

PAPER DETAILS

TITLE: Kirmizi amurdan Degerli Elementlerin Geri Kazanimina Yönelik Yapilan Arastirmalarin
Derlenmesi

AUTHORS: Said ERAY

PAGES: 70-78

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/888569>

Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Geri Kazanımına Yönelik Yapılan Araştırmaların Derlenmesi

*¹ Said Eray¹Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksekokulu, seray@agri.edu.tr, 

Derleme Makalesi

Geliş Tarihi: 03.11.2018

Kabul Tarihi: 04.04.2019

Öz

Kırmızı çamur, boksit cevherlerinden Bayer prosesi ile alümina üretimi esnasında açığa çıkan bir atıktır. Genellikle, kırmızı çamur fabrikadan pompalanarak bir atık barajında toplanır. Ancak depolama işlemi büyük arazi kaybına yol açmakla birlikte, kırmızı çamurun yüksek bazik özelliğinden dolayı, su kaynakları ve çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir.

Kırmızı çamuru değerlendirmek amacıyla inşaat malzemesi, cam ve seramik malzemesi, su arıtma, renklendirici ve katalizör gibi kullanımlar önerilmiştir. Fakat söz konusu kullanımlar, ekonomik olarak büyük kazanç sağlamadıkları için veya üretilen ürüne milyonlarca ton kırmızı çamuru tüketecek kadar piyasada talep olmadığı için ticari şirketler ve yatırımcılar tarafından ilgi görmemiştir. Diğer alternatif kullanım ise kırmızı çamurdan değerli elementlerin geri kazanımıdır. Kırmızı çamur kayda değer oranlarda Fe, Al ve Ti gibi endüstriyel metaller ve Sc, Ce, ve La gibi nadir toprak elementler içermektedir. Bu konuda literatürde çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala da yapılmaktadır. Dünyada birçok ülkede yapılan araştırmalar ile paralel olarak Türkiye’de de Seydişehir kırmızı çamurunun değerlendirmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

Bu makalede Dünyada ve Türkiye’de geçmişten günümüze kadar kırmızı çamurdan değerli metalleri kazanmaya yönelik yapılan araştırmalar derlenmiş ve gruplandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: değerli elementler, geri kazanım, kırmızı çamur

Recovery of valuable elements from Red Mud – a review

*¹Said Eray¹Ağrı İbrahim Çeçen University, Patnos Vocational School, seray@agri.edu.tr

Abstract

Red mud is a waste material of the Bayer process for alumina production from bauxite ore. Red mud is generally pumped to disposal in an artificial pond. In addition to the vast area of the land occupied, red mud pollutes water resources and leads to environmental issues because of its high alkalinity.

Application of red mud in construction materials, ceramic and glass industry, water purification and as coloring or catalytic agent has been proposed in the literature. However, these applications are not noticed by the companies and investors because the relatively low economic value of the products or because of their limited market which cannot respond to the huge amounts of red mud disposal.

An alternative application is the recovery of valuable elements from red mud. Red mud contains appreciable amounts of industrial metals such as Fe, Al and Ti and rare earth elements like Sc, Ce and La. Extensive researches have been carried out into the topic worldwide. Parallel with the other countries worldwide, researches have also been carried out in Turkey on the utilization of Seydişehir red mud.

This paper reviews and classifies the researches into the extraction of valuable elements from the red mud carried out in Turkey and worldwide.

Keywords: recovery, red mud, valuable elements

*¹ Sorumlu Yazar: Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksekokulu, seray@agri.edu.tr

1. GİRİŞ

Boksit cevherlerinden Bayer prosesi ile alümina üretimi, kırmızı çamur olarak anılan bir atık oluşturmaktadır. Cevher türü ve işletme koşullarına bağlı olarak, her bir ton alümina üretimi için yaklaşık 0,8 ila 1,5 ton kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Tahminlere göre dünyada yıllık 70 milyon ton kırmızı çamur atığı üretilmektedir [1]. Genellikle, kırmızı çamur fabrikadan pompalanarak bir atık barajında toplanır [2, 3] ve buda büyük arazi kaybı anlamına gelmektedir. Ayrıca, depolanan çamurun yüksek bazik özelliğe (pH 10-13) sahip olması ve Al, As ve V gibi zehirli metaller içermesi, su kaynakları ve çevre kirliliği riskini de beraberinde getirmektedir [4]. Bu sebeplerden dolayı, kırmızı çamur atığı büyük ekonomik kayıplara yol açarak alüminyum sektörünün ciddi sıkıntılarından birisi haline gelmiştir. Kırmızı çamurun değerlendirilmesine yönelik çok sayıda araştırma yapılmış ve farklı kullanımlar önerilmiştir. En kolay değerlendirme yönteminde, kırmızı çamur dolgu malzemesi olarak taşocağı, maden [5], arazi dolumu ve yol yapımında [6] kullanılmıştır. Ancak, dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi için çamurun nötrleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu kullanımda fazla bir ekonomik yarar söz konusu değildir.

Kırmızı çamurun depolandığı alanı yeniden yeşillendirmek için de araştırmalar yapılmıştır [7, 8, 9]. Ancak, kırmızı çamur yüksek pH'a sahip olup yüksek oranda sodyum iyonları içermektedir ve yeniden yeşillendirilebilmesi için bu sorunların çözülmesi gerekmektedir [10]. Kırmızı çamur kullanılmadan önce nötrleştirme işlemine tabi tutulabilir [11] fakat nötrleştirilmiş çamur dahi çok ince tane boyutuna sahip olduğundan dolayı toprağın havalanmasını engellediği ve yeşillendirme için uygun olmadığı görülmüştür. Ancak, kırmızı çamur modifiye edildikten sonra yeşillendirme için uygun hale getirilebilir [12]. Bu durumda da elde edilen toprağın ekonomik değeri düşük olduğundan dolayı yeniden yeşillendirmeye ticari bir çözüm olarak bakılmamaktadır. Bir araştırmada [12] ağır metallerin kırmızı çamurda yetiştirilen bitkilere geçtiği bildirilmiştir. Bu durum dikkate alındığında, kırmızı çamurda bulunan ağır metaller ve radyoaktif elementlerin bitkiler ve yetiştirilen ürünlere geçebilme riskinin göz ardı edilemez bir durum olduğu anlaşılabılır.

Kırmızı çamur atık su arıtmasında [13, 14, 15], katalizör [16] renklendirici madde [17, 18] olarak da kullanılabilir. Ancak, bu alanlarda kullanılan çamur, piyasanın talebiyle orantılı olarak, çok az miktarlarda olup, milyonlarca ton çamur atığının değerlendirilmesi için bir çözüm sunmamaktadır [19].

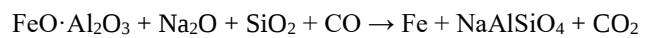
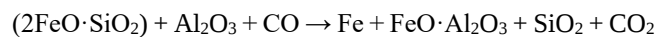
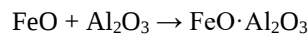
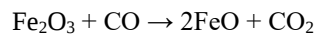
Kırmızı çamurun çimento [20, 21, 22], cam seramik [23, 24, 25] ve tuğla [26, 27, 28, 29] gibi inşaat malzemeleri üretiminde kullanımı da çok sayıda araştırmada ele alınmıştır. Buna karşın, kırmızı çamurun içerdiği radyoaktif elementler ve bu elementlerin yaydığı radyasyonlardan dolayı inşaat malzemelerinde kullanımı sağlık sorunlarına yol açabileceği literatürde vurgulanmıştır [30]. Yeni standartlar gereği, inşaat malzemelerinin düşük sodyum

içermesi gerekliliği de kırmızı çamurun bu alanda kullanımını sınırlandırabilir [1]. Ayrıca, atık malzemelerden üretilen inşaat ürünleri müşteri tarafından birinci derecede tercih edilmediğinden bu kullanımın ekonomik getirisi de normalden daha düşüktür.

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi için diğer bir alternatif ise, çamurda bulunan değerli metallerin geri kazanımıdır [31, 32, 33]. Kırmızı çamur kayda değer oranlarda Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , CaO ve TiO_2 içerir. Bu bileşiklerin yanı sıra konsantrasyonu düşük ancak ekonomik değeri yüksek olan nadir toprak elementler oksitleri de kırmızı çamurda bulunmaktadır. Avrupa ve dünyanın yeni metalürjik sorunlarından birisi olan nadir toprak elementlerinin mevcut kaynaklardan geri kazanımı için büyük ölçekte araştırmalar başlatılmış [34] ve çeşitli konferanslar [35, 36, 37] düzenlenmiştir. Avrupa'da kırmızı çamura nadir toprak elementlerinin potansiyel bir kaynağı olarak bakılmaktadır [38]. Literatürde değerli elementlerin geri kazanımı için çok sayıda araştırmanın yapıldığı görülmektedir. Bu araştırmaların gruplandırılması gerekirse, birinci grupta [39, 40, 41, 42, 43, 44] sadece Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O gibi yüksek konsantrasyona sahip bileşenlerin geri kazanımı ele alınırken, ikinci gruptaki araştırmalarda [45, 46, 47, 48, 49] nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Benzer gruplandırma 2015 ve 2018 yıllarında birinci ve ikincisi düzenlenen kırmızı çamurun geri kazanımıyla ilgili konferanslarda [50] da yapılmıştır. Makalenin devamında kırmızı çamurdaki değerli elementlerin geri kazanımına yönelik yapılan araştırmalar incelenmiştir.

2. KIRMIZI ÇAMURDAN Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ve Na_2O OKSİTLERİN GERİ KAZANIMI

Kırmızı çamurdan demir ve alüminyum geri kazanmak için en yaygın kullanılan yöntem kırmızı çamura sodyum karbonat ve karbonlu bir indirgeyici ekledikten sonra yüksek sıcaklıkta sinterlemektir. Demir ve diğer oksitleri kademeli olarak geri kazanmak için yapılan bir araştırmada [40], ilk olarak kırmızı çamur sodyum karbonat ve kömür ile karıştırılarak $1050^{\circ}C$ 'da indirgenmiştir. İndirgeme sonucu demir oksit metalik demire dönüştürülmüştür. İndirgeme sırasında gerçekleşen olası tepkimeler ve sodyum karbonatın etkisi aşağıda verilmiştir.



Metalik demir %95 verim ile manyetik ayırıştırıcı kullanarak elde edilmiştir. Manyetik olmayan numune ise, Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O ve TiO_2 oksitlerin geri kazanımı için, %20'lik asit sülfürik ile liç edilmiştir. Sodyum karbonatın eklenmesi

demirin daha yüksek oranlarda indirgenmesini ve verimin %74'ten %90'a çıkmasını sağlamıştır. Sodyum karbonatın eklenmesi ile, liç aşamasında Al, Fe ve Si oksitlerin çözülme oranları sırasıyla %29'dan %99'a, %52'den %95'e ve %21'den %96'a yükselmiştir. Çözelti SiO_2 ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün geri kazanımı için kullanılmıştır. Ayrıca %40 oranında TiO_2 'den zenginleştirilmiş liç atığı elde edilmiştir. Xiao-bin LI ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [39] benzer yöntem kullanılarak kırmızı çamur %5-20 karbon ve sodyum karbonat ile karıştırılmış ve 800-1050°C'da sinterlenmiştir. İndirgenen demir manyetik ayrıştırıcı ile ayrıldıktan sonra geri kalan malzemeden alümina çözülmüştür. Sinterleme esnasında oluşan $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ alüminanın kolay çözülmesini sağladığı bildirilmiştir. Optimum şartlar altında demirin %62'si ayrılmıştır ve alüminanın %90'ı çözülmüştür. Çalışmada numunenin hangi şartlarda liç edildiğine dair herhangi bir bilgi paylaşılmamıştır. Aynı yöntem Brajendra MISHRA ve arkadaşları [51] tarafından da kullanılmıştır. Bu çalışmada alüminayı çözmek için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Araştırmanın sonuçlarına göre indirgeme sıcaklığının 850°C'tan 1050°C'a kadar artırılması, demir ve alüminanın geri kazanımını olumlu yönde etkilemiştir. En iyi şartlarda demirin %90'ı ve alüminanın %85'i geri kazanılmıştır. Önceki araştırmanın sonuçları ile karşılaştırıldığında, alümina için benzer sonuçlara ulaşılmıştır ancak demir için ikinci çalışmada (indirgeyici oranına bağlı olarak) daha yüksek verimin elde edildiği ifade edilmektedir. Frank KAUSSEN ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [52] ise yine de benzer bir yöntem (sodyum karbonat ilavesi ve sinterleme işlemi) kullanılarak alümina %90 oranda geri kazanılmıştır. Fakat bu çalışmada, diğerlerinden farklı olarak, liç işlemi için sadece su kullanılmıştır. Ayrıca, alüminyum ile birlikte galyumun da %90 oranında suda çözüldüğü bildirilmiştir.

Demiri ayırmak için, indirgeme ve ardından yaş manyetik ayırma yöntemi diğer araştırmacılar [53, 54, 55] tarafından da yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat alternatif bir yöntem olarak, kırmızı çamurun yüksek sıcaklıkta ergitilmesi suretiyle de demir geri kazanılabilir. Bir çalışmada [56] kırmızı çamura kömür ilave edilip 1400°C'da ergitilerek demirin %98,6'sı geri kazanılmıştır. Elde edilen alaşım %3 karbon ve az miktarlarda Si ve Mn gibi elementler de içermiştir. Diğer bir çalışmada [57] ise kırmızı çamur laboratuvar ölçekli bir elektrik ark fırınında 1600-1700°C'da ergitilerek demir geri kazanılmış, geriye kalan alüminaca zengin cüruf 170-250°C'da otoklavda NaOH kullanılarak liç edilmiştir. Buna karşın, ergitme aşamasında elde edilen verimden ve elde edilen demir alaşımının kimyasal kompozisyonundan hiç bahsedilmemiştir. Yüksek sıcaklık (250°C) ve %50 NaOH konsantrasyonu kullanıldığında alüminanın %98'ini çözmek mümkün olmuştur. Fakat söz konusu şartlarda demir ve silika gibi diğer elementler de çözeltiye geçtiği bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada [58] demir ile birlikte titanyumu da indirgeyerek Fe-Ti alaşımı üretilmiştir. İndirgeyici olarak kömür ve alüminyum tozu karışımı kullanılmıştır ancak verim ve alaşımın kimyasal analizinden bahsedilmemiştir.

Rinat ABDULVALIEV ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [59] kırmızı çamur otoklav'da 240°C'da liç edilmiştir. İşlem sonucu alüminanın %70'i ve sodyumun %98'i çözülmüştür. Ayrıca galyum ve vanadyumun da çözüldüğü bildirilmiştir (yüzde bilgileri verilmemiştir). Demirden zengin liç atığı eritilerek demir elde edilmiştir ve geriye titanyum içeren cüruf bırakılmıştır.

Bazı çalışmalarda ısı işlem kullanmaksızın sadece liç yöntemi kullanılarak Fe, Al ve Ti geri kazanılmaya çalışılmıştır. Örneğin bir çalışmada [41] bu elementlerin sülfürik asitteki liç davranışları incelenmiştir. En iyi şartlarda (asit konsantrasyonu: 6N, sıcaklık: 70°C, katı/sıvı oranı: %2) Ti, Al ve Fe'in sırasıyla %90, %70 ve %50'sinin liç edildiği bildirilmiştir. Titanyum için liç verimi yüksek olsa da Al ve Fe için bu şartlarda aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Benzer bir çalışmada [60] ve benzer deney şartları altında (sülfürik asit konsantrasyonu: 6N, sıcaklık: 60°C, katı/sıvı oranı: %5) bu metallerin daha az liç edildiği (Ti'un %65'i, Fe'in %46'sı ve Al'un %37'si) sonucu paylaşılmıştır. Diğer bir çalışmada ise [61] HCl ve H_2SO_4 asitleri birlikte kullanıldığında daha etkili olabilecekleri, Al ve Fe'nin sırasıyla %91 ve %99 oranlarında liç edildikleri ifade edilmiştir.

3. KIRMIZI ÇAMURDAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİN GERİ KAZANIMI

Kırmızı çamur yukarıda bahsedilen metaller dışında konsantrasyonu düşük ama ekonomik değeri büyük olan nadir toprak elementleri de içermektedir. Öyle ki birçok araştırma sadece bu elementlerin geri kazanımına odaklanmıştır. Düşük konsantrasyonlarından dolayı, nadir toprak elementlerin geri kazanımı için hidrometalürji yöntemi kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada [46] farklı konsantrasyonlarda çeşitli asitler (nitrik, hidroklorik, sülfürik, sitrik, asetik) kullanılarak bu elementlerin liç davranışları incelenmiştir. Asit konsantrasyonu düşük (0,1-1 N) olan deneylerde, nitrik ve hidroklorik asit kullanıldığında en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek verim %70 oranıyla itriyuma, en düşük verimin ise %35 oranıyla seryuma ait olduğu gözlemlenmiştir. Asit türünden bağımsız olarak, çözülebilirlik sırası $\text{Y} > \text{Dy} > \text{Nd} > \text{Sc} > \text{La} > \text{Ce}$ şeklinde rapor edilmiştir. Nadir elementler ile birlikte kalsiyum ve sodyumun %90'ı, demirin %70'i ve, Si, Al ve Ti'un %30-40'ı çözülmüştür. Yüksek konsantrasyonlu (6N) hidroklorik asit kullanıldığında nadir elementler için çözülebilirlik sırası biraz değişse de verim %75-90'a kadar arttırılmıştır.

Diğer bir çalışmada [48] da nitrik asidin (0,5 M) hidroklorik ve sülfürik asitlere göre daha etkili olduğu bildirilmiştir. En yüksek verim Y için (%90) elde edilirken, Dy, Er ve Yb gibi ağır nadir elementler için %70, Nd, Sm, Eu ve Gd gibi orta ağırlıklı nadir elementler için %50 ve, La, Ce ve Pr gibi hafif nadir elementler için %30 verim elde edilmiştir.

Yayınlanan bir patentin [49] sonuçlarına göre nadir toprak elementleri HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 vs. asitleri

kullanarak liç etmek mümkündür. Önerilen metotta ilk çözeltinin pH değerini 2,6-3,2'e ayarlayarak Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 oksitleri ile birlikte Ca içeren minerallerin de bir kısmı çözülmüştür. Liç atığı ikinci aşamada pH değeri 1,8-2,5 olan bir çözelti ile tekrar liç edilmiştir. İkinci aşamada nadir toprak elementler ve, Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 oksitlerin geri kalanı ve Ca içeren minerallerin de bir kısmı çözülmüştür. Elde edilen çözeltiden nadir toprak elementler çözenli özütleme (solvent ekstraksiyon) yöntemi ile ayrılmıştır. Organik çözücü olarak DEHPA, EHEHPA, CYANEX 272 ve CYANEX 301 kullanılmıştır. Liç çözeltisinin pH değeri 1,5-2'e ayarlanmıştır ve ardından 0,05-0,01 mol/l organik çözücü içeren çözelti ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada atom ağırlıkları 65-71 arasında olan elementler, Y ve, Gd, Nd ve Ca'un bir kısmı organik çözeltiye alınmıştır (yüklenmiştir). Organik ve liç çözeltileri ayrıldıktan sonra, tekrar liç çözeltisinin pH değeri 2-2,5'a yükseltilmiştir. Bu çözeltiden, 0,1-0,2 mol/l organik çözücü içeren bir çözelti kullanarak, atomik ağırlığı 57-63 olan elementler, Al ve Ca alınmıştır. Nadir elementlerden arınan çözeltinin pH değeri 2,4-3,2'ye ayarlanarak SiO_2 ve ardından 3,2-4'e ayarlanarak Al_2O_3 çöktürülmüştür. Patentte sunulan örnek uygulamaların sonuçlarına göre, liç aşamasında Y %80 oranında çözülmüştür. İtiryum ile birlikte kayda değer miktarlarda Na, Al, Ca, Si ve Fe de çözülmüştür. Diğer nadir toprak elementlerin liç oranları hakkında bilgi verilmemiştir. Fakat en yüksek liç oranı (%80) itiryuma ait olduğundan diğer elementlerin daha düşük oranlarda liç edildikleri anlaşılabılır. Çözenli özütleme aşamasında ise, Y %98, La ve Ce %45-50 verim (sırasıyla en yüksek ve en düşük verim) ile geri kazanılmışlardır. Sadece skandiyumu kazanmak için yapılan bir araştırmada [62], kırmızı çamur HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 asitleri ile liç edilmiştir. Skandiyum için en yüksek liç oranı (%47) H_2SO_4 kullanıldığında elde edilmiştir. Liç çözeltisinden Sc'u ayırmak için çeşitli organik çözücüler kullanılmıştır ancak en iyi sonuç (%99,5 verim) D2EHPA kullanıldığında elde edilmiştir. Organik çözelti seyreltilmiş sülfürik asit ile demir gibi safsızlıklardan arıdıktan sonra 2M NaOH ile $\text{Sc}(\text{OH})_3$ çöktürülerek elde edilmiştir.

Nadir toprak elementleri geri kazanmak için hidrometalürji yöntemi kullanıldığında, demir, alüminyum ve titanyum gibi yüksek oranda bulunan elementlerin de çözülmesi kaçınılmaz bir durumdur. Bu durum özellikle arıtma aşamasında sorun teşkil etmektedir. Bu elementlerin çözülmesini önlemek için bir araştırmada [63] kırmızı çamur ilk fosfatlayıcı kavurma işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra su ile liç edilmiştir. Fosfatlama işlemi için kırmızı çamura su (%40) ve sülfürik asit (1:1) eklenmiş, elde edilen harç bir gün 120°C'de kurutulmuş ve ardından 700°C'da kavurulmuştur. Daha sonra, kavurulmuş ürün distile suda liç edilmiştir. Sonuçlara göre 7 gün suda liç edildikten sonra skandiyumun %60'ı ve diğer nadir toprak elementlerin %80'ini liç edilmiştir. Aynı anda demir ve titanyum <%1 ve alüminyum <%20 oranda liç edilmiştir. Ayrıca, sodyum tamamen ve kalsiyum sıvının doyma sınırına ulaşana kadar çözülmüştür. Demirin çözülmesini engellemek amacıyla Panagiotis DAVRIS ve arkadaşları [64] liç için iyonik çözeltiler (EmimHSO_4 ve HbetTf2N) kullanmışlardır. İyonik çözeltilerin kullanılması

demirin çözülmesini (%2-5) sınırlamıştır ancak nadir toprak elementleri için de verim (%20-50) yüksek olmamıştır.

4. SEYDİŞEHİR KIRMIZI ÇAMURU ÜZERİNDE YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika Konya'da bulunan Eti Alüminyum A. Ş. tesisleridir. Bu tesiste her 2,12 ton boksitten 1 ton alümina üretilir ve 0,996 ton kırmızı çamur atılır. Kırmızı çamur bir baraja pompalanarak stoklanır. Fabrikadan elde edilen bilgilere göre, 1974 yılından günümüze kadar toplam atılan kırmızı çamur miktarı (kuru baz) 7,200,000 tonu aşmaktadır. Barajın orijinal kapasitesi 9.000.000 m³'tür. Fakat barajda çamur halinde stoklandığından, barajın sıvı fazı da dikkate alındığında baraj doluluğu %90'ın üzerindedir. Baraj kapasitesinin %90 oranda dolu olması durumun ciddiyetini ve yakın gelecekte karşılaşılabilecek sorunları net bir şekilde ortaya koymaktadır. Seydişehir kırmızı çamurunu değerlendirmeye yönelik yapılan araştırmalar aşağıda gruplandırılmıştır.

4.1. Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu

Seydişehir kırmızı çamurunun karakterizasyonu üzerine yapılan bir araştırmada [65], İrlanda ve Türk kırmızı çamurlarının kimyasal analiz, mineraloji ve termal davranışları karşılaştırılmıştır. İki çamurun morfolojileri hariç, diğer özelliklerinin büyük farklılık gösterdiği belirtilmiştir. İki çamurun alümina içerikleri benzer olsa da, İrlanda kırmızı çamurunun daha düşük oranlarda demir, silisyum ve sodyum oksitleri ve daha yüksek oranlarda titanyum ve kalsiyum oksitleri içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, iki çamur örneğinin değişik mineralojiye sahip olduğu ve değişik termal davranış sergilediği rapor edilmiştir.

Sedat ARSLAN ve arkadaşların yaptığı araştırmada [66] Seydişehir kırmızı çamuru XRF, XRD, TG/DTA, IR, SEM/EDX, BET ve PSD analizlerine tabi tutularak fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir ve kayda değer oranlarda demir, alüminyum, titanyum ve skandiyum içerdiği bildirilmiştir. Araştırmanın asıl amacı, kırmızı çamurdan suyu daha etkin bir şekilde uzaklaştırarak, mevcut barajın ömrünü arttırmak olmuştur. Bu araştırmada, filtreleme yöntemi sonucu kırmızı çamurun su oranı %70'den %30'a indirilmiştir. Kuru depolama işlemi dünyada farklı tesislerde uygulanmaktadır. Kırmızı çamurun susuzlaştırılması barajın ömrünü arttırmak ve alkali metaller içeren suyu işletmeye geri dönüştürmek gibi avantajlar sağlamaktadır.

4.2. İnşaat Malzemesi Üretiminde Kullanımı

İnşaat malzemesi üretimi üzerine yapılan bir araştırmada [67] serpantin ve tuğla hammaddesine kırmızı çamur katılarak (%50-%50) yüksek dayanımlı ve kaliteli yapı malzemeleri üretilmiştir. Kırmızı çamur kiremit üretiminde de kullanılmıştır. Bir araştırmanın [68] sonuçlarına göre kırmızı çamurun %6 oranında eklenmesi kiremit'in su emme kabiliyetini ve pişirme esnasında küçülme oranını azaltmış

ve aynı anda basma mukavemetini arttırmıştır. Kırmızı çamurun değerlendirilmesine yönelik diğer bir öneri ise [69], çamurun beton ürünlerinde renklendirici katkı olarak kullanımıdır. Söz konusu araştırmada kırmızı çamur bordür, parke taşı ve şehir mobilyası üretiminde kullanılmış ve Çevreye Uyumluluk Testleri yapılmıştır. Bu testlerde arsenik, kurşun, florür, sülfat, nikel, cıva vs. içeren bileşenlerin miktarı analiz edilerek üretilen ürünlerin standartlara uygun oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca ürünlerin kırmızı renk özelliklerini, kış ve yaz koşullarından fazla etkilenmeyerek, daha uzun süre korudukları belirlenmiştir. Aynı yazarlar diğer bir makalede [70] kırmızı çamurun renklendirici olarak şehir mobilyaları üretiminde kullanılabilirliğini ve %4 civarında eklendiğinde en uygun ve kalıcı renk özelliğini gösterdiğini bildirmişlerdir. Kırmızı çamur, renklendirici olarak, yer ve duvar karosu sırlarında da kullanılmıştır [71]. Araştırma kapsamında atık kırmızı çamurun geleneksel seramik ürün sırlarının renklendirilmesinde rahatlıkla kullanılabileceği görülmüştür.

4.3. Değerli Metallerin Geri Kazanımı

Seydişehir kırmızı çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için de araştırmalar yapılmıştır. Bir çalışmada [72], Donnan Diyaliz (DD) metodu ile kırmızı çamurdan Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonları çözülmüştür. Ancak yüksek verim elde edilememiştir (Fe, Ti ve Al için sırasıyla %38, %29 ve %25). Donnan diyaliz metodu ayrı bir çalışmada da araştırılmıştır [43, 73]. Söz konusu araştırmada Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlarına ilaveten Na(I) da geri kazanılmaya çalışılmıştır ancak yine yüksek verimler elde edilememiştir. En yüksek verim %30 civarında ve Na(I)'a ait olduğu bildirilmiştir. Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlar için ise bu değer %15 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Nihat TINKILIÇ ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [74] kurutulmuş kırmızı çamur üzerine sülfürik asit ilave edilerek demir çözülmüştür. Bu çözeltiye demir talaşı eklenerek çözeltide bulunan Fe^{3+} iyonlar Fe^{2+} 'a indirgenmiştir ve ardından çözelti soğutulurak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallerinin oluşması sağlanmıştır. Sülfürik asit diğer bir araştırmada [75] da TiO_2 liç etmek için kullanılmış ve sonuçlara modelleme yapılmıştır. Sıcaklık $90^\circ C$, asit konsantrasyonu 4N, katı/sıvı oranı $0,04 \text{ mgL}^{-1}$ ve karıştırma süresinin 4 saat olduğu deneyde TiO_2 'nin %96'sı çözülmüştür. Liç sonuçları %92,5 güven düzeyi ile modellenmiştir.

A. Atasoy yaptığı bir çalışmada alüminotermik metotla demir alaşımı üretmiştir [76]. Anılan çalışmada kırmızı çamur alüminyum ve kömür ile karıştırıldıktan sonra karbon monoksit gazı altında $1000^\circ C$ 'a ısıtılmıştır. Demir ve silisyum oksitleri indirgenerek küçük taneler şeklinde Fe-Si-C alaşımı elde edilmiştir. Bu alaşım manyetik ayrıştırıcı ile gang malzmeden ayrılmıştır.

Erol ERÇAĞ ve arkadaşları pirometalürji ve hidrometalürji yöntemlerinden birlikte faydalanarak değerli elementler geri kazanmaya çalışmışlardır [77]. Bu araştırmada ilk olarak

kırmızı çamur ergitilerek demir elde edilmiştir. Ardından geriye kalan cüruf sülfürik asitte çözülerek TiO_2 ve Al_2O_3 geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elde edilen pik demir %95,7 Fe, %2,11 C, %1,1 Ti ve az miktarlarda diğer elementler içerdiği bildirilmiştir. Geriye kalan cüruf ise %0,28 Fe ve %1,25 Ti içermiştir. Cüruf asitte çözüldükten sonra çözenli özütleme yöntemi ile Ti ve Al asitten ayrılmıştır. Organik çözücü Fe ve diğer safsızlıklardan arıtdıktan sonra %10 Na_2CO_3 ile sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra $Ti(OH)_4$ %85 verim ile elde edilmiştir. Alüminyumun da, %85 verim ile, $Al_2(SO_4)_3$ olarak elde edilebileceği belirtilmiştir. Nadir elementler hakkında sadece çözeltide çok az miktarlarda bulunduğu ifade edilerek, Seydişehir kırmızı çamurunun nadir elementlerin geri kazanımı için uygun olmadığı bildirilmiştir.

4.4. Diğer Kullanımlar

Seydişehir kırmızı çamuru üzerine yapılan diğer araştırmalar ise genellikle su arıtma üzerine yoğunlaşmıştır. Atık sudan fosforu arıtmak için yapılan bir araştırmada [78] HCl çözeltileri ile aktiflendirilmiş ve kurutulmuş kırmızı çamur kullanılmıştır. Uygun aktifleştirme ve pH şartları altında fosforun %85 oranında elimine edildiği gözlemlenmiştir. Çok benzer bir yöntem florürü arıtmak için de kullanılmış ve florürün %82 oranında arıtıldığı bildirilmiştir [79]. Diğer bir araştırmada, özel bakteriler ile aktiflendirilmiş kırmızı çamur, endüstriyel atıklarla kirlenen dere suyundan kadmiyumu arıtmak için kullanılmıştır [80]. Bu araştırmada verimden bahsedilmese de kırmızı çamurun kadmiyum arıtmaya için büyük potansiyele sahip olduğu ifade edilmiştir. Kırmızı çamur arsenik arıtmaya için de kullanılmıştır [81]. Ancak, bu kez kırmızı çamurun kendisi değil, kırmızı çamurdan üretilen Fe_3O_4 tozu ile gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamurun tamamı mikrodalga parçalama yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Çözeltiye NaOH ekleyerek demir çöktürülmüştür. Çöktürülen demir HCl ile çözüldükten sonra, $FeCl_2 \cdot H_2O$ eklenerek Fe^{3+} Fe^{2+} 'a indirgenmiştir. Çözelti $80^\circ C$ ve N_2 gazı altında 1 saat karıştırıldıktan sonra $NH_3 \cdot H_2O$ eklenmiş ve tekrar 1 saat karıştırılmıştır. Çözelti soğutulduktan sonra, Fe_3O_4 taneleri dibe çökmüştür. Elde edilen Fe_3O_4 sudan arseniği arıtmak için kullanılmıştır. Seydişehir çamurunun kullanımı için değişik bir öneri ise, kırmızı çamurun kil astarı üretiminde kullanılabilirliğidir [82]. Astarların hammaddesini oluşturan kil ve çimento karışımına %20 kırmızı çamur eklendiğinde basma mukavemetinin büyük oranda arttığı, hidrolik iletkenliğin ve kabarmanın azaldığı gözlemlenmiştir.

5. DEĞERLENDİRİLME

Metalürjik bir atık olan kırmızı çamuru değerlendirmeye yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır. Önerilen kullanımlar metalürjik ve metalürjik olmayan iki genel gruba ayrılabilir.

Metalürjik olmayan sınıflandırmaya bakıldığında, inşaat malzemesi, cam ve seramik malzemesi, su arıtma, renklendirici ve katalizör gibi kullanımlar önerilmiştir. Fakat

söz konusu kullanımlar, ekonomik olarak büyük kazanç sağlamadıkları için veya üretilen ürüne piyasada milyonlarca ton kırmızı çamuru tüketecek kadar talep olmadığı için ticari şirketler ve yatırımcılar tarafından ilgi görmemektedir. Metalürjik kullanımlar ise kırmızı çamur içerisinde bulunan ve büyük bir ekonomik potansiyele sahip olan değerli elementlerin geri kazanımı olmuştur. Ancak, kırmızı çamurdan değerli elementlerin geri kazanımına yönelik yapılan çok sayıda araştırmaya karşın, günümüzde ticari ölçekte tanınan ve uygulanan bir metot ortaya çıkmamıştır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, sadece bir veya birkaç elementin geri kazanımına yönelik oldukları anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, kırmızı çamurun tüm ekonomik potansiyeli kullanılmamış olup önerilen metodun sonunda bir veya birden fazla yeni atık ve ilgili sorunlarla karşı karşıya kalınmıştır.

Yukarıda bahsi geçen iki genel kullanım alanlarını karşılaştırdığımızda, metalürjik kullanımlar (değerli elementlerin geri kazanımı) daha büyük bir ekonomik kazanç potansiyeli taşımaktadır. Fakat metalürjik değerlendirmede de, başarılı sonuçların elde edilmesi ve endüstriyel boyuta taşınması, ancak tüm değerli elementlerin geri kazanımı ve atığın sıfıra indirilmesi veya olabildiğince azaltılmasıyla mümkün olacaktır.

KAYNAKÇA

- [1] W. Liu, J. Yang and B. Xiao, "Review on treatment and utilization of bauxite residues in China," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 93, no. 3-4, pp. 220-231, 2009.
- [2] R. K. Paramguru, P. C. Rath and V. N. Misra, "Trends in red mud utilization - a review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, vol. 26, pp. 1-29, 2005.
- [3] S. Samal, A. K. Ray and A. Bandopadhyay, "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 118, pp. 43-55, 2013.
- [4] W. Mayes and I. Burke, "Risks, remediation and recovery: lessons for bauxite residue management from Ajka," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [5] R. A. Galarraga, R. R. Carneiro, R. E. Keane and G. Nguyen, "CVG-bauxilum red mud neutralization," in *TMS Annual Meeting & Exhibition: Light Metals*, Seattle, Washington, 2002.
- [6] S. O. Brawn and D. B. Kirkpatrick, "Red mud product development," in *Light Metals*, San Diego, California, 1999.
- [7] J. Wong and G. Ho, "Use Of Waste Gypsum In The Revegetation On Red Mud Deposits: A Greenhouse Study," *Waste Management & Research*, vol. 11, no. 3, pp. 249-256, 1993.
- [8] X. Xenidis, A. D. Harokopou, E. Mylona and G. Brofas, "Modifying alumina red mud to support a revegetation cover," *JOM*, vol. 57, no. 2, pp. 42-46, 2005.
- [9] J. W. Wong and G. Ho, "Sewage sludge as organic ameliorant for revegetation of fine bauxite refining residue," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 11, no. 1-4, pp. 297-309, 1994.
- [10] R. Courtney, "Neutralisation, revegetation and beyond: an overview of a decade of bauxite residue research," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [11] D. Higgins, R. Courtney, T. Curtin and L. Clune, "Use of constructed wetlands for treating BRDA leachate and run-off," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [12] G. Dobra, L. Filipescu, N. Anghelovici, V. Alistarh and S. Iliev, "Bauxite residue safety disposal and friendly environmental processing permanent care at Vimetco Alum Sa Tulcea," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [13] V. K. Gupta, M. Gupta and S. Sharma, "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud, an aluminium industry waste," *Wat. Res.*, vol. 35, no. 5, pp. 1125-1134, 2001.
- [14] W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph and F. Haghseresht, "Phosphate removal from wastewater using red mud," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, pp. 35-42, 2008.
- [15] S. Wang, H. Ang and M. Tade, "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes," *Chemosphere*, vol. 720, pp. 1621-1635, 2008.
- [16] S. Sushil and V. S. Batra, "Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, pp. 64-77, 2008.
- [17] J. Pera, R. Boumaza and J. Ambroise, "Development of a pozzolanic pigment from red mud," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 10, pp. 1513-1522, 1997.
- [18] M. P. Kolesnikova, S. S. Saigofarov, E. A. Nikonenko, I. I. Kalinichenko, T. P. Kochneva and N. A. Surkova, "The use of the red mud for brick coloring," *Glass and Ceramics*, vol. 55, no. 3-4, pp. 70-71, 1998.
- [19] S. Kumar, R. Kumar and A. Bandopadhyay, "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 48, pp. 301-314, 2006.
- [20] I. Vangelatos, G. Angelopoulos and D. Boufounos, "Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 473-478, 2008.
- [21] P. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou and P. Oustadakis, "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker," *Journal of Hazardous Material*, vol. B116, pp. 103-110, 2004.
- [22] M. Singh, S. Upadhyay and P. Prasad, "Preparation of special cements from red mud," *Waste Management*, vol. 16, no. 8, pp. 665-670, 1996.
- [23] Z. Liang, "The research on black glass decorative materials made from red mud," *Environ. Protect. Chem. Ind.*, vol. 18, pp. 50-51, 1998.
- [24] J. Yang, D. Zhang, J. Hou, B. He and B. Xiao, "Preparation of glass-ceramics from red mud in the

aluminium industries," *Ceramics International*, vol. 34, no. 1, pp. 125-130, 2008.

[25] V. M. Sglavo, S. Maurina, A. Conci, A. Salviati, G. Carturan and G. Cocco, "Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 3, pp. 245-252, 2000.

[26] S. Pilurzu, L. Cucca, G. Tore and F. Ullu, "New research proposals for utilization and disposal of bauxite red mud from Bayer process," in *Global symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, 1999.

[27] S. S. Amritphale and M. Patel, "Utilization of red mud, fly ash for manufacturing bricks with pyrophyllite," *Silicate Industries*, vol. 52, no. 3-4, pp. 31-35, 1987.

[28] M. Kara and F. Emrullahoglu, "BCR - From Byproduct To Brick: Using Red Mud Waste as a Construction Material," *Ceramic Industry*, vol. 7, pp. 13-19, 2000.

[29] M. Bhaskar, S. Akhtar and G. Batham, "Development of the Bricks from Red Mud by industrial waste (red mud)," *International Journal of Emerging Science and Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 7-12, 2014.

[30] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján and T. Kovács, "Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, no. 3, pp. 541-545, 2008.

[31] Y. Liu and R. Naidu, "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals," *Waste Management*, vol. 34, no. 12, pp. 2662-2673, 2014.

[32] L. Piga, F. Pochetti and L. Stoppa, "Recovering metals from red mud generated during alumina production," *JOM*, vol. 45, no. 11, pp. 54-59, 1993.

[33] Z. Liu and H. Li, "Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review," *Hydrometallurgy*, vol. 155, pp. 29-43, 2015.

[34] "EREAN (European Rare Earth (Magnet) Recycling Network)," 1 09 2013. [Online]. Available: <http://erean.eu/project.php>. [Accessed 25 10 2018].

[35] "Conference on European Rare Earth Resources," 28-30 5 2017. [Online]. Available: <http://eres2017.eresconference.eu/>. [Accessed 25 10 2018].

[36] "15th International Rare Earths Conference," 7-9 11 2018. [Online]. Available: <https://metalevents.com/events/15th-international-rare-earths-conference>. [Accessed 25 10 2018].

[37] "Argus Americas Rare Earths Summit," 12-14 6 2017. [Online]. Available: <http://view.argusmedia.com/Rare-Earths-Download-Brochure-2017.html>. [Accessed 25 10 2018].

[38] E. Dedy, E. Mouchos, K. Goodenough, B. Williamson and F. Wall, "Rare earth elements in Karst-bauxites a novel untapped european resource?," in *ERES2014: 1 European Rare Earth Resources Conference*, Milos, 2014.

[39] X.-b. Li, W. Xiao, W. Liu, G.-h. Liu, Z.-h. Peng, T.-g. Qi and Q.-s. Zhou, "Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 1342-1347, 2009.

[40] G. Li, M. Liu, M. Rao, T. Jiang, J. Zhuang and Y. Zhang, "Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 280, pp. 774-780, 2014.

[41] K.-h. Lim and B.-h. Shon, "Metal Components (Fe, Al, and Ti) Recovery from Red Mud by Sulfuric Acid Leaching Assisted with Ultrasonic Waves," *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 25-32, 2015.

[42] R. Kumar, J. Srivastava and Premchand, "Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications," *Environmental and Waste Management*, pp. 108-119, 1998.

[43] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek and S. Gezgin, "Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 223, pp. 95-101, 2003.

[44] R. Zhang, S. Zheng, S. Ma and Y. Zhang, "Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, pp. 827-835, 2011.

[45] Abhilash, S. Sinha, M. K. Sinha and B. D. Pandey, "Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 127, pp. 70-73, 2014.

[46] C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. V. Gerven, "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)," *Minerals Engineering*, vol. 76, no. May, pp. 20-27, 2015.

[47] L. V. Tsakanika, M. T. Ochsenkühn-Petropoulou and L. N. Mendrinou, "Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 379, no. 5-6, pp. 796-802, 2004.

[48] M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, K. Ochsenkühn and G. Parissakis, "Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching," *Analytica Chimica Acta*, vol. 319, no. 1-2, pp. 249-254, 1996.

[49] G. D. Fulford, G. Lever and T. Sato, "Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud". US Patent 5,030,424, 9 Jul. 1991.

[50] "Bauxite Residue Valorisation and Best Practices," Leuven, 5-7 10 2015. [Online]. Available: <http://conference2015.redmud.org/>. [Accessed 26 10 2018].

[51] B. Mishra and S. Gostu, "Opportunities for high volume commercial products conversion from bauxite residue," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.

[52] F. Kaussen and B. Friendrich, "Soda sintering process for the mobilisation of aluminium and gallium in red mud," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.

[53] M. Samouhos, M. Taxiarchou, P. E. Tsakiridis and K. Potiriadis, "Greek red mud residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process," *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 254-255, pp. 193-205, 2013.

- [54] D.-q. Zhu, T.-j. Chun, J. Pan and Z. He, "Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt," *Journal of iron and steel research international*, vol. 19, no. 8, pp. 1-5, 2012.
- [55] W. Liu, J. Yang and B. Xiao, "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 474-478, 2009.
- [56] Y.-h. Guo, J.-j. Gao, H.-j. Xu, K. Zhao and X.-f. Shi, "Nuggets Production by Direct Reduction of High Iron Red Mud," *Journal of iron and steel research international*, vol. 20, no. 5, pp. 24-27, 2013.
- [57] F. Kaussen, I. A. Sofras and B. Friendrich, "Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [58] A. Pyasi, "Value added metal extraction from red mud," *National Institute of Technology Rourkela*, Thesis for the degree of Master of Technology, May 2014.
- [59] R. Abdulvaliev, E. Tastanov, S. Gladishev, K. Beisembekova and N. Akhmediyeva, "Wasteless processing of red mud by hydrogarnet technology," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [60] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P. Tsakiridis and C. Markopoulos, "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, pp. 579-586, 2008.
- [61] R. Lu, Y. Zhang, F. Zhou and X. Wang, "Research of Leaching Alumina and Iron Oxide from Bayer Red Mud," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 151, pp. 355-359, 2012.
- [62] W. Wang, Y. Pranolo and C. Y. Cheng, "Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA," *Separation and Purification Technology*, vol. 108, pp. 96-102, 2013.
- [63] C. R. Borra, J. Mermans, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven, "Selective leaching of rare earths from bauxite residue after sulphation roasting," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [64] P. Darvis, E. Balomenos, D. Panias and I. Paspaliaris, "The use of ionic liquids for rare earth element extraction from bauxite residue," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [65] A. Atasoy, "The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 90, no. 1, pp. 153-158, 2007.
- [66] S. Arslan, H. Ucbeyiay, B. Celikel, M. Baygul, S. Avcu and G. K. Demir, "ETI aluminium red mud characteristics and evaluation of dewatering performance," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [67] M. Kara, A. Ekerim and Ö. F. Emrullahoğlu, "Kil ilaveli kırmızı çamurun inşaat sanayisinde kullanılabilirliğinin araştırılması," in *Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı*, Ankara, 29-30 Kasım, 1995.
- [68] S. Pişkin, A. Kantürk Figen, E. Özkan and Ü. Özçay, "Effect of Red Mud Addition on Mechanical and Physical Properties of Roof Tile," *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, vol. 1, no. 5, pp. 732-736, 2013.
- [69] Y. Kılıç, E. Günay and M. Marşoğlu, "Atık kırmızı çamur kullanılarak üretilen renkli beton ürünlerin çevreye uyumluluk performansının incelenmesi," *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, vol. Sigma 31, pp. 409-419, 2013.
- [70] E. Günay, E. G. Arslan, Y. Kılıç, N. Yılmaz, M. Kara and M. Marşoğlu, "The Utilization of Waste Red Mud for Colouring of City Furnitures," *International Journal of Advances in Engineering Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 29-34, 2013.
- [71] B. Karasu, M. Çakı and E. Akgün, "Seydişehir alüminyum tesisi atığı kırmızı çamurdan üretilen pigmentlerin yer ve duvar karosu sırlarında değerlendirilmesi," in *The 2nd International Terra Cotta Symposium*, Eskişehir, Turkey, September 2002.
- [72] T. Sardohan Köseoğlu, E. Kır, S. Perçin Özkorucuklu, T. Atan, Ö. Şengül, G. Akşit and Z. Çakır, "Kompozit Membranlar Kullanılarak Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması," *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 16, no. 2, pp. 184-190, 2012.
- [73] Y. Çengelöğlu, E. Kir and M. Ersöz, "Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, pp. 342-346, 2001.
- [74] N. Tinkılıç and E. Erdem, "Kırmızı çamurdan demir(II) sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) üretimi," *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 2, no. 2, pp. 135-137, 1996.
- [75] E. Şayan and M. Bayramoğlu, "Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud," *Hydrometallurgy*, vol. 57, pp. 181-186, 2000.
- [76] A. Atasoy, "Reduction of Ferric Oxides In The Red Mud by The Aluminothermic Process," in *6th International Advanced Technologies Symposium*, Elazığ, Turkey, 16-18 May 2011.
- [77] E. Erçağ and R. Apak, "Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of Red Mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and Pig Iron," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 70, no. 3, pp. 241-246, 1997.
- [78] S. Dursun, D. Guclu and M. Bas, "Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Aluminium Factory in Turkey," *J. Int. Environmental Application & Science*, vol. 1, no. 3&4, pp. 98-106, 2006.
- [79] Y. Çengelöğlu, E. Kır and M. Ersöz, "Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud," *Separation and Purification Technology*, vol. 28, pp. 81-86, 2002.
- [80] E. Kalkan, H. Nadaroglu, N. Dikbaş, E. Taşgın and N. Çelebi, "Bacteria-modified red mud for adsorption of cadmium ions from aqueous solutions," *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 22, no. 2, pp. 417-429, 2013.
- [81] İ. Akın, G. Arslan, A. Tor, M. Ersoz and Y. Cengelöglu, "Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud,"

Journal of Hazardous Materials, Vols. 235-236, pp. 62-68, 2012.

[82] E. Kalkan, "Utilization of red mud as a stabilization

material for the preparation of clay liners," Engineering Geology, vol. 87, p. 220– 229, 2006.