesium for the E1 sample.



Şekil 14. E2 Numunesine çeşitli tuzların ilavesinin sezyum ekstraksiyon yüzdesine etkisi.

Figure 14. Effect of addition of various salts on the extraction of cesium for the E2 sample.



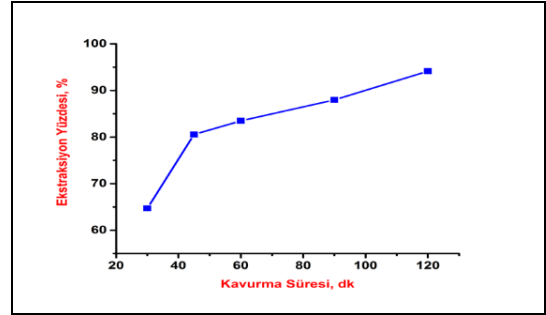
Şekil 15. H1 Numunesine çeşitli tuzların ilavesinin sezyum ekstraksiyon yüzdesine etkisi.

Figure 15. Effect of addition of various salts on the extraction of cesium for the H1 sample.

3.2.3 Kavrma süresinin etkisi

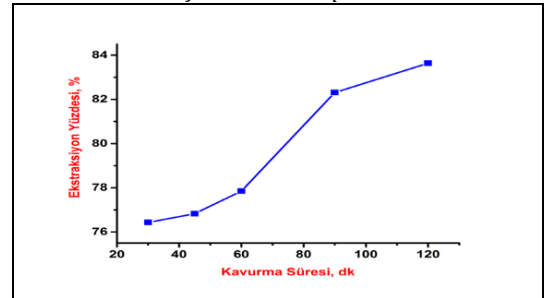
Tüm numunelere 1:1 oranında $CaCl_2$ ilave edildikten sonra kavrma süresinin sezyumun ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için hazırladığımız karışımlar 700 °C'de yüksek sıcaklık fırınında 30, 45, 60, 90, 120 dk. süre ile

kavrulmuştur. Kavrma süresinin sezyum ekstraksiyonuna etkisi Şekil 16, 17 ve 18'de verilmiştir.



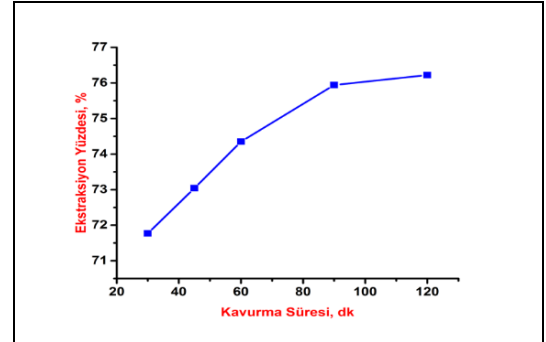
Şekil 16. E1 numunesi için kavrma süresinin sezyumun ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 16. The effect of roasting time on the extraction of cesium for the E1 sample.



Şekil 17. E2 numunesi için kavrma süresinin sezyumun ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 17. The effect of roasting time on the extraction of cesium for the E2 sample.



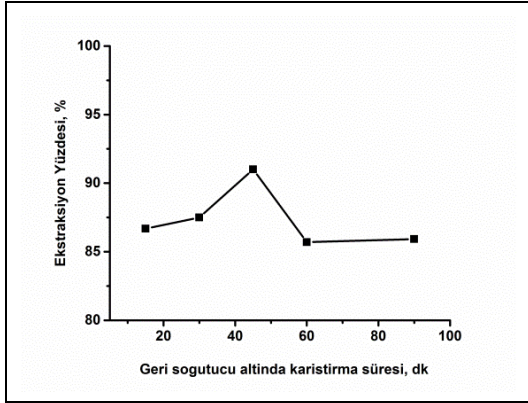
Şekil 18. H1 numunesi için kavrma süresinin sezyumun ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 18. The effect of roasting time on the extraction of cesium for the H1 sample.

Şekil 16, 17 ve 18'den de anlaşıldığı gibi her üç numune içinde kavrma süresi arttıkça ekstraksiyon yüzdesinin de arttığı tespit edilmiştir. Her üç numune içinde kavrma süresi 120 dk. olduğu anda ekstraksiyon yüzdesinin en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Fakat 120 dk.'lık kavrma süresi ile 90 dakikalık kavrma süresi arasında ekstraksiyon yüzdeleri olarak fazla bir fark (%1-2) olmadığından hem zamandan tasarruf etmek hem de ekonomik nedenlerden dolayı 90 dakikalık kavrma süresi uygun görülmüştür.

3.2.4 Geri soğutucu altında karıştırma süresinin etkisi

Süre etkisi incelenirken numuneler belirlenen optimum koşullarda, 100 °C'de geri soğutucu altında 15, 30, 45, 60 ve 90 dk. karıştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 19, 20 ve 21'de verilmiştir.



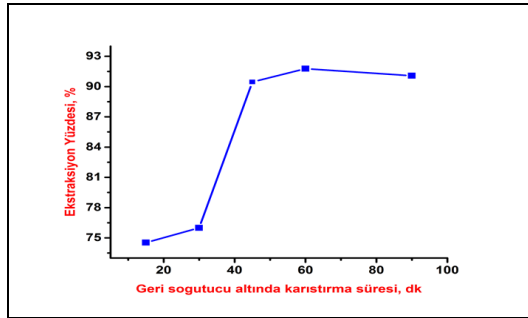
Şekil 19. E1 numunesi için geri soğutucu altında karıştırma süresinin sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 19. Effect of stirring time under reflux on cesium extraction for the E1 sample.



Şekil 20. E2 numunesi için geri soğutucu altında karıştırma süresinin sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 20. Effect of stirring time under reflux on cesium extraction for the E2 sample.



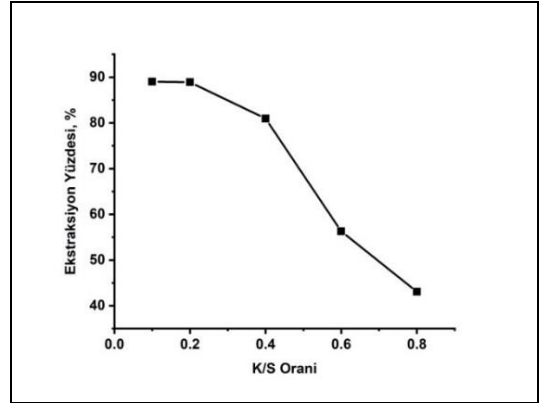
Şekil 21. H1 numunesi için geri soğutucu altında karıştırma süresinin sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 21. Effect of stirring time under reflux on cesium extraction for the H1 sample.

Şekil 19 incelendiğinde E1 numunesi için 100 °C geri soğutucu altında 45 dk. karıştırma süresi sezyum için en iyi ekstraksiyon yüzdesini (%91) vermiştir. Şekil 20'de E2 numunesi için 60 dk. karıştırma süresi sezyum için en iyi ekstraksiyon yüzdesini (%97) vermiş ve Şekil 21'de ise H1 numunesi için 60 dk. karıştırma süresinin sezyum için en iyi ekstraksiyon yüzdesini (%92) verdiği görülmektedir.

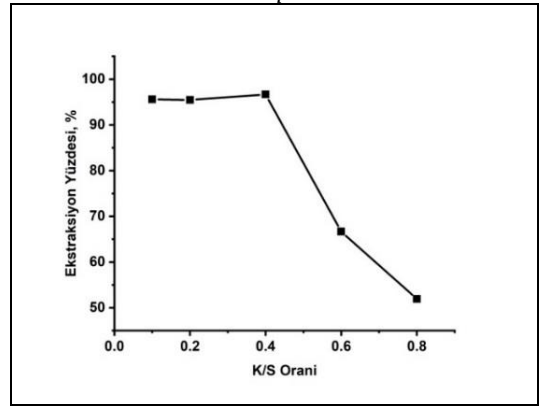
3.2.5 Katı/Sıvı (K/S) oranının etkisi

Katı/sıvı oranının etkisi incelendiğinde katı oranı sabit tutularak sıvı oranı 0.1 ile 0.8 (12.5 mL-100 mL) aralığında değiştirilerek katı/sıvı oranının sezyum ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiş sonuçlar Şekil 22, 23 ve 24'te verilmiştir.



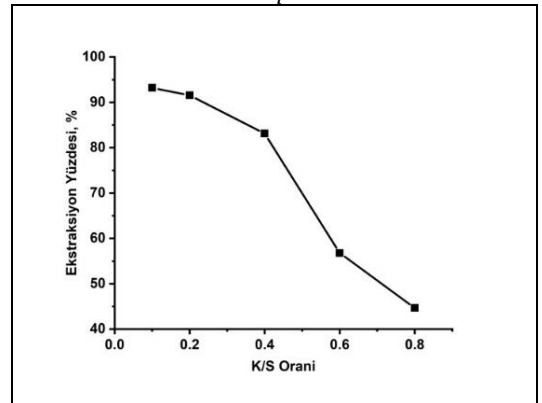
Şekil 22. E1 Numunesi için K/S oranının sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 22. Effect of K/S ratio on cesium extraction for the E1 sample.



Şekil 23. E2 Numunesi için K/S oranının sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 23. Effect of K/S ratio on cesium extraction for the E2 sample.



Şekil 24. H1 Numunesi için K/S oranının sezyum ekstraksiyonuna etkisi.

Figure 24. Effect of K/S ratio on cesium extraction for the H1 sample.

Şekil 22, 23 ve 24 incelendiğinde, tüm numunelerde K/S oranları 0.6 ile 0.8 arasında iken ekstraksiyon yüzdesinin düşük olduğu görülmektedir. K/S oranı E1 ve H1 numunelerinde 0.1 oranında iken en yüksek ekstraksiyon değerlerine (%89.5 ve %94) ulaşmıştır. E2 numunesi ise 0.4 oranında (%97) en yüksek değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak E1 ve H1 numunesi için K/S oranı 0.1 ve E2 numunesi için 0.4 en uygun oran olarak tespit edilmiştir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, öncelikle yüksek sezyum içeriğine sahip bor atığı numuneleri seçilmiştir. Sezyumun bor atıklarındaki optimum ekstraksiyon koşullarını belirlemek için; ekstraksiyon üzerine kavurma sıcaklığının etkisi, bor atığı/tuz kütle oranının etkisi, kavurma süresinin etkisi, geri soğutucu altında karıştırma süresinin etkisi ve katı/sıvı oranının etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Kavurma yapmadan atığın ekstraksiyonu denendiğinde çözme veriminin çok düşük olması nedeniyle atık öncelikle çeşitli sıcaklıklarda kavurulmuştur. Optimum kavurma sıcaklığı her üç numune içinde 700°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta $NaCl$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $CaCO_3$ ve $CaSO_4$ gibi çeşitli tuzlarla kavurma işlemi yapılmıştır ve her üç numune içinde bor atığı/ $CaCl_2$ (1:1) tuzunun ekstraksiyon verimini artırdığı (%94; %74; %67) görülmüştür. Kavurma sürelerinin etkisine bakıldığında ise her üç numune içinde 90 dakikalık kavurma süresinde ekstraksiyon yüzdesinin en yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur. Bir diğer parametre olarak geri soğutucu altında E1 numunesi için 45 dk. karıştırma süresi (%91), E2 ve H1 numuneleri için ise 60 dk. karıştırma süresinin (%97; %92) en iyi ekstraksiyon yüzdesini verdiği görülmektedir. Son olarak da, tüm numunelerde K/S oranları çalışılmış, K/S oranı E1 ve H1 numunelerinde 0.1 oranında (%89.5 ve %94), ve E2 numunesi için ise 0.4 oranında (%97) en yüksek ekstraksiyon oranına ulaştığı görülmüştür. Daha yüksek K/S oranlarında, atık miktarı artıp çözücü miktarı azaldıkça çözünme veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Sonuç olarak E1 ve H1 numunesi için K/S oranı 0.1 ve E2 numunesi için 0.4 en uygun oran olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada hem bor atıklarının değerlendirilmesi söz konusu olup, hem de bor atığı numunelerinden sezyumun ekstraksiyonu için optimum koşullar tespit edilmiştir. Bu atıklar içerisinde Cs , Rb ve Li gibi değerli metallerin fazla miktarda bulunması nedeni geri kazanılması ve atıkların değerlendirilmesi çalışmaları son derece önemlidir.

5 Conclusions

In this study, first, boron waste samples with high cesium content were selected. To determine the optimum extraction conditions of cesium in boron wastes, parameters such of the effect of roasting temperature, boron waste/salt mass ratio, roasting time, stirring time under reflux and solid/liquid ratio were investigated. When the extraction of the waste was tried without roasting, the dissolution efficiency was very low so the waste was primarily roasted at various temperatures. The optimum roasting temperature was determined to be as 700 °C for all samples. Roasting was carried out with various salts ($NaCl$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $CaCO_3$ and $CaSO_4$) at this temperature and the ratio of boron waste/ $CaCl_2$ (1:1) salt increased the extraction efficiency (%94; %74; %67) was observed in all samples. In the effect of roasting time, the percentage of extraction was the highest in 90 minutes roasting time was observed for all samples. As another parameter, the stirring time under reflux, was found to be as 45 minutes for the E1 sample (91%), 60 minutes for E2 and H1 samples (97%; 92%) as the best extraction percentage. Finally, K/S ratios were studied in all samples and the K/S ratio was found to reach the highest extraction rate of 0.1 (89.5% and 94%) for the E1 and H1 samples, and 0.4 (97%) for the E2 sample. In this study, both the evaluation of boron wastes and the optimum conditions for the extraction of cesium from boron waste samples were determined. The reason for the high amount of precious metals

such as Cs , Rb and Li in these wastes, studies for recovery and utilization of the wastes are extremely important.

6 Kaynaklar

- [1] Liu, S, Liu H, Huang Y, Yang W. "Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t-BAMBP-kerosene solution". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 329-334, 2015.
- [2] Ye X, Wu Z, Li W, Liu H, Li Q, Qing B, Guo M, Ge, F. "Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects", 342, 76-83, 2009.
- [3] Jia Z, Cheng X, Guo Y, Tu L. "In-situ preparation of iron(III) hexacyanoferrate nano-layer on polyacrylonitrile membranes for cesium adsorption from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal*, 325, 513-520, 2017.
- [4] Li Z, Pranolo Y, Zhu Z, Cheng CY. "Solvent extraction of cesium and rubidium from brine solutions using 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol". *Hydrometallurgy*, 171, 1-7, 2017.
- [5] Kumar N, Leray I, Depauw A. "Chemically derived optical sensors for the detection of cesium ions". *Coordination Chemistry Reviews*, 310, 1-15, 2016.
- [6] Berthold EC. "Rubidium and Cesium". *Journal of Metals*, 355-358, 1962.
- [7] Tuck, CA, "Cesium". *Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, February 703, 648-4912, 2019.
- [8] Demir, M. "Pozitron Emisyon Tomografi (Pet) Fiziği". *Toraks Cerrahisi Bülteni*, 6, 146-53, 2015.
- [9] Kearfott K. "Radiation Absorbed Dose Estimates for Positron Emission Tomography (PET): K-28, Rb-81, Rb-82, and Cs-130". *The Journal of Nuclear Medicine*, 23, 1128-1132, 1982.
- [10] Özmal F. Hisarcık-Espey Bölgesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2012.
- [11] Ertan B, Erdoğan Y. "Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction". *Powder Technology*, 295, 254-260, 2016.
- [12] Özmal F, Erdoğan Y, Kale M. "Determination of Optimum Extraction Conditions for Lithium, Rubidium and Cesium From Boron Industrial Waste and Analysis by FAAS". *Atomic Spectroscopy*, 39(4), 164-169, 2018.
- [13] Türk A. Eti Maden Kırka Bor Atıklarından Rubidyumun Kazanılması. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2012.
- [14] Ertan B. Hisarcık-Espey Bölgesi Bor Killerinde Eser Elementlerin Tayini ve Rubidyumun Kazanılması. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2013.
- [15] Özder E. Bigadiç Eti Bor İşletmesi Atıklarındaki Eser Elementlerin Tayini ve Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2013.
- [16] Barut E. Bor Endüstri Atıklarından Sezyum Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2017.
- [17] Tavakoli Mohammadi MR, Javad Koleini SM, Javanshir S, Abolghasemi H, Abdollahy M. "Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization". *Hydrometallurgy* 151, 25-32, 2015.
- [18] Zhou L, Yuan T, Li R, Zhong Y, Lei X. "Extraction of rubidium from kaolin clay waste: Process study". *Hydrometallurgy*, 158, 61-67, 2015.

- [19] Jandova J, Dvorak P, Formanek J, Vu, HN. "Recovery of rubidium and potassium alums from lithium-bearing minerals". *Hydrometallurgy*, 119-120: 73-76, 2012.
- [20] Dang H, Li N, Chang Z, Wang B, Zhan Y, Wu X, Liu W, Ali S, Li H, Guo J, Li W, Zhou H, Sun C. "Lithium leaching via calcium chloride roasting from simulated pyrometallurgical slag of spent lithium ion battery". *Separation and Purification Technology*, 233, 116025, 2020.
- [21] Li H, Eksteen J, Kuang G. "Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives-A review". *Hydrometallurgy*, 189, 105129, 2019.
- [22] Awual MR. "Ring size dependent crown ether based mesoporous adsorbent for high cesium adsorption from wastewater". *Chemical Engineering Journal*, 303, 539-546, 2016.
- [23] Lee KY, Park M, Kim J, Oh, M, Lee EH, Kim KW, Chung DY, Moon JK. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution." *Chemosphere*, 150, 765-771, 2016.
- [24] Lee NK, Khalid HR, Lee HK. "Adsorption characteristics of cesium onto mesoporous geopolymers containing nanocrystalline zeolites." *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 238-244, 2017.
- [25] Khandaker S, Kuba T, Kamida S, Uchikawa Y. "Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid-modified bamboo charcoal." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1456-1464, 2017.