

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**TORYUMUN CEVHERDEN AMONYUM OKSALAT
İLE ÇÖZELTİYE ALINMASI KOŞULLARININ
İNCELENMESİ**

Bekir ÖZKAN

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 09.08.2017

Bornova-İZMİR

2017

Bekir ÖZKAN tarafından .Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Toryumun Cevherden Amonyum Oksalat ile Çözeltiye Alınması Koşullarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 09.08.2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Hüseyin TEL

.....
.....

Raportör Üye : Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

.....
.....

Üye : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

.....
.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Toryumun Cevherden Amonyum Oksalat ile Çözeltiye Alınması Koşullarının İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

09 / 08 / 2017

İmzası



Adı-Soyadı

Belir ÖZKAN

ÖZET
TORYUMUN CEVHERDEN AMONYUM OKSALAT İLE
ÇÖZELTİYE ALINMASI KOŞULLARININ İNCELENMESİ

ÖZKAN, Bekir

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Ağustos 2017, 56 sayfa

Dünyanın en önemli toryum depozitlerinden biri Ülkemiz Eskişehir-Beylikahır yöresinde bulunmaktadır. Toryum ve nadir toprak elementleri cevheri kompleks bir cevher olup, barit, kalsit ve florit içeren bastnazit mineralidir. Cevher ortalama % 0.21 tenörlü.380000 ton ThO₂ ve ortalama % 2.78 tenörlü 4.5 milyon ton nadir toprak elementleri içermektedir. Bugüne kadar yapılan çeşitli çalışmalarda toryumun ekonomik olarak çözeltilmesi mümkün olamamıştır. Çalışmada toryumun çözeltilmesinde klasik çözündürme yöntemleri dışında amonyum oksalat ile çözündürme yöntemi kullanılmıştır. Cevherden amonyum oksalat ile çözündürme koşulları; pH'ı amonyum hidroksit ile 3.5'e ayarlanmış 1M oksalik asit, 100 °C sıcaklık, 1/20 katı sıvı oranı ve 1 saat süre olarak optimize edilmiş ve toryum selektif bir şekilde % 98±2 verimle çözeltilmiştir. ..

Anahtar sözcükler: Cevher, Liç, Toryum, Nadir Toprak Elementleri, amonyum oksalat



ABSTRACT
INVESTIGATION OF THE THORIUM LEACHING CONDITIONS
FROM ORE WITH AMMONIUM OXALATE

ÖZKAN, Bekir

Msc Thesis Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin TEL

August 2017, 56 page

One of the most important deposits of thorium on the world is situated in the Eskişehir-Beylikahır region of Turkey. The thorium and rare earths ore is a complex bastnaesite mineral including calcite, barite and fluorite. The ore contains 380000 tons of ThO₂ and 4,5 million tons of rare earth Elements. The different studies performed up to now weren't economically achieved to take thorium into the solution from ore. In this study, unlike the classical methods, dissolution of thorium was carried out with ammonium oxalate. Dissolution conditions of thorium from ore, were optimized such as; 1M oxalic acid concentration (pH adjusted to 3.5 with ammonium hydroxide), temperature as 100°C, solid/liquid ratio as 1/20 and leaching time as 1 hour and under this conditions thorium was taken selectively into the solution with a 98±2 % efficiency.

.Key Words: Ore, Leaching, Thorium, Rare Earth Elements, Ammonium oxalate

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını ve bilgilerini benden esirgemeyen Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim dalı başkanı ve aynı zamanda danışmanım olan Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e en içten dileklerle teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez çalışmamda en az danışmanım kadar bana yardımcı olan ve bana yol gösteren Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ'a sevgilerimi sunar ve kendisine teşekkür ederim. Ayrıca, sunduğu imkanlar ve çalışma ortamı için Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Fatma Yurt ONARAN'a teşekkür ederim.

Tezimde, bilgi ve önerilerinden yararlandığım Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Günseli YAPRAK'a teşekkür ederim. Yüksek Lisans öğrenimim sırasında tanışma fırsatı bulduğum, üzerimde çok emeği olan Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Meral ERAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca bilgi birikimlerinden faydalandığım çok değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Şenol SERT'e, Sayın Doç. Dr. Süleyman İNAN'a ve Sayın Ar. Gör. Dr. Berkan ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim. Nükleer Bilimler Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başlamamda bana ışık tutan Sayın Ar. Gör. Dr. Emine NOSTAR ASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Yüksek Lisansım süresince çalışma arkadaşım olan Doktora Öğrencisi Selcan SENGÜL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı, 115M527 No'lu 1001 araştırma projesi kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Nükleer Enerji	3
2.1.1 Dünya’da nükleer Enerji	4
2.1.2 Türkiye’de nükleer enerji	6
2.1.3 Toryum ve nükleer enerji	6
2.2 Dünyadaki ve Ülkemizdeki Toryum Kaynakları	9
2.3 Nadir Toprak Elementleri	9
2.3.1 Dünyadaki ve Türkiye’deki nadir toprak elementi rezervleri	11
2.4 Cevher	15
2.4.1 Cevherde fiziksel ön zenginleştirme	16
2.4.2 Boyuta göre zenginleştirme	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.3 Ağırlık farkından yararlanarak zenginleştirme.....	17
2.4.4 Manyetik ayırma yöntemi kullanılarak zenginleştirme.....	18
2.4.6 Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme.....	18
2.4.7 Kimyasal yöntemler ile zenginleştirme.....	19
2.5 Liçing.....	19
2.5.1 Liç yöntemleri.....	19
2.5.2 Yerinde (insitu) liç.....	20
2.5.3 Yığın liçi.....	21
2.5.4 Süzülme liçi.....	22
2.5.5 Karıştırma (ajitasyon) liçi.....	23
2.6 Toryum Cevheri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar.....	23
2.6.1 Sahada yapılan çalışmaların kronolojisi.....	23
2.6.2 MTA metalurji birimi tarafından yapılan çalışmalar.....	24
3. MATERAL VE YÖNTEM.....	24
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	24
3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)Sayfa

3.2.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES).....	25
3.2.2 Mikrodalga çözündürme sistemi.....	28
3.2.3 X-Işını floresansı (x-ray fluorescence).....	30
3.2.4 Cevherin toryum ve uranyum içeriğinin gama spektroskopisi ile saptanması.....	38
3.3 Cevher Çalışmaları.....	39
3.3.1 Liç denemeleri.....	39
4.1 Tane Boyutundaki Zenginleşme.....	41
4.2 Tane Boyutunun Çözündürülmeye Etkisi.....	42
4.3 Sıcaklığın Çözündürmeye Etkisi.....	43
4.4 Çözücünün Etkisi.....	44
4.5 Temas Sürenin Çözünmeye Etkisi.....	44
4.6 Katı/Sıvı Oranının Verime Etkisi.....	45
4.7 Derişimin Etkisi.....	46

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Ülkelerin yıllık nükleer enerji üretimi	4
2.2 Torit mineralinin doğada bulunuşu.....	6
2.3 Toryumun uranyuma dönüşüm şeması	7
2.4 Periyodik Cetvel ve nadir toprak elementleri.....	10
2.5 NTE kullanım alanları.....	11
2.6 Molycorp NTE Madeni, Mountain Pass, California, USA	12
2.7 Dünyadaki NTE kaynaklarının haritası.....	14
2.8 Şekil 2.8 Türkiye NTE içeren bölgeler	15
2.9 İnstu liç şeması	21
2.10 Klasik bir süzülme liç şeması	22
2.11 Klasik bir karıştırma liç operasyon şeması	23
3.1 ICP-OES sistemi şeması.....	27
3.2 Cevherin elemental XRF analizi sonuçları.....	32
3.3 Cevherin oksitli içeriğinin XRF analizi sonuçları	34
3.4 125µm'lik fraksiyonun XRF analizi sonuçları.....	36
3.5 125µm'lik fraksiyonun elemental XRF analiz sonuçları	38
4.1 Cevherdeki elementlerin fraksiyonlardaki dağılımları	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2 Tane boyutunun toryum çözünme verimine olan etkisi	42
4.3 Sıcaklığın toryum çözünme verimine etkisi	43
4.4 Farklı çözücülerin Cevherdeki toryum, uranyum ve NTE'leri çözme verimleri	44
4.5 Temas süresinin cevherdeki uranyum, toryum ve NTE çözünürlüklerine olan etkisi.....	45
4.6 Katı/sıvı oranının Toryum, uranyum ve NTE'lerin çözünürlüklerine olan etkisi.....	45
4.7 Çözücü derişiminin toryum çözünme verimine olan etkisi.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Ülkelerin yıllık nükleer enerji üretimi	5
2.2 Dünyadaki Toryum kaynakları ve bu kaynakların miktarı	9
2.3 Klasik bir cevher işleme prosesi akım şeması	16
2.4 Liç Metodları ile ilgili bilgiler	19
2.5 İnstu (yerinde) liç avantaj ve dez avantajları.....	20
2.6 Yağmurlama yöntemi ve Enjeksiyon yöntemi karşılaştırması.....	21
3.1 ICP-OES cihazında yapılan ölçümlerde kullanılan parametreler.....	28
3.2 Cevher ve tüm fraksiyondaki elementlerin derişimleri.....	30
3.3 Gama spektroskopisi ile Th ve U analizi sonuçları	39
3.4 Cevherdeki fraksiyonların yüzdeleri	39

1.GİRİŞ

Nükleer enerjiye geçiş aşamasında önemli adımlar atan ülkemizin nükleer yakıtını kendi kaynaklarından sağlaması yönünde de çalışmalar yapması kaçınılmazdır. Ülkemiz bilindiği gibi uranyum kaynakları açısından oldukça fakirdir (9129 ton uranyum) (<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Uranyum-ve-Toryum>), ancak toryum kaynakları açısından oldukça geniş rezervlere sahiptir.

Bilindiği gibi toryum fertil bir madde olduğundan fisil ^{233}U 'e dönüşebilmekte ve karışık oksit yakıtları olarak kullanılabilir. Dünyada toryum bazlı yakıt kullanımı konusunda birçok çalışma yürütülmektedir. Özellikle çok geniş toryum kaynaklarına sahip Hindistan, toryum bazlı yakıtlar üzerinde önemli bilgi birikimine sahiptir. Karışık oksit yakıtları üretmekte ve çeşitli reaktörlerinde önemli tasarım değişikliği yapmaksızın kullanmaktadır. Geniş miktarda toryum rezervine sahip olan ülkemizin de bu yönde çalışmalar yapması önemlidir.

Toryum nükleer yakıt olarak kullanılabilir bir malzemedir, bir nötron yakalayarak ^{233}U 'a dönüşür. Bu özelliği sayesinde nükleer reaktörlerde kullanılabilir. Nadir toprak elementlerinin ise nötron yakalama tesir kesitleri çok yüksektir bu tür materyaller zincir reaksiyonu olumsuz yönde etkiler. Bundan dolayı nükleer yakıtların içerisindeki kabul edilebilirlik seviyeleri oldukça düşüktür (Eral, 2011).

Nadir toprak elementleri (NTE), skandiyum (Sc) ile başlayıp lutesyum (Lu) ile sona ermektedir. Hafif ve ağır olarak iki gruba ayrılırlar. Geçtiğimiz 20 yıl içerisinde, nadir toprak elementleri içeren ekipmanların kullanımı ve bu ekipmanlara duyulan ihtiyaç hızlı bir şekilde artmıştır. Bunlar;

- Şarj edilebilir bataryalar
- Cep telefonları
- Katalizörler

- Miknatıslar
- Floresans ışıklandırmalar
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında

Nadir toprak elementleri ancak yüksek saflıkta kullanılmaktadırlar. Bundan dolayı öncelikle saflaştırılmaları gerekir. Toryumun ise nadir toprak elementlerinin yanında bulunması istenmez.

Dünyanın en önemli toryum depozitlerinden biri Ülkemiz Eskişehir-Beylikahır yöresinde bulunmaktadır. Bölge Sivrihisar ilçesinin 40 km kuzey-batısında yer almaktadır (Kayabalı, 1986). Toryum ve nadir toprak elementleri cevheri, barit, kalsit ve florit içeren bastnazit mineralidir (Demiröz, 1976). Cevher ortalama %0.21 tenörlü 380000 ton ThO_2 ve 4,5 milyon ton NTE içermektedir (Özgenç, 1993; Yüce, 1988).

Bugüne kadar yapılan çeşitli çalışmalarda toryumun ekonomik olarak çözeltiye alınması mümkün olmamıştır (İpekoğlu, 1983; Kopuz, 1992; Hiçsönmez, Ü., ve Eral, M., 2001; Altaş, Y., Eral, M., 1993; Tel, H., Eral, M., Altaş, Y., Aytaş, Ş., Akyıl, S., Aslani, A.A.M., Kütahyalı, C., Gürboğa, G., Kılınçarslan, A., Hiçsönmez, Ü., Sert, Ş.). Genellikle kullanılan sülfirik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit sarfiyatları kabul edilebilir limitlerin çok üzerinde olmuştur. Refrakter olan cevherden toryumu yüksek verimle ve ekonomik olarak çözeltiye alma işlemi başılamamıştır (İpekoğlu, 1983).

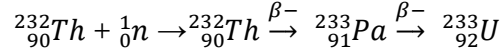
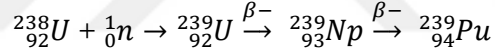
Toryumun, amonyum oksalat ile çözünebilir bir kompleks verdiği bilinmektedir. Çalışmanın amacı amonyum oksalat ile çözündürme koşullarının optimize edilmesi ve toryumun selektif bir şekilde doğrudan çözeltiye alınmasıdır (Lapidus ve Doyle, 2015). Bu sayede toryumun hem cevherden kazanımı hem de ileri bir proses gerektirmeden nadir toprak elementlerinden ayrılması sağlanacaktır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Nükleer Enerji

Ağır radyoaktif çekirdeklerin bir nötron yakalaması ile daha küçük çekirdeklere bölünmesi (filyon) veya hafif radyoaktif çekirdeklerin kaynaşarak daha ağır çekirdekleri oluşturması (füzyon) sonucu açığa çıkan enerji çok büyüktür. Bu enerji nükleer enerjidir. Nükleer reaktörlerde ise zincirleme filyon reaksiyonları sonucunda elde edilen enerji elektriğe dönüştürülür.

Nükleer yakıtlar, bölünebilir çekirdekli (filyil) atomlar içeren ve reaktörün kalbinde zincirleme tepkime ile enerji üretimine elverişli olan maddelerdir. Nükleer yakıt sözcüğünü filyon yapabilen malzeme olarak tanımlarsak başlıca üç malzeme ^{235}U , ^{239}Pu , ^{233}U bu tanıma girer. Bu malzemelerden sadece ^{235}U doğal, ^{239}Pu ve ^{233}U yapaydır ve yine bir reaktörde fertil (üretken çekirdekli) olan ^{238}U ve ^{232}Th 'den üretilir. (Benedict, 1981)



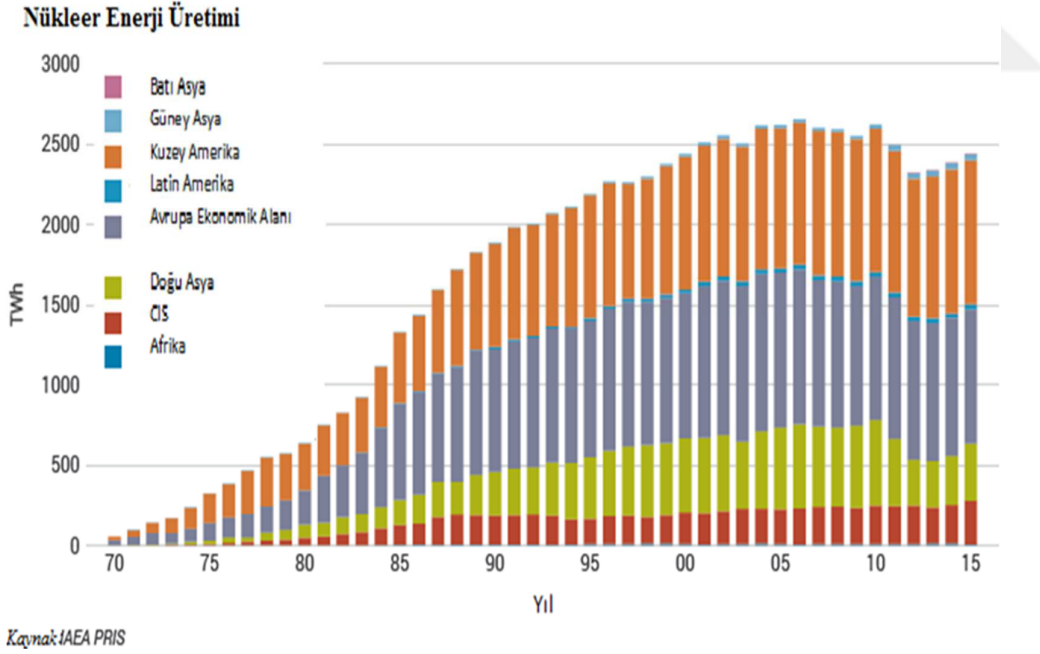
Doğal uranyumun % 99.274'ü ^{238}U , % 0.7205'i ^{235}U ve % 0.0056'sı ^{234}U 'dür. Filyon enerjisinden yararlanabilmenin temeli, her bir filyondan meydana gelen ortalama 2.42 nötronun en azından bir tanesinin başka bir çekirdeğin filyonunda kullanılabilmesinin sağlanmasıdır. Uranyumda zincirleme reaksiyonun sürdürülebilmesi için, uranyum çekirdeğinin filyonundan oluşan nötron sayısının kaybolan nötron sayısından daha fazla ya da hiç olmazsa ona eşit olması gerekir. Aksi halde, zincirleme tepkime olmaz. (Eral, 2011)

Nükleer Reaktör, içinde devamlı ve kontrollü zincirleme çekirdek filyon tepkimesinin olduğu yapılara denir. Bugünkü ticari nükleer reaktörler filyona dayalı enerji üretmekte olup filyon reaktörü olarak adlandırılmaktadır. İçinde devamlı ve kontrollü termonükleer reaksiyonun olduğu sistemler de araştırılmaktadır ki, buna da füzyon reaktörü denmektedir.

2.1.1 Dünya’da nükleer Enerji

Ocak 2017 itibariyle Dünya’da 447 tane nükleer güç reaktörü 31 ülke tarafından işletilmekte ve şekil 2.1’de 390,000 MWe elektrik enerjisi üretmekte olduğu görülmektedir. Toplam kapasiteleri bugünkü güç reaktörlerinin toplam kapasitesinin %16’sına sahip 60 reaktör inşa halindedir. Bu nükleer reaktörler karbondioksit üretmeksizin Dünya’nın enerji ihtiyacının yaklaşık %11’ini karşılamaktadır. 55 ülke toplamda 245 araştırma reaktörü kullanmakta ve bunun yanında 180 reaktör de toplamda 140 denizaltı ve gemiye güç vermektedir. 160 nükleer reaktörün inşaatı planlanmıştır. Planlaması yapılmış bu reaktörlerin toplam kapasitesi bugünkü reaktörlerin toplam kapasitesinin %50’sine sahip olacaktır.

<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (Erişim Tarihi: 9 Haziran 2017)



Şekil: 2.1 Bazı ülkelerin yıllık nükleer enerji üretimi

Dünya nükleer enerji üretimi <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (Erişim Tarihi :12 Haziran)

Çizelge: 2.1 Ülkelerdeki nükleer reaktör sayıları ve ürettikleri enerji miktarları.

Ülkeler	Nükleer Enerji Üretimi		Çalıştırılabilir Reaktör		İnşa Halindeki Reaktörler		Sipariş verilmiş veya planlanmış		Önerilmiş Reaktörler		Gerekli Uranyum miktarı
Arjantin	42923,00	42891,00	3,00	1627,00	1,00	27,00	2,00	1950,00	2,00	1300,00	218,00
Ermenistan	42768,00	31,4	1,00	376,00	0,00	0,00	1,00	1060,00	0,00	0,00	88,00
Bangladeş	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2400,00	0,00	0,00	0,00
Belarus	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2388,00	0,00	0,00	2,00	2400,00	0,00
Belçika	41,3	51,7	7,00	5943,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1015,00
Brezilya	42993,00	42980,00	2,00	1896,00	1,00	1405,00	0,00	0,00	4,00	4000,00	336,00
Bulgaristan	42962,00	35,0	2,00	1926,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1200,00	327,00
Kanada	97,4	42901,00	19,00	13,55	0,00	0,00	2,00	1500,00	0,00	0,00	1750,00
Şili	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,00	4400,00	0,00
Çin	210,5	42889,00	36,00	32,64	21,00	23,09	41,00	46,85	174,00	200,00	7757,00
Çek cum.	42938,00	42854,00	6,00	3904,00	0,00	0,00	2,00	2400,00	1,00	1200,00	570,00
Mısır	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2400,00	2,00	2400,00	0,00
Finlandiya	42816,00	33,7	4,00	2764,00	1,00	1720,00	1,00	1250,00	0,00	0,00	480,00
Fransa	384,0	72,3	58,00	63,13	1,00	1750,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9216,00
Almanya	80,1	42748,00	8,00	10,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1480,00
Macaristan	42781,00	51,3	4,00	1889,00	0,00	0,00	2,00	2400,00	0,00	0,00	356,00
Hindistan	35,0	42828,00	22,00	6219,00	5,00	3300,00	20,00	18,30	44,00	51,00	1091,00
Endonezya	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	30,00	4,00	4000,00	0,00
İran	42983,00	42737,00	1,00	915,00	0,00	0,00	4,00	2200,00	7,00	6300,00	178,00
İsrail	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1200,00	0,00
İtalya	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Japonya	42872,00	42768,00	42,00	39,95	2,00	2756,00	9,00	12,95	3,00	4145,00	2517,00
Ürdün	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2000,00	0,00	0,00	0,00
Kazakistan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	1800,00	0,00
Kuzey Kore	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	950,00	0,00
Güney Kore	154,2	42824,00	25,00	23,08	3,00	4200,00	8,00	11,60	0,00	0,00	4816,00
Litvanya	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2700,00	0,00
Malezya	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2000,00	282,00
Meksika	42804,00	42772,00	2,00	1600,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	3000,00	0,00
Hollanda	42950,00	42828,00	1,00	485,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	102,00
Pakistan	42740,00	42829,00	4,00	1040,00	3,00	2662,00	0,00	0,00	0,00	0,00	101,00
Polonya	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	6000,00	0,00	0,00	0,00
Romanya	42835,00	42752,00	2,00	1310,00	0,00	0,00	2,00	1440,00	0,00	0,00	179,00
Rusya	179,7	42752,00	35,00	26,87	7,00	5904,00	26,00	28,39	22,00	21,00	7767,00
Suudi Arabistan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,00	17,00	0,00
Slovakya	42929,00	54,1	4,00	1816,00	2,00	942,00	0,00	0,00	1,00	1200,00	367,00
Slovenya	42830,00	35,2	1,00	696,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1000,00	137,00
G. Afrika	42781,00	42892,00	2,00	1830,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,00	9600,00	312,00
İspanya	56,1	42846,00	7,00	7121,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1271,00
İsviçre	60,6	40,0	9,00	8849,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1471,00
Y. Zelanda	42814,00	34,3	5,00	3333,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	4000,00	521,00
Tayland	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	5000,00	0,00
Türkiye	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,00	4800,00	8,00	9500,00	0,00
Ukrayna	81,0	52,3	15,00	13,11	0,00	0,00	2,00	1900,00	11,00	12,00	1945,00
BAE	0,00	0,00	0,00	0,00	4,00	5600,00	0,00	0,00	10,00	14,40	1734,00
Birleşik Krallık	65,1	42845,00	15,00	8883,00	0,00	0,00	11,00	15,60	2,00	2300,00	865,00
ABD	805,3	42935,00	99,00	99,68	4,00	5000,00	16,00	5600,00	19,00	28,50	17,85
Vietnam	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,00	4800,00	6,00	7100,00	0,00
Dünya	2,49	c 11,5	447,00	392,08	59,00	63,440	170,00	177,82	372,00	426,60	67,87

Nükleer enerji kullanımı <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/world-nuclear-power-reactors-and-uranium-requireme.aspx> (Erişim Tarihi: 12 Haziran 2017)

Nükleer enerjiye bağlı olan 16 ülke toplam enerji ihtiyaçlarının en az %25'ini nükleer enerji ile sağlamaktadırlar (çizelge 2.1). Fransa enerjisinin yaklaşık %75'ini nükleer enerjiden sağlarken, Belçika, Çek Cumhuriyeti,

Finlandiya, Macaristan, Slovakya, İsveç, Yeni Zelanda, Slovenya ve Ukrayna enerjilerinin yaklaşık 1/3'ünü nükleer enerjiden sağlamaktadır. Güney Kore ve Bulgaristan normalde enerjilerinin %30'undan fazlasını nükleer enerjiden sağlarken ABD, Birleşik Krallık, İspanya, Romanya ve Rusya enerjilerinin %20'sini nükleer enerjiden elde etmektedir. Japonya ise ürettiği enerjinin %25'inden fazlasını nükleer enerji ile sağlamaktadır. Nükleer santral bulundurmeyen ülkelerden İtalya ve Danimarka da enerji ihtiyaçlarının neredeyse %10'unu nükleer enerjiden elde etmektedirler.

2.1.2 Türkiye'de nükleer enerji

Türkiye'nin nükleer enerji ile ilgili attığı adımlar 1950'li yıllarda başlamıştır. Ancak siyasi anlaşmazlıklar ve dış ilişkilerden ötürü 2010 yılına kadar nükleer santraller ile ilgili gelişmeler hep askıda kalmış ve hayata geçememiştir. Ancak 2010 yılında Rusya ile ortak kurulacak olan reaktörün anlaşması imzalanmış ve 2013 yılında da Japonya ile ortak kurulacak olan reaktörün anlaşması imzalanmıştır.

2.1.3 Toryum ve nükleer enerji

Aktinit serisinin ikinci sırasında yer alan toryum, birçok farklı mineralin içerisinde bulunur (şekil 2.2). Doğada serbest halde bulunmaz ve genellikle NTE'lerle beraber belirli bölgelerde yoğunlaşırlar.

Torit (Kristal)



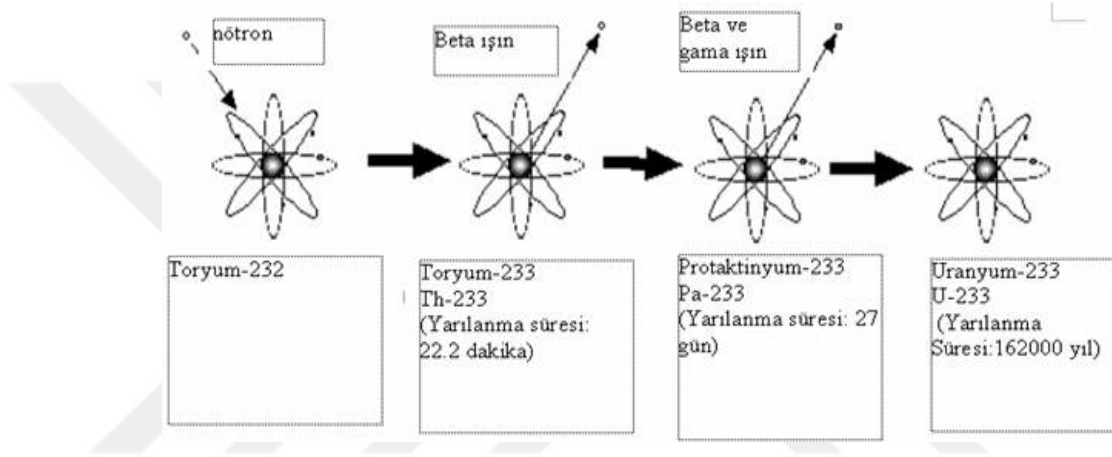
Torit



Şekil 2.2 Torit mineralinin doğada bulunuş şekilleri

Toryumun nükleer yakıt olarak kullanılabilmesi için yanında fisyon yapabilen bir elementin bulunması gerekir. Fertil bir izotop olan ^{232}Th 'un bir nötron yakalaması

sonucu fisyon reaksiyonu gerçekleştirebilen bir uranyum izotopu olan ^{233}U 'e dönüştürülmesi gerekir. ^{232}Th 'nin düşük enerjili nötronlarla reaksiyonu sonucunda ilk olarak düşük kararlılıkta olan ^{233}Th oluşmaktadır. ^{233}Th ise, 23 dakika içerisinde, bir negatif beta parçacığı fırlatarak ^{233}Pa 'e dönüşür. ^{233}Pa ise 27 gün içinde, yarılanma süresi 163.000 yıl civarında olan fisil ^{233}U 'e dönüşür. Böylece Şekil 2.3'de de olduğu gibi ^{232}Th , ^{235}U veya ^{239}Pu gibi fisyon yapabilen bir atoma dönüşür.



Şekil 2.3 Toryumun uranyuma dönüşüm şeması

Genelde uranyum fiyatlarının artması, toryumun uranyuma göre 3-4 kat daha fazla bulunması ve uranyumun tamamlayıcısı olarak nükleer gücün sürdürülebilirliğinin garantisi olması, toryum yakıt çevriminin geliştirilmesi yönünde karar verilmesi için geçerli bir düşüncedir. Uranyum ve toryum yakıt çevrimlerinin birlikte uygulanması ile, uzun vadede yakıt gereksinimi tolere edilebilir ve böylece kararlı fiyatlarla karşılanması sağlanabilir. Bu görüşler iki fertil materyal olan ^{238}U ve ^{232}Th 'nin relatif fiyatlarına dayanmaktadır ve iki eleştiriye konudur. İlk olarak karşılaştırmada fiyatlar sadece fertil maddeleri değil aynı zamanda geri çevrim proseslerini de kapsamalıdır. Toryum yakıtları henüz ticari olarak üretilip, tekrar işleme prosesi yapılmadığından, tekrar işleme ve fabrikasyon için fiyatlarda geniş bir güvensizlik vardır. Tekrar işleme maliyetleri her iki yakıt çevriminde de yaklaşık olarak aynı kabul edilmiştir. ^{233}U 'ün yeniden üretimi, ^{232}U ve diğer ürünlerin yüksek gama aktivitesi nedeni ile uzaktan kumandalı sistem gerekliliğinden dolayı, ^{235}U ve ^{239}Pu yakıtlara oranla daha pahalıdır. Buna rağmen, en karamsar geri döngü maliyet tahminlerinde bile

toryum yakıt çevrimi için tolere edilebilen ve zaman zaman önemli derecede düşük enerji üretim maliyetleri elde edilmiştir. (Acar, 2017)

Toryum - uranyum karışık yakıtlar, saf uranyumdan oluşan yakıtlara göre daha az plütonyum üretir çünkü yakıttaki uranyum yüzdesi daha düşüktür. Bunun yanında yüksek yanma verimiyle çalışır, bu da yakıtın reaktörde kalma süresinin daha yüksek değerlere ulaşmasını sağlar.

Toryumun yakıt olarak kullanılma denemeleri 1960'lı yılların ortalarında başlamış ancak güç reaktörlerinde kullanılması 1976 yılına kadar mümkün olmamıştır. Birçok ülkede araştırma/geliştirme çalışmaları yapılmış ve hala devam etmektedir. Geçmişte yapılmış çalışmalara örnek olarak 1983-1989 yılları arasında faaliyette olan GmbH reaktörü , 1976-1989 yılları arasında faaliyette olan Fort St Vrain reaktörü ve 1977-1982 yılları arasında faaliyette olan, Amerika'da bulunan Shippingport reaktörü gösterilebilir.

Yüksek miktarda toryum rezervine sahip olan ve bu kaynağı kullanmak isteyen ve nükleer reaktör teknolojisini geliştirmeyi amaçlayan Hindistan'ın izleyeceği yol şu şekildedir;

Basınçlı ağır su reaktörlerinde zenginleştirilmemiş uranyum kullanarak plütonyum üretmek. Basınçlı ağır sulu reaktörlerden açığa çıkan U-Pu yakıtlarının yanında toryum kullanarak ^{233}U üretmek. Son olarak da elde edilen ^{233}U kullanılarak enerji üretmek.

Günümüzdeki araştırma ve geliştirme çalışmaları HTGR, MSR, CANDU tip reaktörler, ileri ağır sulu reaktör (AHWR) ve hızlı üretken reaktörler (FBR) de içinde olmak üzere birçok çeşit ileri reaktör kavramına yönelik olarak sürdürülmekte. Kanada'daki "Candu Enerji" ve Çin Halk Cumhuriyeti'ndeki "Çin Ulusal Nükleer Firması" yeni tip CANDU reaktörleri için alternatif yakıt olarak toryum ile geri dönüşümlü uranyumun geliştirilmesini amaçlayan çalışmaları iş birliği yaparak 2008 yılından beri sürdürmektedir. (Acar, 2017)

2.2 Dünyadaki ve Ülkemizdeki Toryum Kaynakları

1960 yılı başlangıcında MTA tarafından tespit edilen anormal düzeydeki radyoaktivitenin nedeni üzerine toplantılar yapılmış ve Okçu-Karkın ve Kızılcaören köyleri arasındaki 15 km² 'lik alanda toryum ve NTE içeren bir cevher bulunduğu sonucuna varılmıştır. Sunulan raporlar sonucunda, cevherin NTE içeriği 4,5 milyon ton olup toryum içeriği ise 380 bin ton civarındadır.

Cevher birçok minerali bünyesinde barındırmaktadır. Bunlardan en önemlileri florit, bastnazit ve barittir.

Cevherde herhangi bir yöntem ile zenginleşme mümkün olmamıştır. Cevherin kompleks yapısı ve düşük tenörü yüksek miktarda asit harcanmasına sebep olmaktadır ve bu yüzden işletilmesi ekonomik değildir. Toryum tek başına kazanıldığında durum böyleyken, toryum ile NTE'lerin birlikte kazanılması durumunda cevherin işletilmesi ekonomikleşir.

Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi, ülkemizdeki toryum rezervi ekonomik olmadığından dolayı dünya toryum rezervleri hakkında verilen bilgiler arasında genelde yer almamaktadır. Ancak cevherin ekonomik olarak işletilmesi durumunda dünyanın ikinci büyük rezervi haline gelecektir.

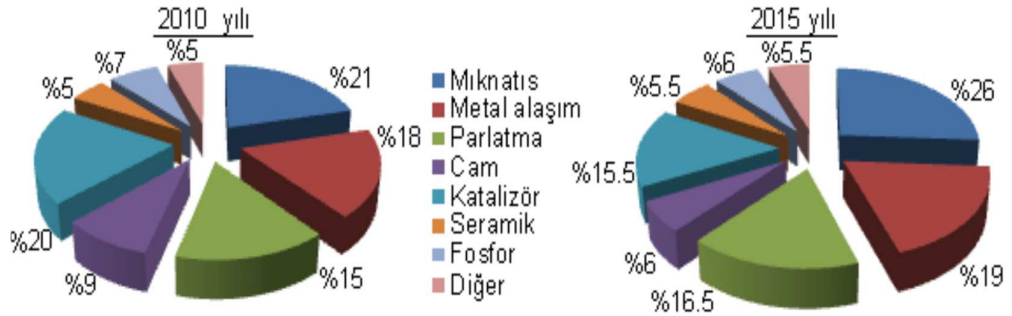
Çizelge 2.2 Dünyadaki toryum kaynakları ve bu kaynakların miktarı

Dünya Toryum Rezervi	
Ülke	Rezerv (ton)
Avustralya	300.000
Hindistan	290.000
Norveç	170.000
ABD	160.000
Kanada	100.000
Brezilya	16.000
Diğer Ülkeler	95.000
Toplam	1.200.000

2.3 Nadir Toprak Elementleri

Günümüzde mıknatıs üretimi, cam ve seramik sanayi, metalürji, lazer üretimi, katalizör, hibrid araçlar, rüzgâr türbinleri, güneş enerjisi panelleri, MR makineleri, bilgisayar, cep telefonu ile elektronik devrelere bakıldığında nadir toprak elementlerinin kullanıldığı görülmektedir (şekil 2.5). NTE'ler insan yaşantısı için

Atom numarası 39 olan itriyum ile atom numarası 21 olan skandiyum geçiş metalleri de lantanitlerle benzer kimyasal özellikler gösterdiklerinden nadir toprak elementleri olarak kabul görmüşlerdir. (Yılmaz, 2016)



Şekil 2.5 NTE kullanım alanları

2.3.1 Dünyadaki ve Türkiye'deki nadir toprak elementi rezervleri

NTE'leri doğada bileşik halde, özellikle oksitler halinde bulunmaktadır. NTE'ler "nadir toprak metalleri, NTM" ya da "nadir toprak oksitleri, NTO" olarak da tanımlanmaktadır. NTE'ler birçok benzer özelliklere sahip olup genellikle jeolojik olarak birlikte bulunmaktadır. NTE metalleri çoğu zaman "oksit" olarak pazarlanmaktadır. Dünyada NTE rezervleri 8 ülkede yoğunlaşmış (şekil 2.7) olup 140×10^6 ton civarındadır. Çin NTE rezervi bakımından 55×10^6 ton ile dünyada ilk sırada yer almaktadır.

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

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

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

ABD 4.000 ton/yıl ile dünya nadir toprak element üretiminin %3.5’ini gerçekleştirmektedir. 10.000 ton/yıl civarında tüketim ile, Çin ve Japonya’dan sonra 3.sırada yer almaktadır. ABD 13×10^6 ton rezerv ile nadir torak element dünya rezervinin %9’una sahiptir. Kaliforniya’da MolyCorp (şekil 2.6) tarafından işletilen The Mountain Pass madeni (Şekil 2.6)1960 yılından bu yana işletilmektedir. Bu maden 2002 yılında maliyet ve nadir toprak elementlerdeki fiyat düşüşleri nedeniyle kapatılmış, 2012 yılında tekrar işletilmeye alınmıştır. İşletmenin yıllık kapasitesi 15.000 ton/yıl NTE civarındadır.



Şekil 2.6 Molycorp NTE madeni, Mountain Pass, California, USA

Hindistan 2.900 ton/yıl üretimi dünya üretiminin %2.6’sına karşılık gelmektedir. Rezerv olarak da dünya rezervlerinin %2.3’üne, 3.1×10^6 ton NTE rezerve sahip olduğu tahmin edilmektedir.

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

Rusya’da nadir toprak mineralleri üretimi dünya üretiminin %2.1’ine karşılık gelen 2.400 ton/yıl’ dır. Yıllık tüketimi de yaklaşık 1.500 ton/yıl olup 2020 yılında 6.000 tona ulaşması beklenmektedir.

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

2013 yılında **Avustralya** nadir toprak element mineralleri üretimi 2.000 ton/yıl olup bu üretim dünya üretiminin yaklaşık %1.8'idir. Ülkenin nadir toprak element rezervleri dünya toplamının yaklaşık % 1.5'ine karşılık gelen 2.1×10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir.

2011 yılında Lynas Corporation Ltd (Lynas) şirketi Avustralya'da, Batı Avustralya Mount Weld bölgesinde dünyanın en zengin NTE rezervlerini bulduğunu açıklamıştır. Ancak Mount Weld bölgesinden üretilen madenin Malezya'da zenginleştirilmesi ve zenginleştirme sonrası atıkların bu ülkede kalması bölge halkının ve Malezya hükümetinin büyük tepkisini çekmiş, geçici izin verilmemiştir. Mount Weld madenin 1.1×10^6 ton rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Kuzey Avusturalya'da The Nolans Bore, güneyde Dubbo Zirconia madencilik projeleri üzerindeki çalışmalar sürdürülmektedir.

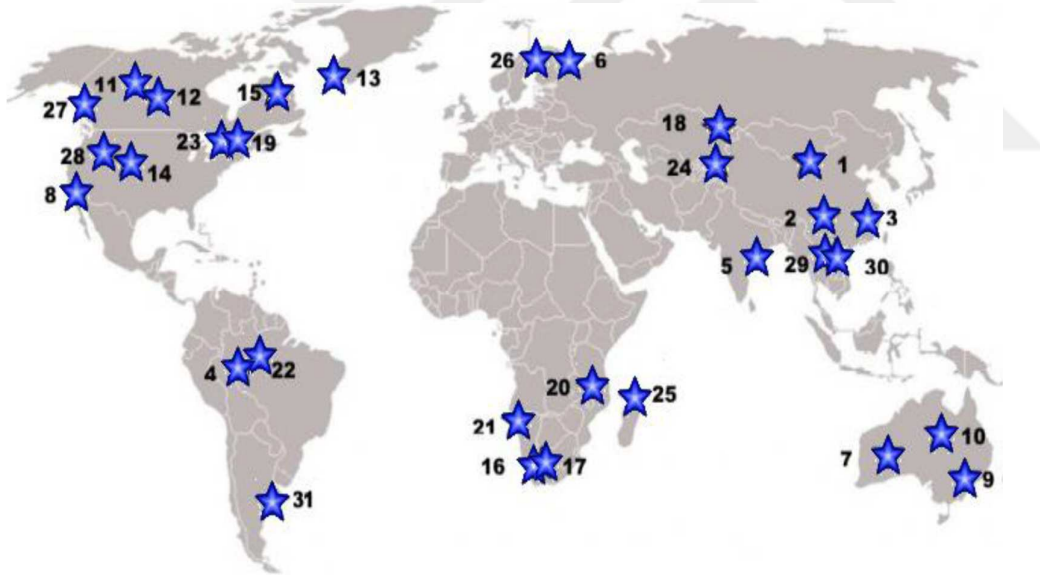
Vietnam'ın 2013 yılında NTE üretimi 220 ton olarak gerçekleşmiştir. Vietnam şirketi Lai Chau-VIMICO ile Japon şirketi Dong Pao aralarında anlaşmayla yaparak Vietnam'ın Lai Chau eyaletinin Tam Duong bölgesindeki nadir toprak elementi rezervini beraberce işletme konusunda anlaşmışlardır. İlk aşamada yılda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

Brezilya'nın nadir toprak elementleri rezervi 22×10^6 ton civarındadır. Brezilya'nın 2013 yılında yıllık üretimi 140 ton olarak gerçekleşmiştir. Niyobyum ve tantal ülkede üretilen iki ana NTE'leri durumundadır. Brezilya'nın en büyük niyobyum rezervi Araxa bölgesinde Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) firmasının sahip olduğu rezervdir. Goias eyaletinde Catalao ve Ovidor şehirlerine yakın bölgede Anglo American's Niobium şirketi dünyanın

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

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

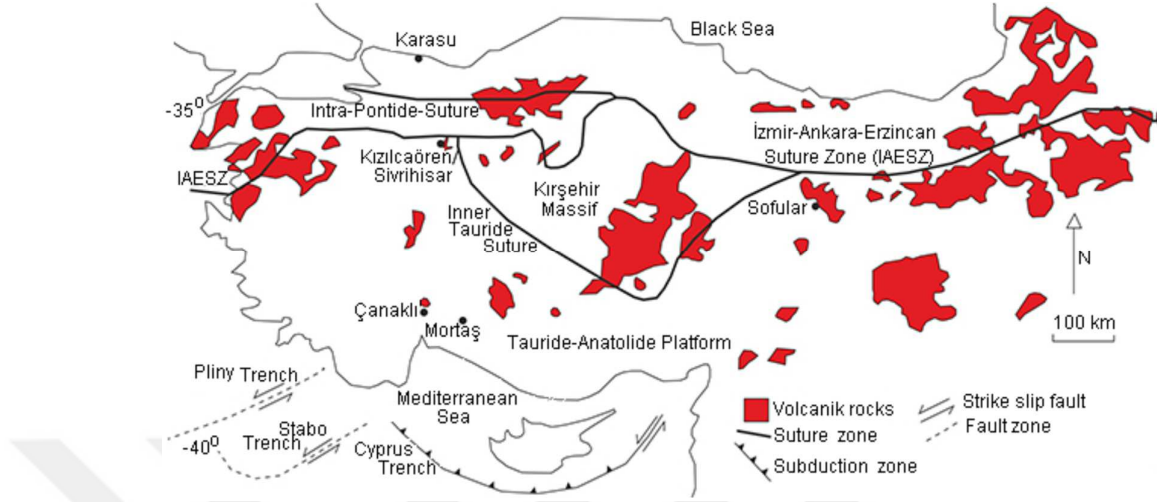
Çin, $\sim 140 \times 10^6$ ton ile dünyada en büyük NTE rezervine sahip olmasının yanı sıra, en büyük üreticisi ve tüketicisi konumundadır.



Şekil 2.7 Dünyadaki NTE kaynaklarının haritası

Ülkemizde ise NTE'ler, alkin-ultramafik ve karbonatit kompleks minerallerinin yanında yaygın bir şekilde peraliminyumlu ve peralkalin volkanikler, granitler ve granitik pegmatitler içinde de cevherleşmişlerdir (şekil 2.8). Ticari yönden birçok önemli yatak genellikle karbonatlarla ve pegmatitler ile ilişkilidir. Birincil NTE yataklarının ayrışması sonucunda oluşan ikincil yataklar,

esas olarak denizel veya alüvyal plaserler halinde birçok bölgede birikmişlerdir.



Şekil 2.8 Türkiye’de NTE içeren bölgeler

MTA Genel Müdürlüğü 1959’da, Eskişehir - Sivrihisar ilçesinin yaklaşık 40 km kuzeybatısındaki Karkın, Okçu ve Kızılcaören köyleri arasındaki 15 km²’lik geniş alanda yaptığı araştırmalar sonrasında ortalama %0.212 ThO₂, %37.44 CaF₂, %31.04 BaSO₄ ve % 3.14 NTE içeren Beylikahır NTE mineraller rezervini belirlemiştir. NTO (nadir toprak oksit) ve toryum kaynağı olan bu yatak karmaşık mineralleşmeye sahip olup değerli mineraller olarak florit, barit ve bastnazit içermektedir. Nadir toprak elementlerin çoğu bastnazit içeriğinde yer almıştır.

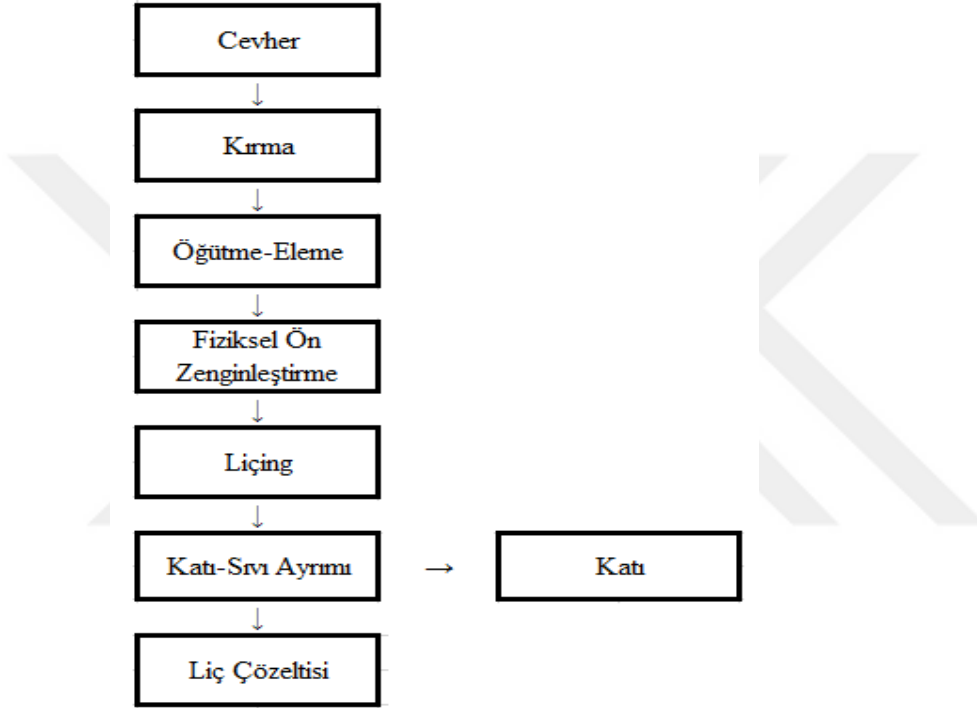
2.4 Cevher

Genel bir tarifile, madencilik usulleriyle çıkarılan, esas itibariyle minerallerden meydana gelen ve işlenmesi bir kar temin eden cisimler. İktisadi açıdan düşünüldüğünde, bir maddenin cevher sayılmasında önemli olan onun iktisatlı olarak işlenebilmesidir. Bu da bazı faktörlere bağlıdır. Mesela elde edilmiş şekli, taşıma ve başka masraflar gibi çıkarılması ve taşınması zor olan zengin bir maden yatağı cevher sayılmadığı halde, iktisatlı olarak işlenebilen düşük dereceli bir yatak cevher sayılabilir.

Mineral: Belirli bir iç atomik yapısı olan doğal, homojen, katı; genellikle inorganik yollarla oluşan bileşiklerdir.

Tenör: Doğal veya yapay bir malzeme veya ürün içerisindeki değerli element ya da bileşiğin %'sel değeridir.

Çizelge 2.3 Klasik bir cevher işleme prosesi akım şeması



Çıkarılan cevher kırılır ve ardından çeşitli öğütücülerle (çeneli, bilyalı vs...) öğütülür. Öğütme işleminden sonra tane boyutuna göre eleme işlemi yapılır. Bu eleme işlemi sonucunda herhangi bir tane boyutunda zenginleşme olup olmadığı kontrol edilir klasik bir cevherin iletilmesi çizelge 2.3'deki gibidir.

2.4.1 Cevherde fiziksel ön zenginleştirme

Çoğu maden genellikle kimyasal yöntemlerle deriştirilir. Ancak bazı avantajlı durumlarda, fiziksel ön zenginleştirme uygulanır. Genel olarak fiziksel ön zenginleştirme optik özelliğe göre, yoğunluk farkına göre, manyetik özelliğine göre, elektrostatik özelliğinden yararlanarak ve yüzdürme (flotasyon) ile yapılır.

Fiziksel ön zenginleştirmede amaç cevher içerisinde bulunan ve istenilen mineral veya minerallerin derişimini arttırmaktır. Birim cevher miktarı içerisinde bulunan mineral miktarını arttırmak, daha az çözücü harcayarak daha çok mineral elde edilmesini sağlar.

2.4.2 Boyuta göre zenginleştirme

Tane boyutuna göre sınıflandırma: Cevherler genellikle boyut küçültme basamağında farklı minerallerden oluştukları veya içerdikleri için farklı büyüklük ve şekillerde kırılabilir. Farklı minerallerin kırılmaya karşı gösterdikleri dirençler, birbirlerinden farklı şekilde kırılmalarını sağlar, bu özellik iri ve küçük taneleri birbirinden ayırır ve önemli ölçüde zenginleşme sağlar.

Ayıklama ile zenginleştirme: Öteki adıyla triyaj madenciliğın ilk uygulamalarındandır, ve hala daha günümüzde uygulaması gerçekleştirilmektedir. Eleme ile ayırmanın yanında, otomatik ayıklayıcılar da kullanılmaktadır. Minerallerin fiziksel özelliklerinden (renk, şekil, radyoaktivite, parlaklık, x ışınları ve fosforesans özellikleri) yararlanılarak istenilen mineral istenmeyenlerden ayrılabilir.

2.4.3 Ağırlık farkından yararlanarak zenginleştirme

Cevherde bulunan her bir mineralin özgül ağırlıkları farklıdır. Bu zenginleştirme yönteminde de bu farktan yararlanır. Bu yöntem ekonomikliğinden ötürü daha çok tercih edilir. Uygulama alanı çok fazladır. Kömür, krom, manganez, sahil kumları, barit gibi çeşitli minerallerin özgül ağırlık farkı zenginleştirilmeleri kolaylaştırır. Bu yöntem fiziksel bir ayırma yöntemidir ve birçok çeşidi (Sallantılı masa, spiral oluk vb...) vardır.

2.4.4 Manyetik ayırma yöntemi kullanılarak zenginleştirme

Minerallerin birbirlerinden farklı manyetik duyarlılığına dayalı olarak uygulanan zenginleştirme yöntemidir. Mineral çeşitlerini manyetik ayırıcılarla zenginleştirebilen ve zenginleştirilemeyen mineraller olarak iki gruba ayırabiliriz. Kuvvetli manyetik özellik gösteren mineraller ferromanyetik olarak adlandırılırken, manyetik alandan etkilenmeyenler diamanyetik ve manyetik alandan etkilenen maddelere de paramanyetik denir.

2.4.5 Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme

Minerallerin elektrik iletkenliklerinin farkına dayalı bir yöntemdir. Minerallerin farklı şiddette ve genellikle de farklı elektriksel yük ile yüklendikten sonra, elektrostatik ayırıcılar kullanılarak zenginleştirme yapılır.

2.4.6 Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme

Flotasyon minerallerin yüzey ve ara yüzey özelliklerinden yararlanılarak istenilen mineralleri, istenmeyen minerallerden ayırmak için en çok kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Mineraller polarlaşma derecelerine bağlı olarak 5 grupta sınıflandırılabilirler

- 1- Saf metaller ve metal sülfürler
- 2- Sülfat mineralleri
- 3- Karbonat mineralleri
- 4- Oksit/Hidroksit mineralleri
- 5- Silikat/alümina silikat mineralleri

2.4.7 Kimyasal yöntemler ile zenginleştirme

Cevherin kimyasal yöntemler kullanılarak zenginleştirilmesidir. Bu alanda öncelikle kimyasal zenginleştirme işlemleri değerli metallerde uygulanmış ve sonrasında 1900'lü yılların başlangıcından itibaren en çok başvurulan yöntem olarak kabul görmüştür. Liç (çözündürme) işleminin birçok yöntemi vardır bunlar; yerinde, yığın, süzülme (percolation) ve karıştırma liçidir.

2.5 Liçing

Liçing esas olarak bir difüzyon prosesidir. Çözünme hızı; reaktif konsantrasyonu, sıcaklık, katının yüzey alanı ve sıvıdan katı yüzeyine doğru olan difüzyon hızı ile orantılıdır. Difüzyon katsayısı, ortamın viskozitesinin artmasıyla azalır. Basınç altında gerçekleştirilen liçing işleminde oksidasyon hızı, reaksiyona giren maddenin yüzey alanı ve sistemdeki oksijenin kısmi basıncıyla orantılıdır.

Asit liçing işleminde, genellikle ucuzluğu ve korozif özelliğinin azlığı nedeniyle sülfirik asit kullanılır.

2.5.1 Liç yöntemleri

Bir cevher yada atık bir maddenin liç işlemi için seçilecek metot, aslen maddenin metal içeriğine, öğütme maliyetine, cevherin yüzeye çıkarılma maliyetine ve kavurma gibi çeşitli liç işlemi öncesi yapılması gerekli olan işlemlere ve çözündürme işleminin basitliğine bağlıdır. Tercih edilecek olan metot düşük maliyet içermeli, çözündürme hızlı olmalı ve yüksek verimle gerçekleşmelidir. Çeşitli liç yöntemleri ve bazı özellikleri çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Liç metodları ile ilgili bilgiler

Liç Metodu	Cevher Boyutu	Karakteristik Ekstraksiyon Hızı	Maliyet
Ajitasyon liçi (basınç altında liç dahil)	-30 mesh <0.5 mm	%90-95/24 saat	Yüksek işletme ve operasyon maliyeti
Perkolasyon Liçi	<10 mm	~%80 / 1 hafta	Yüksek işletme maliyeti
Heap Liçi (yığın liçi)	Kırılmış	~%50 /birkaç ay	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri
Dump liçi (yığın Liçi)	Madenden alındığı halde	~%50 /1-2 yıl	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri
Yerinde liç		Değişken (yüksek değil)	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri

2.5.2 Yerinde (insitu) liç

Bu metot, madencilik ve transfer maliyetlerini karşılamak ekonomik olmayacağından genellikle düşük tenöre sahip olan cevherler için uygulanmaktadır. Cevher uzun zaman boyunca bulunduğu yerde liç edilmektedir.

Çok düşük tenörlü ama büyük rezervli yataklar için yerinde ya da yığın tipi liç sistemleri çok daha uygundur. Bunun nedeni düşük tenörlü bir cevherin işletilme maliyetini kurtarabilmektir.

Yerinde ve yığın liçi yöntemlerinin süzülme ve karıştırma liçine göre maliyeti çok düşüktür. Ayrıca, yığın ve yerinde liç yöntemlerinin geniş rezerv sahalarında uygulanabilirlikleri çok daha yüksektir.

Eğer cevherin mineralojik yapısında asit tüketici bileşenler bulunuyorsa bazik özellikli bir çözücü kullanılması daha ekonomik hale gelir. Çünkü, asidik özelliğe sahip reaktiflerin kullanımı reaktif tüketimi, cevherin asit tüketme özelliğinden dolayı yüksek olacaktır, yöntemin avantaj ve dezavantajları çizelge 2.5'deki gibidir. (Boyrızlı, 2008)

Çizelge 2.5 Yerinde liç avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Daha az çevre kirlenmesi	Yer altı suları kirlenebilir.
Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti	Kurulan ekipmana kıyasla düşük metal kazanımı
Düşük enerji gereksinimi	Metal ekstraksiyon verimi düşük
Geleneksel yöntemlerle işletilemeyen cevherlere uygulanabilirlik	Yöntem karmaşık bir süreç içeriyor
Kalıcı saha bozukları daha az	Metal ekstraksiyon süresi uzun
Cevher kaynakları ve rezervlerde artış	

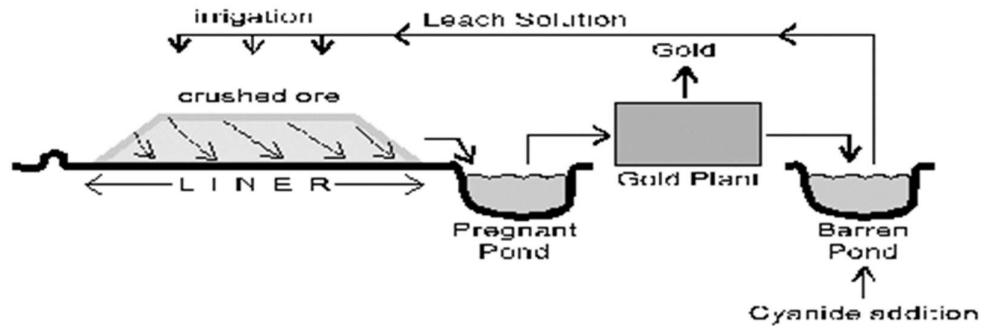
Çizelge 2.6 Yağmurlama yöntemi ve enjeksiyon yöntemi karşılaştırması

Yağmurlama Yöntemi	Enjeksiyon Yöntemi
Yüzeğe yakın cevherlerde uygulanır.	. Genellikle yüzeğe yakın olmayan, derin cevherlerde kul.
Cevherin yüzeğe yakın kısmına liç çözeltisi verilir. Cevher yatağının içine doğru açılmış olan toplama(üretim) kuyularından yüklü liç çözeltisi alınır. Yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir	Cevher yatağına doğru enjeksiyon kuyuları ve toplama(üretim) kuyuları açılır. Enjeksiyon kuyularından çözücü reaktif verilir. Toplama kuyularından ise yüklü liç çözeltisi alınır ve yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir.

2.5.3 Yığın liçi

Yığın liçinde ilk olarak liç işleminin uygulanacağı bölge hazırlanır. Bu alan genel olarak maden sahalarında ya da bu sahaların yakınında hazırlanır ve geçirmez asfalt/plastik levhalar ile kaplı bir zemin oluşturulur. Geçirimli olursa liç çözeltisi cevhere temas etmeksizin liç alanından uzaklaşır. Cevher madenden veya ocaktan liç yapılacak bölgeye aktarılır. Genellikle -15 cm boyutuna kadar ufaltılmış cevher, geçirimsiz tabakanın hemen üstüne yığılır ve yığının üst kısmı düzlenir.

Kaçak çözeltilerin engellenmesi ve liç çözeltisinin değerli metaller ile teması için yığınların üzerine lağım drenaj kanalları açılır. Çözücü pompalar sayesinde yığının üst bölümüne, sulama veya yağmurlama gibi farklı şekilde verilebilir. Drenaj yoluyla toplanan çözelti aynı şekilde pompalar yardımıyla yığının üzerine tekrar geri beslenir (şekil2.9). Bu sayede sürekli bir akım oluşturulur.



Şekil 2.9 İnsitu liç şeması

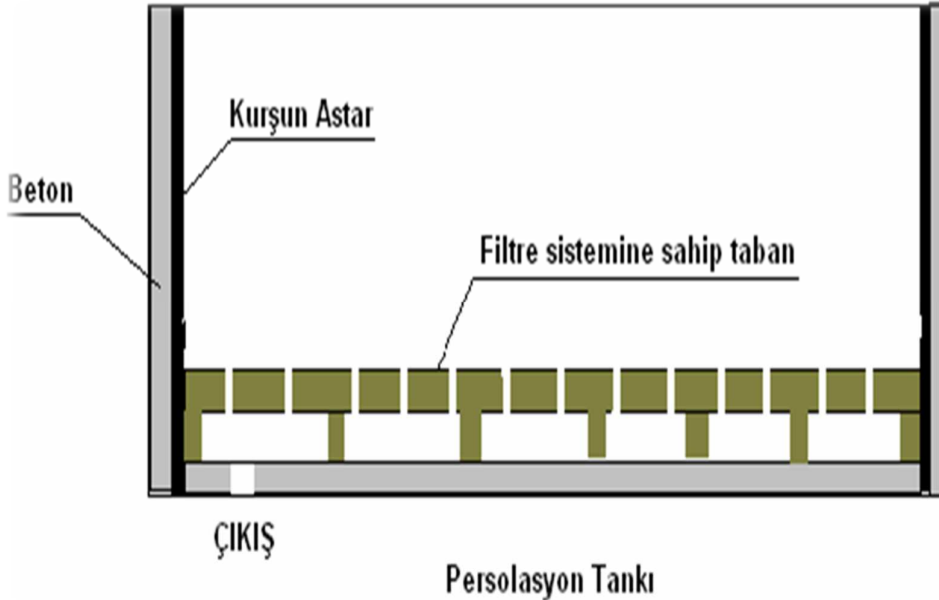
2.5.4 Süzülme liçi

Bu yöntem sadece cevherin tane boyutunun çözelti dolaşımına engel olmayacak kadar iri olması durumunda uygulanabilir. Bu çalışmada tane boyut aralığı 9-12.5 mm dir. Cevher tanklara doldurulduktan sonra çözücü ile temasa geçirilir. Çözücü ya tankın altından verilir ve çözelti üstten taşma ile alınır veya çözelti üstten verilerek alttan alınır.

Seri devre halinde uygulanır. Ters akım prensibine göre çalışır. İlk çözücü genellikle seyreltik olur veya metali alınmış artık çözeltisi halindedir. Son çözücü ise, liçin tam gerçekleşmesi için yüksek konsantrasyonludur.

Çözülme sonunda bulunan tanklardaki cevher su ile yıkanır ve taneler arasındaki çözelti alınır. Koyulaştırıcı veya filtre kullanılmaz. Yalancı taban zate filtre görevi yapar (şekil2.10).

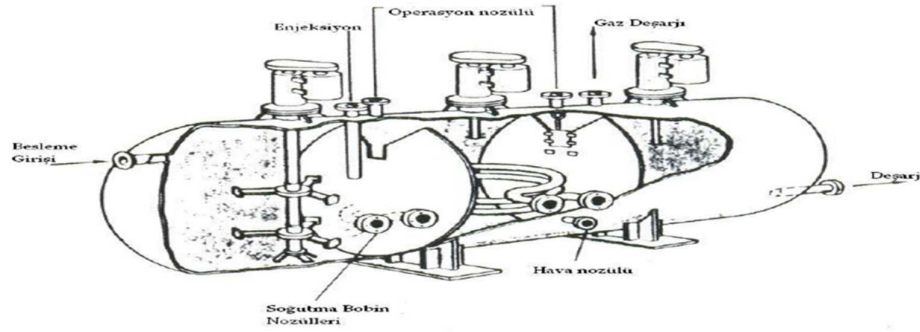
Liç süresi 24 saate ulaşabilir. Daha çok Au, Cu, U, ZnO (kalsin) liçinde için kullanılır. Reaktif harcaması düşüktür. Çözeltilerin metal derişimi yüksektir.(Boyrazlı,2008)



Şekil 2.10 klasik bir süzülme liç şeması

2.5.5 Karıştırma (ajitasyon) liçi

Genellikle yüksek tenöre sahip cevher veya konsantrelere uygulanır. Cevherin veya konsantrenin liç öncesinde -0.5 mm boyutuna kadar ufaltılmış olması gerekmektedir. Katı tanelerin çökmesine engel olmak, liç çözeltisinin metalle temasını artırmak ve ortamdaki iyon transferi ile ortama yapılacak olan gaz transferini kolaylaştırmak için karıştırma yapılır. Metalin hemen hemen tamamına yakını yaklaşık olarak 1-10 saat arasında çözeltilmeye alınır. Bu özelliğinden ötürü çok tercih edilen bir yöntemdir. Klasik bir karıştırma liç ünitesi şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Klasik bir karıştırma liç operasyon şeması

2.6 Toryum Cevheri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

2.6.1 Sahada yapılan çalışmaların kronolojisi

Erentöz, C., Tokay M., (1959) Türkiye’de bulunması muhtemel olan Toryum ve uranyum içeren bölgeleri incelemiş ve bu minerallerin hangi formlarda nerelerde bulunabileceği hakkında bilgi vermişlerdir.

Kaplan, H; (1977); Eskişehir-Sivrihisar, bölgesi kompleks cevher yatağı ile çalışmış, toryum ve NTE içeren kısmın manganlı çözeltiler ile geldiğini belirtmiştir

Kırıköğlu, S; (1986) : Cevher oluşumunun hidrotermal solüsyonlarla gerçekleştiğini ve izotop analizine göre deniz suyunun cevhere etki etmediğini belirtmiştir.

2.6.2 MTA metalurji birimi tarafından yapılan çalışmalar

Çalışmalar genel olarak cevherin zenginleştirilmesi veya cevherin liçi üzerine kurulmuştur. Çalışmalar Eskişehir-Beylikahır bölgesinde bulunan toryum cevherinin farklı bölgelerinde gerçekleştirilmiştir. Cevherin teknolojik değerlendirilmesi ile ilgili olan çalışmalar 1974 yılında başlamıştır günümüzde hala devam etmektedir. Teknolojik değerlendirme çalışmaları 1974 ile 1988 arasında yoğun bir şekilde yürütülmüştür.

3. MATERAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Okzalik Asit

Amonyak

Amonyum okzalat

Eskişehir Toryum cevher örneği

Ultra Saf Su 18.2 MΩ.cm TOC 1-5 ppb (Milipore Su Arıtma Sistemi)

Sartorius CPS 224 Analitik Terazi

Metrohm 654 pH metre

Nüve Vakum Etüvü

IKA C-MAG 7 HS Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES

XRF analiz cihazı (Rigalu nex cg Edxrf)

Mikrodalga çözündürme sistemi (Berghof speedwave versiyon 1)

184 cc Yüksek saflık Ge ortak eksenli dedektör

Ortec Model-671 spektroskopi amplifikatörü

Canberra PC bazlı Çok Kanallı Analizör (8000 Kanal)

3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma, ICP argon gazının mikrodalga radyo frekansı (RF) ortamından geçirilmesiyle elde edilir. Aynı anda birçok elementin hem nitel hem de nicel analitik tayininde kullanılan metotlardan birisidir. ICP-OES, temelde; spektrofotometre, torch ve incelenecek maddenin sisteme giriş yaptığı bölümden oluşur. Argon gibi inert bir gaz yardımıyla oluşturulan plazmanın sıcaklığı 6000-10000 K'e ulaşır. Bu sıcaklıkta incelenecek örneğin elementlerine ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işleminin gerçekleşmesini sağlar.

Bu olaylar, çalışan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, örnek içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrofotometresiyle ölçülür. Spektrofotometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırır ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar(şekil 3.1). ICP-OES'in bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması,
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi keskinlik ve doğruluk (Skoog et al., 1998)

ICP Kaynağı

ICP kaynağı, iyonlaşmış bir argon gaz akışı ile genellikle 27.12 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir ve 500 ve 2000 W arasında enerji kullanılır. Örnek genellikle sıvı fazda aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir ve aerosol tanecikleri plazmada sıra ile kurur, parçalanır ve atomlaşır. Örnek nebulizörler ile aerosol örneğe dönüştürülür. Daha

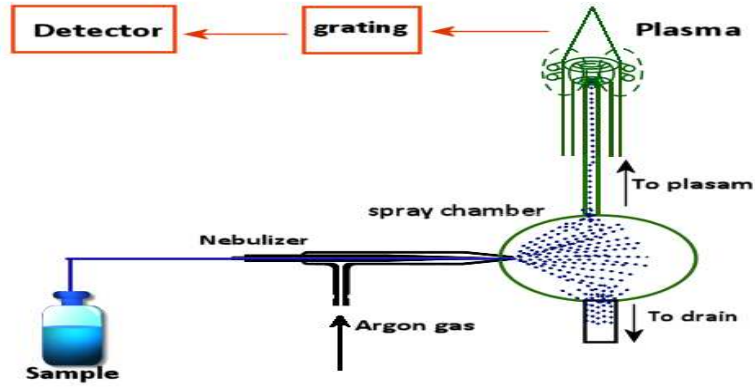
sonra örnek sis odasında ideal boyuta indirgenir. Oluşan atom ve iyonlar uyarılır (Ebdon et al., 1998).

Bir plazma kaynağında, iç içe yerleştirilmiş üç konsentrik cam tüpten en içteki sisleştirme odacığı ve nebülizöre bağılıdır ve buraya aeresol haline getirilen örnek uygulanır. Diğer iki tüpe ise argon gazı gönderilir. En dış tüpe gönderilen argon gazı soğutucu görevi görür, konsentrik cam tüpün erimesini ve plazmanın korunmasını sağlar. En içteki tüpe yollanan argon ise, örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. En dıştaki tüpün üst tarafı, içinden soğutucu su geçen bakır boru şeklindeki bir indüksiyon bobin ile sarılmıştır (Dean, 1992).

Plazma tesla bobinleri ile argonda ilk iyonlaşma yapılmasıyla başlatılır. Oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişim ve enerjisindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucunda alev benzeri bir boşalım gözlenir. Aeresol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve önce çözücüsü buharlaşır. Daha sonra parçacıklar buharlaşır ve gaz fazındaki moleküler türler meydana gelir. Moleküler türler yeterli iyonlaşma enerjisi aldığıında atom veya iyonları oluştururlar. Atom, plazmadan gelen bu yüksek enerjiyi absorplayarak uyarılmış seviyeye geçer. Emisyon, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışın yayımlanması ile oluşur (Skoog et al., 1998; Elmer, 2000).

Spektrometre

Plazmadan yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçerek optik ağılı monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kullanılarak dalga boylarına göre ayrılırlar. Sequential ve simultane olmak üzere iki tür spektrometre kullanılır. Sequential cihazlar; aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir dalga boyunu ölçebilir, her zaman optimize edildiğinden daha duyar ölçümler yapabilmektedir.



Şekil 3.1 ICP-OES sistemi şeması

Fakat bir anda tek bir element ölçebildiğinden ötürü, yavaştır ve argon gaz tüketimi fazladır. Simultane cihazlar ise çoklu dalga boyunda çoklu element tayin edebilir. Optimizasyon çok sayıda element için yapıldığından duyarlık daha düşüktür. Çıkış yarıkları arkasında fotodedektörler bulunmaktadır. Aletin kontrolü ve verilerin değerlendirilmesi uygun bir yazılım programı kullanılarak yapılmaktadır (Skoog et al., 1998; Ebdon et al., 1998; Dean, 1992).

Çizelge 3.1 ICP-OES cihazında yapılan ölçümlerde kullanılan parametreler

Pr için ölçüm dalga boyu	390.844 nm
Nd için ölçüm dalga boyu	406.109 nm
Sm için ölçüm dalga boyu	359.260 nm
Eu için ölçüm dalga boyu	381.967 nm
Gd için ölçüm dalga boyu	376.839 nm
U için ölçüm dalga boyu	409.014 nm
Ce için ölçüm dalga boyu	413.764 nm
La için ölçüm dalga boyu	398.852 nm
Th İçin ölçüm dalga Boyu	401,913 nm
Pompa Akış Hızı	1.5 mL/dk
RF Gücü	1000 Watt
Plazma Akış Hızı	15 L/dk
Yardımcı Gaz Akış Hızı	0.20 L/dk
Sisleştirici Gaz Akış Hızı	0.80 L/dk

3.2.2 Mikrodalga çözdürme sistemi

Dalgaboyları 1 mm ve 1 m arasındaki elektromanyetik dalgalar mikrodalga olarak adlandırılır. Mikrodalga optiği ışığa benzer. Bir mikrodalga vericisinden gönderilen dalgaların frekansı, ortamı oluşturan moleküllerin titreşim veya dönme frekansına eşit olduğu takdirde soğurma en büyük değere erişir.

Mikrodalga ıslak çözdürme sistemleri için en yenilikçi enerji kaynağıdır. Çünkü ısı karışımın içerisinde oluşur, mikrodalga kullanımı ile daha hızlı, daha verimli ve daha az kimyasal sarf edilerek çözdürme yapılır.

Mikrodalga radyasyonu moleküllerin yapısını değiştirmez veya bağlarını koparmaz, çünkü enerjileri bu değişimleri sağlamak için yetersizdir. Mikrodalga çözdürme sistemlerinin kullanımı ilk olarak biyolojik örneklerle başlamış ancak sonrasında jeolojik, klinik, botanik, çevresel, gıdasal ve sentetik örnekler için kullanımı hızla artmıştır.

Mikrodalga çözdürme sistemleri açık ve kapalı olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kapalı kaplarda yüksek basınçlı bir ortam sağlanırken açık kaplarda sadece atmosferik basınç vardır. Günümüzde kullanılanlar genellikle iki parçadan oluşur ve teflon veya PFA kullanılarak üretilmişlerdir. HCl ve HNO₃ karışımı çözdürme için idealdir. Mikrodalga çözdürme sisteminde kullanılan çözücü az olduğundan, analitik hata çok daha düşüktür. Kapalı sistemlerin açık sisteme göre en büyük avantajı çok daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanının sağlanmasıdır. Çalışmada kullanılan kaplar da kapalı kaptır ve yüksek sıcaklıklarda çalışılmıştır. (NBE-009, 2012)

3.2.2.1 Mikrodalga çözdürme denemeleri

Mikrodalga çözdürme sistemi olarak Berghof Speedwave version 1 kullanılmıştır. Cevher örneği elendikten sonra ; $\geq 710\mu\text{m}$, $710\mu\text{m}-500\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}-250\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}-125\mu\text{m}$ ve $125\mu\text{m} \geq$ aralığında fraksiyonlara ayrılmıştır. Her fraksiyondan 0,5 er gram numune tartılarak teflon kaplara konulmuştur. Çalışmanın bu aşamasında kullanılan çözücü ise HCl ve HNO₃ (2:3) karışımıdır. Çözücü karışımından 15 mL alınmış ve teflon kaplardaki fraksiyonel olarak

ayrılmış cevher örneklerinin üzerine eklenmiştir. Çözücü eklenirken kaplardan kahverengi-kırmızı renkli gaz çıkışı gözlenmiştir. Çözücü eklendikten sonra teflon kaplar kapakları takılmadan 15 dakika boyunca çeker ocak içerisinde bekletilmiş ve gaz çıkışı sona erdiğinde kapaklar kapatılmıştır. Böylece yüksek basınçtan dolayı meydana gelebilecek (taşma, patlama vb..) kazalar önlenmektedir. Mikrodalga çözündürme sisteminde her örnek için aynı yöntem uygulanmıştır. Örnek kapları mikrodalgaya yerleştirildikten sonra kullanılacak programın ayarlaması yapılmıştır. Parametreler her örnek için sabit tutulmuştur ve şu şekildedir;

Çözücü ve örnek karışımı 5 dakika içerisinde 100°C'ye çıkmıştır ve bu sıcaklıkta 5 dakika beklemiştir. Ardından sıcaklık 5 dakikada 150°C'ye çıkmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika beklemiştir. Son olarak da karışımın sıcaklığı 200°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 25 dakika bekletilmiştir. Ardından örnek kapları su banyosunda soğutulmuş ve kapların sıcaklığı dengeye geldiğinde kaplar yavaşça açılmıştır. Kaplardan alınan çözünmüş örnekler ilk önce süzülüş ve seyreltilip ICP-OES ile analiz edilmiştir. Cevherdeki toryum, uranyum ve NTE'lerin derişimleri fraksiyonel olarak çizelge 3.2'de verilmiştir

Çizelge 3.2 Cevher ve tüm fraksiyondaki elementlerin derişimleri

	Th (mg.kg ⁻¹)	Ce (mg.kg ⁻¹)	La (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Sm (mg.kg ⁻¹)	Gd (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)
≥710µm	958	12780	9300	1260	2380	140	3940	102
710-500µm	1058	14000	9520	1320	2540	160	4280	117
500-250µm	1040	14080	10200	1360	2600	160	4000	112
250-125µm	1052	12860	10420	1300	2780	160	4160	115
≤125µm	1142	23500	21020	2220	5120	380	8580	113
Cevher	1050	19300	15680	1880	3900	320	5680	115

3.2.3 X-Işını floresansı (x-ray fluorescence)

X-ışınları enerji ile bağlantılı foton demeti veya elektromanyetik dalga olarak görülürler. X-ışınlarının dalga boyu aralığı 0,01 ile 10 nm arasındadır ve bu yüzden enerjileri de 0,125 ile 125 keV arasındaki bir değeri alır.

Elektromanyetik radyasyonlar bir ortamdan geçerken geçtiği ortamda bulunan elektronlarla etkileşebilir. Fotonların elektronlarla etkileşmesi sonucunda, etkileşen elektronlar uyarılır ve üst enerji seviyelerine çıkarken geride bir boşluk bırakırlar. Bu boşluk atomu kararsız hale getirir ve üst seviyedeki bir elektron etrafına foton saçarak alt yörüngeye geçer ve boşluğu doldurur. Bu olaya floresans denir. XRF materyallerin kimyasal içeriğini belirlemek için kullanılır. Madde katı, sıvı, toz veya farklı formlarda olabilir. Metot hızlı ve doğru olmasının yanında tahripkar değildir. Spektrometre sistemleri iki gruba ayrılır enerji dağılım sistemleri (EDXRF) ve dalga boyu dağılım sistemleri (WDXRF) enerji dağılımlı sistem Sodyum-Uranyum arasında kalitatif ve kantitatif analiz yapar. Dalga boyu dağılım sistemleri ise daha geniş aralıkta çalışır ve Berilyum-Uranyum arasında kalitatif ve kantitatif analiz yaparlar (Eral, 2012).

Çalışmamızda EDXRF kullanılmıştır ve sonuçlar şekil 3.2, şekil 3.3, şekil 3.4 ve şekil 3.5’de verilmiştir.

3.2.3.1 Cevhere ilişkin XRF analizi (elementel)

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
1	Mg	0.343	mass%	0.0114	0.0189	0.0568
2	Al	0.953	mass%	0.0079	0.0050	0.0149
3	Si	3.14	mass%	0.0095	0.0051	0.0152
4	P	0.285	mass%	0.0017	0.0024	0.0071
5	S	1.81	mass%	0.0032	0.0016	0.0048
6	Cl	ND	mass%			
7	K	0.695	mass%	0.0103	0.0122	0.0365
8	Ca	45.8	mass%	0.0536	0.0070	0.0211
9	Ti	ND	mass%	0.0262	0.0787	0.236
10	V	0.875	mass%	0.0145	0.0376	0.113
11	Cr	ND	mass%	0.129	0.388	1.16
12	Mn	2.33	mass%	0.0097	0.0130	0.0391
13	Fe	5.63	mass%	0.0100	0.0166	0.0497
14	Co	0.0417	mass%	0.0035	0.0104	0.0313
15	Ni	ND	mass%			
16	Cu	ND	mass%	0.0006	0.0016	0.0048
17	Zn	0.0776	mass%	0.0014	0.0020	0.0059
18	Ga	ND	mass%	0.0004	0.0011	0.0034
19	Ge	ND	mass%			
20	As	0.0249	mass%	0.0008	0.0018	0.0053
21	Se	ND	mass%	0.0003	0.0008	0.0024
22	Br	ND	mass%			
23	Rb	0.0029	mass%	0.0003	0.0006	0.0018
24	Sr	0.859	mass%	0.0022	0.0004	0.0013
25	Y	0.0829	mass%	0.0006	0.0006	0.0017
26	Nb	0.0380	mass%	0.0022	0.0044	0.0133
27	Mo	ND	mass%			
28	Ru	ND	mass%			
29	Rh	ND	mass%			
30	Pd	ND	mass%			
31	Ag	ND	mass%			
32	Çd	ND	mass%			
33	In	ND	mass%			
34	Sn	0.0598	mass%	0.0019	0.0034	0.0103
35	Sb	0.0101	mass%	0.0013	0.0032	0.0096
36	Te	0.0180	mass%	0.0015	0.0038	0.0114
37	I	0.0621	mass%	0.0046	0.0116	0.0349
38	Cs	ND	mass%			
39	Ba	27.1	mass%	0.158	0.0697	0.209
40	La	2.76	mass%	0.0268	0.0279	0.0838

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
41	Ce	3.07	mass%	0.0303	0.0320	0.0959
42	Pr	ND	mass%			
43	Nd	1.38	mass%	0.0577	0.147	0.441
44	Hf	ND	mass%			
45	Ta	ND	mass%			
46	W	ND	mass%			
47	Ir	ND	mass%	0.0009	0.0028	0.0085
48	Pt	ND	mass%	0.0010	0.0029	0.0088
49	Au	ND	mass%	0.0007	0.0022	0.0066
50	Hg	ND	mass%			
51	Tl	ND	mass%			
52	Pb	0.0530	mass%	0.0016	0.0033	0.0099
53	Bi	ND	mass%			
54	Th	0.214	mass%	0.0017	0.0046	0.0139
55	U	0.0192	mass%	0.0007	0.0013	0.0040
56	O	0.0025	mass%			
57	Na	ND	mass%			
58	Ac	0.0396	mass%	0.0011	0.0022	0.0066
59	Pa	ND	mass%			
60	Pm	0.661	mass%			
61	Sm	1.37	mass%	0.0235	0.0530	0.159
62	Eu	ND	mass%	0.0347	0.109	0.328
63	Gd	(0.0309)	mass%	0.0076	0.0219	0.0656
64	Tb	ND	mass%	0.0218	0.0655	0.196
65	Dy	ND	mass%	0.0098	0.0293	0.0879
66	Ho	ND	mass%			
67	Er	ND	mass%	0.0026	0.0079	0.0236
68	Tm	0.0202	mass%	0.0023	0.0050	0.0151
69	Yb	ND	mass%			
70	Lu	ND	mass%			
71	Po	(0.0016)	mass%	0.0005	0.0016	0.0047
72	Re	ND	mass%	0.0010	0.0031	0.0092
73	Os	ND	mass%			
74	Fr	ND	mass%			
75	Ra	ND	mass%	0.0005	0.0015	0.0045
76	Sc	ND	mass%	0.0279	0.0837	0.251

Şekil 3.2 Cevherin elemental XRF analizi sonuçları

3.2.3.2 Cevhere ilişkin XRF analizi (oksit bileşenli)

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
1	MgO	0.383	mass%	0.0165	0.0329	0.0987
2	Al ₂ O ₃	1.23	mass%	0.0128	0.0171	0.0514
3	SiO ₂	4.78	mass%	0.0177	0.0235	0.0706
4	P ₂ O ₅	0.465	mass%	0.0034	0.0061	0.0183
5	SO ₃	3.22	mass%	0.0069	0.0085	0.0255
6	Cl	ND	mass%			
7	K ₂ O	0.620	mass%	0.0110	0.0192	0.0577
8	CaO	46.3	mass%			
9	TiO ₂	<0.0001	mass%			
10	V ₂ O ₅	ND	mass%	0.0183	0.0548	0.164
11	Cr ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
12	MnO	1.61	mass%	0.0115	0.0145	0.0436
13	Fe ₂ O ₃	4.49	mass%	0.0137	0.0257	0.0771
14	Co ₂ O ₃	ND	mass%	0.0040	0.0121	0.0363
15	NiO	ND	mass%			
16	CuO	ND	mass%			
17	ZnO	0.0571	mass%	0.0014	0.0016	0.0048
18	Ga ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
19	GeO ₂	ND	mass%			
20	As ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
21	SeO ₂	<0.0001	mass%			
22	Br	ND	mass%			
23	Rb ₂ O	<0.0001	mass%			
24	SrO	0.587	mass%	0.0020	0.0018	0.0054
25	Y ₂ O ₃	0.0646	mass%	0.0006	0.0005	0.0016
26	Nb ₂ O ₅	0.0001	mass%			
27	MoO ₃	ND	mass%			
28	RuO ₂	ND	mass%			
29	Rh ₂ O ₃	ND	mass%			
30	PdO	ND	mass%			
31	Ag ₂ O	ND	mass%			
32	CdO	ND	mass%			
33	In ₂ O ₃	ND	mass%			
34	SnO ₂	0.0001	mass%			
35	Sb ₂ O ₃	ND	mass%			
36	TeO ₂	<0.0001	mass%			
37	I	0.0001	mass%			
38	Cs ₂ O	ND	mass%			
39	BaO	26.5	mass%	0.133	0.0293	0.0879
40	La ₂ O ₃	2.87	mass%	0.0252	0.0140	0.0420

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
41	CeO ₂	3.44	mass%	0.0302	0.0141	0.0423
42	Pr ₆ O ₁₁	ND	mass%			
43	Nd ₂ O ₃	1.48	mass%	0.0540	0.134	0.401
44	HfO ₂	ND	mass%			
45	Ta ₂ O ₅	ND	mass%			
46	W ₂ O ₃	ND	mass%			
47	Ir ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
48	PtO ₂	ND	mass%			
49	Au ₂ O	<0.0001	mass%			
50	HgO	ND	mass%			
51	Tl ₂ O ₃	ND	mass%			
52	PbO	0.0656	mass%	0.0013	0.0019	0.0057
53	Bi ₂ O ₃	ND	mass%			
54	ThO ₂	0.147	mass%	0.0015	0.0017	0.0052
55	U ₃ O ₈	0.0176	mass%	0.0007	0.0012	0.0037
56	Sc ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
57	Na ₂ O	ND	mass%			
58	ReO ₂	<0.0001	mass%			
59	OsO ₄	ND	mass%			
60	Pm ₂ O ₃	0.706	mass%			
61	Sm ₂ O ₃	0.795	mass%	0.0212	0.0530	0.159
62	Eu ₂ O ₃	(0.192)	mass%	0.0313	0.0998	0.300
63	Gd ₂ O ₃	0.0001	mass%			
64	Tb ₄ O ₇	<0.0001	mass%			
65	Dy ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
66	Ho ₂ O ₃	ND	mass%			
67	Er ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
68	Tm ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
69	Yb ₂ O ₃	ND	mass%			
70	Lu ₂ O ₃	ND	mass%			

Şekil 3.3 Cevherin oksitli içeriğinin XRF analizi sonuçları

3.2.3.3 Cevherin 125 $\mu\text{m} \geq$ fraksiyonundaki XRF analizi (oksit bileşenli)

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
1	MgO	0.343	mass%	0.0158	0.0319	0.0958
2	Al ₂ O ₃	1.09	mass%	0.0123	0.0177	0.0531
3	SiO ₂	4.21	mass%	0.0169	0.0242	0.0725
4	P ₂ O ₅	0.545	mass%	0.0035	0.0059	0.0178
5	SO ₃	2.35	mass%	0.0059	0.0075	0.0226
6	Cl	ND	mass%			
7	K ₂ O	0.477	mass%	0.0111	0.0232	0.0697
8	CaO	47.2	mass%			
9	TiO ₂	<0.0001	mass%			
10	V ₂ O ₅	ND	mass%	0.0248	0.0743	0.223
11	Cr ₂ O ₃	ND	mass%	0.0083	0.0250	0.0750
12	MnO	1.55	mass%	0.0126	0.0186	0.0558
13	Fe ₂ O ₃	4.40	mass%	0.0156	0.0325	0.0975
14	Co ₂ O ₃	ND	mass%	0.0044	0.0133	0.0399
15	NiO	ND	mass%			
16	CuO	<0.0001	mass%			
17	ZnO	0.0001	mass%			
18	Ga ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
19	GeO ₂	ND	mass%			
20	As ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
21	SeO ₂	<0.0001	mass%			
22	Br	ND	mass%			
23	Rb ₂ O	ND	mass%			
24	SrO	0.542	mass%	0.0020	0.0023	0.0070
25	Y ₂ O ₃	0.0714	mass%	0.0007	0.0008	0.0023
26	Nb ₂ O ₅	0.0001	mass%			
27	MoO ₃	ND	mass%			
28	RuO ₂	ND	mass%			
29	Rh ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
30	PdO	ND	mass%			
31	Ag ₂ O	ND	mass%			
32	CdO	ND	mass%			
33	In ₂ O ₃	ND	mass%			
34	SnO ₂	0.0001	mass%			
35	Sb ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
36	TeO ₂	<0.0001	mass%			
37	I	0.0001	mass%			
38	Cs ₂ O	ND	mass%			
39	BaO	26.3	mass%	0.134	0.0534	0.160
40	La ₂ O ₃	3.67	mass%	0.0303	0.0269	0.0806

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
41	CeO ₂	4.01	mass%	0.0347	0.0308	0.0924
42	Pr ₆ O ₁₁	ND	mass%			
43	Nd ₂ O ₃	1.41	mass%	0.0572	0.145	0.436
44	HfO ₂	ND	mass%			
45	Ta ₂ O ₅	<0.0001	mass%			
46	WO ₃	0.0101	mass%	0.0014	0.0031	0.0092
47	Ir ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
48	PtO ₂	ND	mass%			
49	Au ₂ O	<0.0001	mass%			
50	HgO	<0.0001	mass%			
51	Tl ₂ O ₃	ND	mass%			
52	PbO	0.0001	mass%			
53	Bi ₂ O ₃	ND	mass%			
54	ThO ₂	0.190	mass%	0.0018	0.0021	0.0063
55	U ₃ O ₈	0.0227	mass%	0.0007	0.0015	0.0045
56	Sc ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
57	Na ₂ O	ND	mass%			
58	ReO ₂	<0.0001	mass%			
59	OsO ₄	ND	mass%			
60	Pm ₂ O ₃	0.472	mass%			
61	Sm ₂ O ₃	0.960	mass%	0.0278	0.0765	0.230
62	Eu ₂ O ₃	(0.134)	mass%	0.0331	0.103	0.310
63	Gd ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
64	Tb ₄ O ₇	<0.0001	mass%			
65	Dy ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
66	Ho ₂ O ₃	ND	mass%			
67	Er ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
68	Tm ₂ O ₃	<0.0001	mass%			
69	Yb ₂ O ₃	ND	mass%			
70	Lu ₂ O ₃	ND	mass%			

Şekil 3.4 125µm'lik cevher fraksiyonunun XRF analizi sonuçları

3.2.3.4 Cevherin 125 $\mu\text{m} \geq$ ' lik fraksiyonunda XRF analizi (elementel)

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
1	Mg	0.352	mass%	0.0115	0.0189	0.0566
2	Al	0.961	mass%	0.0079	0.0047	0.0141
3	Si	3.16	mass%	0.0095	0.0050	0.0150
4	P	0.293	mass%	0.0017	0.0023	0.0070
5	S	1.85	mass%	0.0032	0.0016	0.0048
6	Cl	ND	mass%			
7	K	0.681	mass%	0.0104	0.0135	0.0405
8	Ca	45.3	mass%	0.0575	0.0333	0.100
9	Ti	ND	mass%	0.0257	0.0771	0.231
10	V	0.819	mass%	0.0152	0.0402	0.121
11	Cr	ND	mass%	0.107	0.321	0.964
12	Mn	2.49	mass%	0.0100	0.0129	0.0386
13	Fe	5.21	mass%	0.0105	0.0168	0.0505
14	Co	(0.0334)	mass%	0.0037	0.0113	0.0338
15	Ni	ND	mass%			
16	Cu	ND	mass%	0.0006	0.0016	0.0048
17	Zn	0.0654	mass%	0.0014	0.0005	0.0015
18	Ga	ND	mass%	0.0004	0.0012	0.0035
19	Ge	ND	mass%			
20	As	0.0266	mass%	0.0008	0.0016	0.0049
21	Se	ND	mass%	0.0003	0.0008	0.0023
22	Br	ND	mass%			
23	Rb	0.0044	mass%	0.0003	0.0006	0.0017
24	Sr	0.828	mass%	0.0022	0.0005	0.0014
25	Y	0.0798	mass%	0.0006	0.0006	0.0017
26	Nb	0.0465	mass%	0.0023	0.0039	0.0118
27	Mo	ND	mass%			
28	Ru	ND	mass%			
29	Rh	ND	mass%			
30	Pd	ND	mass%			
31	Ag	ND	mass%			
32	Cd	ND	mass%			
33	In	ND	mass%			
34	Sn	0.0721	mass%	0.0019	0.0028	0.0084
35	Sb	0.0119	mass%	0.0012	0.0031	0.0092
36	Te	0.0210	mass%	0.0015	0.0034	0.0103
37	I	ND	mass%			
38	Cs	ND	mass%			
39	Ba	27.9	mass%	0.161	0.0581	0.174
40	La	2.88	mass%	0.0272	/ 0.0260	0.0779

No.	Component	Result	Unit	Statistical error	Detection limit	Quantitation limit
41	Ce	3.23	mass%	0.0305	0.0268	0.0805
42	Pr	ND	mass%			
43	Nd	1.34	mass%	0.0578	0.148	0.444
44	Hf	ND	mass%			
45	Ta	ND	mass%			
46	W	ND	mass%			
47	Ir	ND	mass%	0.0010	0.0030	0.0091
48	Pt	ND	mass%			
49	Au	ND	mass%	0.0007	0.0021	0.0062
50	Hg	ND	mass%	0.0005	0.0015	0.0045
51	Tl	ND	mass%			
52	Pb	0.0433	mass%	0.0016	0.0035	0.0105
53	Bi	ND	mass%			
54	Th	0.200	mass%	0.0017	0.0045	0.0136
55	U	0.0170	mass%	0.0007	0.0013	0.0039
56	O	0.0109	mass%			
57	Na	ND	mass%			
58	Ac	0.0380	mass%	0.0010	0.0021	0.0063
59	Pa	ND	mass%			
60	Pm	0.632	mass%			
61	Sm	1.32	mass%	0.0257	0.0645	0.194
62	Eu	ND	mass%	0.0373	0.112	0.336
63	Gd	(0.0596)	mass%	0.0078	0.0207	0.0620
64	Tb	ND	mass%	0.0218	0.0654	0.196
65	Dy	ND	mass%	0.0100	0.0299	0.0896
66	Ho	ND	mass%			
67	Er	ND	mass%	0.0026	0.0078	0.0235
68	Tm	(0.0098)	mass%	0.0024	0.0064	0.0192
69	Yb	ND	mass%			
70	Lu	ND	mass%			
71	Po	ND	mass%	0.0006	0.0017	0.0050
72	Re	ND	mass%	0.0011	0.0033	0.0099
73	Os	ND	mass%			
74	Fr	ND	mass%			
75	Ra	ND	mass%	0.0005	0.0015	0.0044
76	Sc	ND	mass%	0.0273	0.0819	0.246

Şekil 3.5 125µm'lik cevher fraksiyonunun elemental XRF analiz sonuçları

3.2.4 Cevherin toryum ve uranyum içeriğinin gama spektroskopisi ile saptanması

Radyasyon ölçümlerinin ve özellikle enerji ayırımı gücünü yükseltmek için en ideal durum radyasyon ile oluşan yüklerin doğrudan ölçülmesi ile gerçekleşir. Yarı iletken kristaller bu açıdan çok uygun detektörlerdir. Yarı iletken kristallerin dedektör olarak kullanılabilmesi ilk olarak 1945 yılında Van Heerden tarafından gösterilmiş ve 1960'lı yıllarda da kullanılmaya başlanmıştır. Bir yarı iletken dedektör arası dielektrik bir malzeme ile doldurulmuş paralel plakalı elektrotlara sahip bir iyonizasyon odası gibi düşünülebilir. Voltaj kaynağı çalıştığında bu odadaki malzemenin iyonlaşması çok kolay hale gelir ve gelen radyasyondan

dolayı oluşan iyonlar sayılarak radyasyon ölçümü yapılır. Bu dedektörlerin enerji ayırımları çok yüksektir.(Yener, 2006) Çalışmamızda kullanılan HPGe dedektör olup cevherde yapılan ölçüm sonuçlar çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Gama spektroskopisi ile Th ve U analizi sonuçları

	Toryum	Uranyum
ppm	1073	115

3.3 Cevher Çalışmaları

Çalışmalara başlanmadan önce 200 gram örnek alındı ve 48 saat boyunca 105°C’de etüvde kurutuldu. Kurutulan örnek $\geq 710\mu\text{m}$, $710\mu\text{m}-500\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}-250\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}-125\mu\text{m}$ ve $125\mu\text{m} \geq$ arasında elendi ve tane boyutuna göre fraksiyonlar oluşturuldu. Fraksiyonların ağırlıklarının yüzdeleri Çizelge 3.4’deki gibidir.

Çizelge 3.4 Cevherdeki fraksiyonların yüzdeleri

Fraksiyon	%Ağırlık
$\leq 710\mu\text{m}$	%28.04
710-500μm	%10.05
500-250μm	%16.42
250-125μm	%12.83
125$\mu\text{m} \leq$	%32.66

3.3.1 Liç denemeleri

Liç denemeleri, geri soğutuculu sistemde ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik bar büyüklüğü ve karıştırma hızı (200 devir dak⁻¹) her denemede sabit tutulmuştur.

Liç denemelerinde tane boyutunun, sıcaklığın, sürenin, katı/sıvı oranının, çözücü türünün ve çözücü derişiminin etkisi incelenmiştir. Parametreler incelenirken diğer değişkenlerin hepsi sabit tutulmuştur. Çalışmada yapılan her deney en az bir kez tekrarlanmıştır. Deney sonuçları % verim olarak hesaplanmıştır.

3.3.1.1 Tane boyutunun etkisi

Her bir fraksiyondan 5 er gram örnek alınmış ve 100 mL doygun amonyum oksalat çözeltisi ile temas ettirilmiştir. Bu deneme serisindeki diğer koşullar sabit tutulmuştur. Temas süresi 3 saat, sıcaklık 25°C'dir. Sonuçlar ICP-OES ile ölçülmüş ve % verimler hesaplanmıştır.

3.3.1.2 Çözücünün etkisi

Çözündürme denemelerinde çözücü olarak amonyum okzalat ve okzalik asit-amonyum hidroksit karışımının (pH'si 3,5'e ayarlanmış) etkisi incelenmiş, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Denemelerde sıcaklık 25°C temas süresi 3 saat, katı sıvı oranı 1g/20mL olarak sabit tutulmuş ve 125µm'lik cevher fraksiyonu kullanılmıştır. Çözündürme işlemleri sonunda elde edilen çözeltideki toryum ve NTE derişimleri ICP-OES ile ölçülmüş ve % verimler hesaplanmıştır.

3.3.1.3 Sıcaklığın etkisi

Denemelerde sıcaklıklar 25°C, 50°C ve 100°C olarak ayarlanmış öteki parametreler ise her denemede sabit olup, temas süresi 3 saat, çözücü 1M okzalik asit ve amonyak karışımıdır, çözücünün pH değeri 3,5 olarak ayarlanmıştır. Katı-sıvı oranı 1g/20mL'dir ve 125µm'lik cevher fraksiyonu kullanılmıştır. NTE ve toryum derişimlerinin analizleri ICP-OES ile yapılmış ve verimler % olarak hesaplanmıştır.

3.3.1.4 Sürenin etkisi

Sürenin etkisini incelemek için 30 dakika, 60 dakika, 120 dakika ve 180 dakikada denemeler yapılmıştır. Diğer parametreler ise sabit olup, sıcaklık 100°C, katı-sıvı oranı 1g/20mL, temas süresi 1 saat, çözücü ise 1M okzalik asit ile amonyak karışımıdır ve pH değeri 3,5'dir ve 125µm'lik cevher fraksiyonu kullanılmıştır. Çözeltilerdeki toryum ve NTE derişimleri ICP-OES ile analiz edilmiş ve verimler % olarak hesaplanmıştır.

3.3.1.5 Çözücü derişiminin etkisi

Çözücü derişiminin etkisini incelemek için pH 3,5, sıcaklık 100°C, temas süresi 60 dakika ve katı-sıvı oranı 1g/20mL'de sabit tutulmuştur. Derişimler ise 0.25M, 0.5M, 0.75M ve 1M okzalik asit ve amonyak karışımı olarak belirlenmiştir. Cevherin 125µm'lik fraksiyonu kullanılmıştır. Deney sonrasındaki çözeltiliye geçen toryum ve NTE derişimleri ICP-OES cihazında belirlenmiş ve sonuçlar % verim olarak hesaplanmıştır.

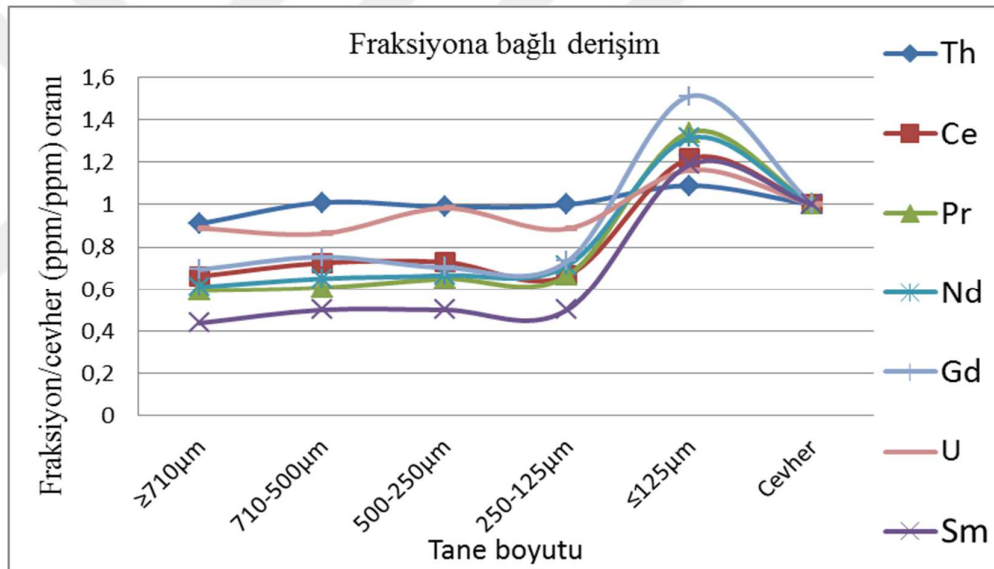
3.3.1.6 Katı/Sıvı oranının etkisi

Katı/Sıvı oranının etkisini incelemek için, katı/sıvı oranı 1g/20mL, 1g/10mL, 1g/5mL ve 1g/4mL olarak değiştirilmiştir. Diğer parametreler ise şu şekilde sabitlenmiştir; çözücü: 1M okzalik asit ve amonyak karışımı, çözücünün pH'si: 3,5, sıcaklık: 100°C, temas süresi: 60 dakika. Çözeltilerdeki toryum ve NTE derişimleri ICP-OES cihazı ile ölçülmüş ve % verim hesabı yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Tane Boyutundaki Zenginleşme

Cevherin ortalama mineral içeriği sabit olsa dahi bazı fraksiyondaki toryum ve NTE'ler farklı derişimde olabilir, bu derişim farklılaşmasına zenginleşme denir. Liç işlemlerinde en ucuz ve en verimli çözündürme genellikle en zengin fraksiyonda gerçekleşir. Bundan dolayı her fraksiyon mikrodalga çözündürme sisteminde çözündürülmüş ve çözeltilerdeki toryum ve NTE derişimleri ICP-OES cihazı ile analiz edilmiş, sonuç olarak fraksiyonlardaki derişim değışimleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

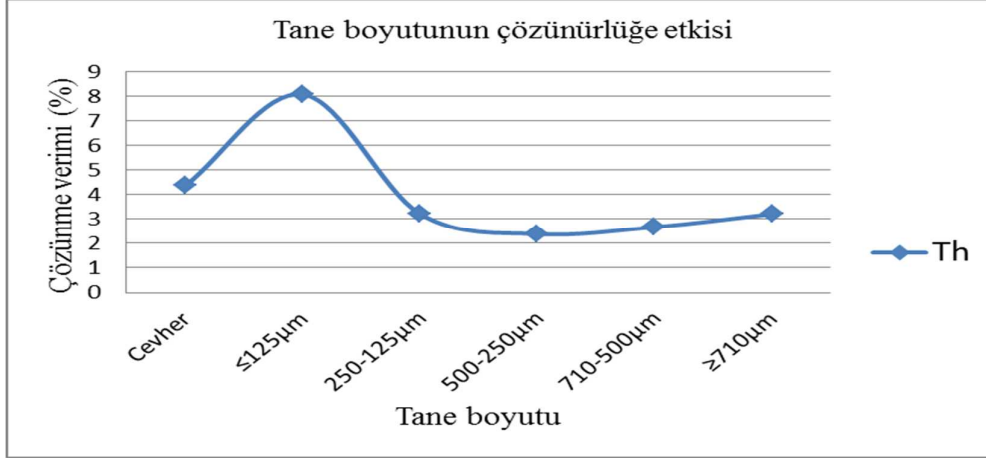


Şekil 4.1 Cevherdeki elementlerin fraksiyonlardaki dağılımları

Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi toryum ve uranyumun fraksiyonlardaki değışimleri çok küçük olmasına karşın NTE'lerin 125 μm 'deki derişimleri artmıştır. Ancak bu durum en uygun çözündürmenin 125 μm 'de olacağı anlamına gelmemektedir.

4.2 Tane Boyutunun Çözündürülmeye Etkisi

Aynı koşullarda farklı tane boyutlarındaki fraksiyon kullanılarak yapılan denemelerde çözündürme verimleri değişebilir bu değişim Şekil 4.2'deki gibidir.

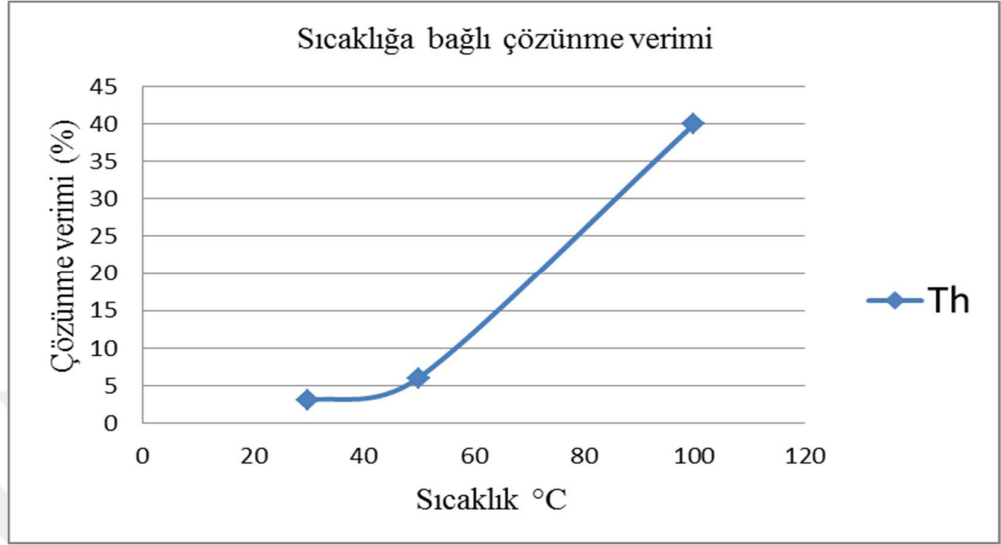


Şekil 4.2 Tane boyutunun toryum çözünme verimine olan etkisi

Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe çözünme verimi artmaktadır. Bunun nedeni ise küçük tane boyutundaki fraksiyonun yüzey alanının daha yüksek olmasına bağlıdır. Yüzey alanındaki artış çözücü moleküllerinin temas edebileceği yüzeyi artırır ve çözücü yüzeye daha fazla ve daha verimli nüfuz eder. Bundan dolayı da verim artmaktadır.

4.3 Sıcaklığın Çözündürmeye Etkisi

Sıcaklık değişimi ile çözünürlük ve difüzyon hızı değişeceğinden en önemli parametrelerden biri sıcaklık olarak kabul edilebilir. Yapılan denemeler sonucunda elde edilen sonuçların grafiği Şekil 4.3'deki gibidir.

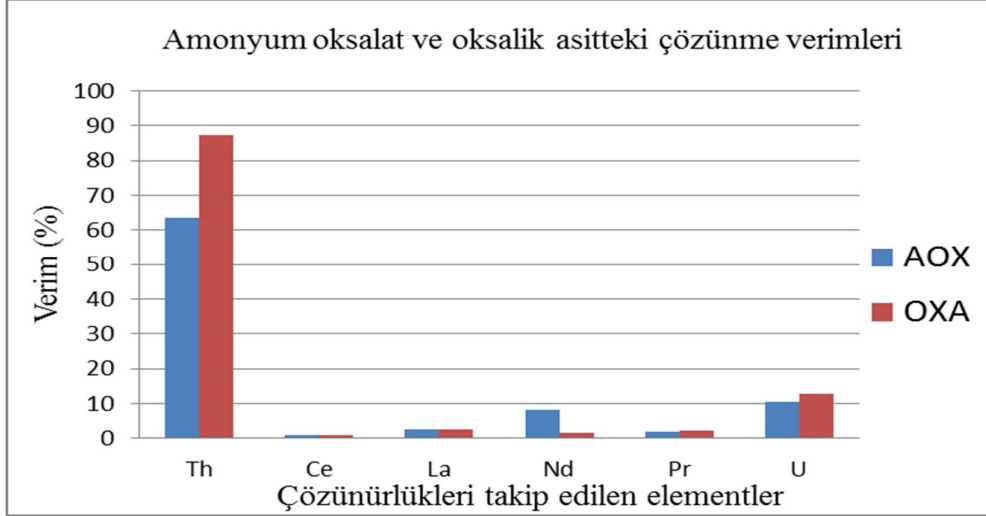


Şekil 4.3 Sıcaklığın toryum çözünme verimine etkisi

Sıcaklık artışı ile çözücü moleküllerinin enerjisi artar bu durum moleküllerin difüzyon hızını artırır, bunun yanında sıcaklık ile çözünürlüğün genellikle arttığı bilinmektedir. Bu bilgiler ışığında ve yapılan denemelerde de açıkça görüldüğü gibi 100°C'de yapılan liç işleminde elde edilen çözündürme verimi %40'a ulaşırken 25°C ve 50°C'de yapılan denemelerde elde edilen çözündürme verimleri ancak %5 civarındadır.

4.4 Çözücünün Etkisi

Bu denemelerde iki farklı çözücü kullanılarak çözücü türünün etkisi incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.4'deki grafikte görülmektedir.

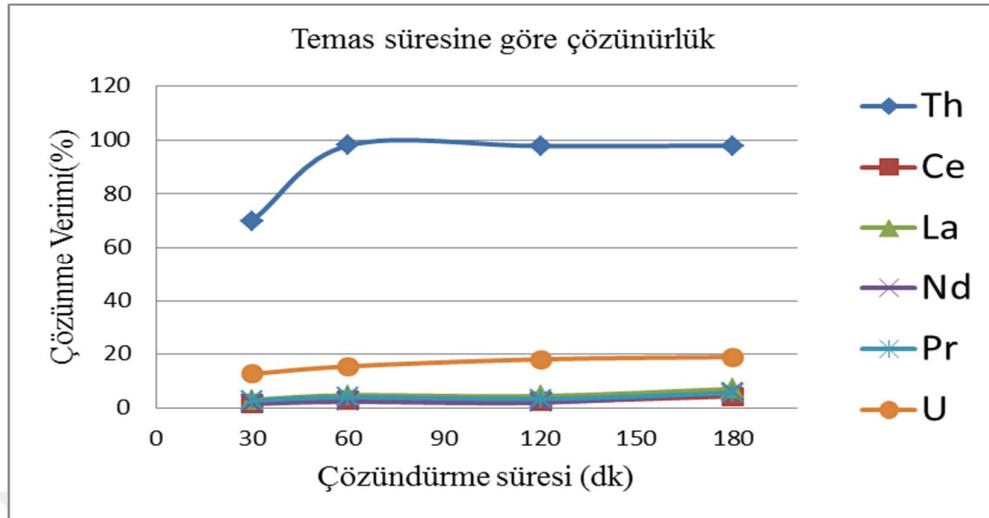


Şekil 4.4 Farklı çözücülerin cevherdeki toryum, uranyum ve NTE'leri çözme verimleri

Okzalik asit (oxa)- amonyak karışımı ve amonyum okzalatin (aox) çözdükleri elementlerin çözünme verimleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Oksalik asit – amonyak karışımı toryumu çözmede daha verimliyken NTE'leri çözememiş ve toryumu NTE'lerden daha verimli bir şekilde ayırmıştır.

4.5 Temas Sürenin Çözünmeye Etkisi

Liçing çalışmalarında en ekonomik koşulları belirlemek için temas süresinin optimize edilmesi gerekmektedir. Çalışmada 30dk ile 180dk arasında süreye karşılık elde edilen çözünme verimleri Şekil 4.5'de olduğu gibidir.

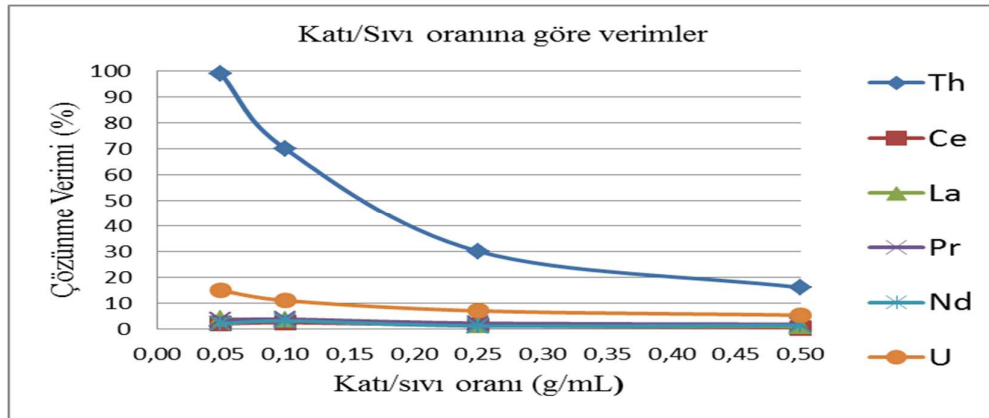


Şekil 4.5 Temas süresinin cevherdeki uranyum, toryum ve NTE çözünürlüklerine olan etkisi

30 dakika ve 60 dakika arasında çözünme verimi artmış ve toryum için %98'lik bir çözünme verimine ulaşılmıştır. NTE'lerin de çözünme verimleri süre ile artmaktadır. Gerek ekonomik nedenle gerek ise yüksek toryum çözündürme verimine ulaşılması nedeni ile, ayrıca NTE'lerin daha düşük verimde alınması istendiğinden, temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

4.6 Katı/Sıvı Oranının Verime Etkisi

Cevher çalışmalarında en ideal çözünen/çözücü oranını bulmak ve cevheri en ekonomik şekilde çözmek önemlidir. Çalışmada da katı/sıvı oranının etkisi gözlenmiştir ve sonuçlar grafik olarak Şekil 4.6'da verilmiştir.

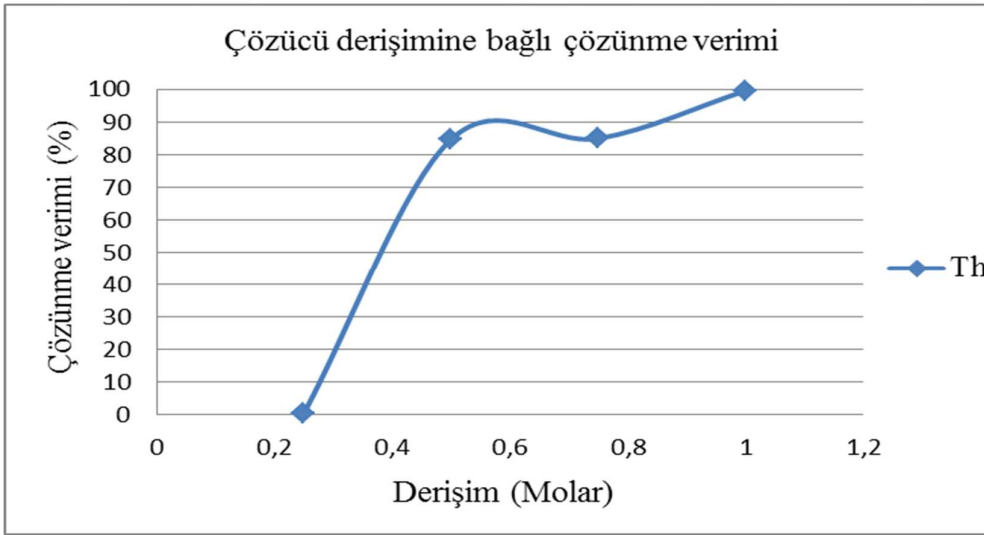


Şekil 4.6 Katı/sıvı oranının toryum, uranyum ve NTE'lerin çözünürlüklerine olan etkisi

Katı/sıvı oranı 1/20 iken yani çözücü en yüksek miktarda iken çözünme verimi en yüksektir. Çözünürlük çözücü miktarına bağlı olmasa dahi çözücü miktarı arttığında, doğru orantılı olarak çözünen de artacağından, düşük katı/sıvı oranında çözünme çok daha yüksektir buna bağlı olarak da verim yükselir.

4.7 Derişimin Etkisi

Cevher çözdürmede kullanılacak olan çözücünün derişimi özellikle ekonomik açıdan çok önemlidir. Çözücü olarak kullandığımız okzalik asit derişiminin toryum çözünme verimine etkisi Şekil 4.7'deki gibidir.



Şekil 4.7 Çözücü derişiminin toryum çözünme verimine olan etkisi

Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi çözücü derişimi arttıkça toryumun çözünme verimi artmıştır. Bunun nedeni ise ortamdaki serbest okzalat miktarının artmasıdır. Ortamdaki serbest okzalat miktarı arttığında cevherdeki toryumun okzalat ile kompleks yapması olasıdır. 1M okzalik asit ile yapılan deneylerde en yüksek verim elde edilmesine rağmen ekonomik açıdan 0,5 M okzalik asit ile çözdürme tercih edilebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmada, Eskişehir-Beylikahır bölgesinde bulunan toryum cevherinin amonyum okzalit ve okzalik asit - amonyum hidroksit çözücü karışımı ile liç koşullarını etkileyebilecek tane boyutu, çözücü türü ve derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve temas süresi parametreleri incelenmiş, toryumun çözüldürülmesinde optimum koşullar belirlenmiştir. Cevherde bulunan toryumun yüksek verim ile çözeltilmeye alınması sağlanmıştır. Toryumun aksine cevherde çok daha derişik olarak bulunan NTE'lerin çözümlenmesinin neredeyse ihmal edilebilir düzeyde (%1-%2) olduğu saptanmıştır. Çalışmada toryumun çözeltilmeye alınmasında en etken parametrenin sıcaklık olduğu saptanmıştır. Toryumun çözümlenme verimi sıcaklık ve çözücü derişimi ile doğru orantılı iken, katı/sıvı oranı ile ters orantılıdır. pH değeri 3,5 olan okzalik asit-amonyum hidroksit karışımı, ve doymuş amonyum okzalata (pH=5,6) göre toryumu çözmeye daha başarılıdır. Optimum koşullarda toryumun çözümlenme verimi %98±2 aralığındadır. Değişkenler toryum çözümlenmesine doğrudan etki ederken NTE'lerin çözümlenme verimlerinde değişim olmamıştır.

Çalışmada olumlu sonuçlar alınmış ve değişkenler optimize edilmiştir. Yöntem, cevherdeki toryum ve NTE'lerin birbirlerinden henüz liç aşamasında ayrılabilmesi konusunda, ümit vaat etmektedir. Bu veriler ışığında çözümlenmeden kalan NTE'lerin kazanılmasını sağlayacak proseslerin geliştirilmesi ile cevherin ekonomik işletiminin sağlanabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acar, M.B.** 2017, Sol-Jel Yöntemi ile (Th-Ce)O₂ Sentezinde Katkı Maddelerinin Pelet Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 253s.
- Altas, Y., Eral, M.,** 1993, Cevherden Toryum Kazanılmasında Liçing ve Ekstraksiyon Parametreleri İçin Optimum Koşulların Araştırılması, E.Ü. Rektörlüğü Araştırma Fonu Projesi No: 90 NBE 003, 1993.
- Altas, Y., Tel, H., Eral, M.,** 1999, Anion exchange separation and determination of Th and U in Eskişehir-Beylikahır ore in Turkey, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.241 No.3(1999)637-641.
- Başoğlu, S.** 2014, Uranyumun Asidik Atık Çözeltilerinden Geri Kazanılmasında TBP İmpregne Edilmiş Katıların Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 71s.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.,** 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 2p.
- Borai E.H., El-Ghany M.S.A., Ahmed I.M., Hamed, M., Shahr El-Din A.M. and Aly H.F.,** 2015, Modified acidic leaching for selective separation of thorium, phosphate and rare earth concentrates from Egyptian crude monazite, International Journal of Mineral Processing, 149, 34-41, Hot Laboratory Center, Atomic Energy Authority, Cairo, Egypt.
- Boyrazlı, M.,** Liç Yönelimleri, Sunum, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ.
- Dean, J.R.,** 1992, Atomic Adsorption and Plasma Spectroscopy, John Willey and Sons Ltd, England, 206p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ebdon,L., Evans, E. H., Fisher, A., Hill S. J.,** 1998, An Introduction to Analytical Atomic Spectroscopy, West Sussex, Willey Company, 193p.
- Eral, M.,** 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi 1, Ders Kitabı, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 72s.
- Eral, M. ve Yuşan, S.,** 2012, Radyoanalitik Kimya, Ders Kitabı, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir
- Eral, M., Sert, Ş., Tel, H., Altaş, Y. ve Kütahyalı, C.,** 2007, Eskişehir-Beylikahır Toryum Cevher Konsantresinde Toryum ve Seryumun Diğer Nadir Toprak Elementlerinden Ayrılması, Bilimsel Araştırma Proje Raporu, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 62s.
- Erentöz, C., Tokay M.,** 1959 Türkiye'nin Muhtemel Uranyum ve Toryum Bölgeleri, Isparta.
- Hiçsönmez,Ü. and Eral, M.,** Use of Extraction Chromatography for Thorium Purification from Eskişehir-Beylikahır Thorium-Rees Ore Deposit, Radiochim. Acta, 89 (2001) pp. 805-809
- İpekoğlu, B.,** 1983, Eskişehir – Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi. İTÜ Maden Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul, 105s.
- Kaplan, H .** 1977, Eskişehir - Sivrihisar - Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Nadir Toprak Elementleri ve Toryum Kompleks Cevher Yatağı, Jeoloji Mühendisliği Dergisi .
- Kırıkoğlu, S.** 1983, Fluorit-Baryt-Th-See-Lagerstätten im Gebiet von Kızılcaören, Provinz Eskişehir, west-Turkei, Doktora Tezi, Avusturya.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kursun I., Terzi M., ve Tombal. T.D., 2015, Toryum-Nadir toprak elementleri içeren Bastnazit cevherinin HCl kullanılarak çözülmesinin incelenmesi.

Lapidus, G.T and Doyle, F.M., 2015, Selective thorium and uranium extraction from monozite: 1.Single – Stage oxalate leaching, Hydrometallurgy, 154, 102-110, University of California, Department of Materials Science and Engineering, Berkeley, CA95720, USA.

Lim, H., Ibana, D. and Eksteen, J., 2016, Leaching of rare earths from fine-grained zirconosilicate ore. Journal of Rare Earths, 34, 901, Western Australia School of Mines, Curtin University, 7. Conlon Street, Waterford, 6152, Australia

Lapidus, G.T and Doyle, F.M., 2015, Selective thorium and uranium extraction from monazite: 2. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants, Hydrometallurgy, 155, 161-167, University of California, Department of Materials Science and Engineering, Berkeley, CA95720, USA.

Nükleer Akademi, Nükleer Enerjinin Türkiyedeki Gelişimi ve Güncel Durumu, <http://nukleerakademi.org/nukleer-enerji/ulkemizde-nukleer-enerji> (Erişim Tarihi, 11 Haziran 2017)

Öztürk, D., Cevher Zenginleştirme Yöntemleri, Başkent Üniversitesi <http://www.marbleport.com/madencilik-kulturu/331/cevher-zenginlestirme-yontemleri> (Erişim Tarihi, 19 Haziran)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sert, Ş., Eral, M., Tel, H., Altaş, Y., Kütahyalı, C. ve Çetinkaya, B., 2012, Deneysel Tasarım Yönergesi ile ICP-OES Parametrelerinin Optimizasyonu ve Eskişehir Beylikahır Yöresi Kompleks Cevher Örneği Analizinde Kullanılması. Bilimsel Araştırma Projesi, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 62s.

Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Douglas A., 1998, Principles of instrumental analysis, Philadelphia

Tel, H., Eral, M., Altaş, Y., Aytaş, Ş., Akyl, S., Aslani, A.A.M., Kütahyalı, C., Gürboğa, G., Kılınçarslan, A., Hiçsönmez, Ü., Sert, Ş., 2005, Eskişehir-Beylikahır Nadir Toprak Elementleri- Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi Çalışmalarına Katkı, EÜ Bilimsel Araştırma Projesi No:2003 NBE 002,İzmir.

Türkiye Elektrik İletim A.Ş. (teias), Nükleer Enerji ve Kullanımı, Türkiye'deki Durum,
<http://www.teias.gov.tr/eBulten/makaleler/2011/NUKLEER%20ENERJİ%20NEDİR/NUKLEER%20ENERJİ%20NEDİR.htm> (Erişim Tarihi, 8 Haziran 2017).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Türkiye Atom Enejisi Kurumu (TAEK), Nükleer Enerji ve Nükleer Reaktörler, Nükleer Yakıt Çevrimi <http://www.taek.gov.tr/nukleer-guvenlik/nukleer-enerji-ve-reaktorler/172-nukleer-yakit-cevrimi/471-toryum.html> (Erişim Tarihi, 13 Haziran)

World Nuclear Association, Nuclear Energy Around The World,

<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (Erişim Tarihi, 9 Haziran 2017)

World Nuclear Association, Current and Future Generation of Nuclear Energy, <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (Erişim Tarihi, 10 Haziran 2017)

Yener, G., 2006, Radyasyon Fizigi 2, Ders Kitabı, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.

Yener, G., Eral, M., Yaprak, G., Aytaş, Ş., Kumru, M.N., Altaş, Y., Tel, H., 1996, Eskişehir-Sivrihisar Th Cevherlerinin Çeşitli Radyometrik ve Kimyasal Yöntemlerle İncelenmesi: Th Ve Nadir Toprak Elementlerinin Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması, - E.Ü. Araş. Fonu Projesi, No: 92 NBE 004, 1996

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yılmaz, N., 2016, Nadir Toprak Elementleri, Sunum, Ministry of Energy and Natural Resources, Turkey , Ankara.

Yüce, A.E., 1988, Eskişehir – Beylikahır NTE’li Baritli Florit cevher yatağının barit ve florit yönünden değerlendirilmesi. İTÜ Maden Fakültesi, Doktora Tezi, 120s.

Zhu, Z., Pranolo, Y. and Cheng, C.Y., 2015, Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production, Minerals Engineering, 77, 185–196, CSIRO Mineral Resources Flagship, Australia.

ÖZGEÇMİŞ

Bekir ÖZKAN, 1992 yılında İzmir’de doğdu. İlk öğretimini İzmir’de Hakimiyet-i Milliye ilk öğretim okulunda tamamladı. İlköğretimini tamamladıktan sonra Liseyi de İzmir’de İzmir Anadolu Lisesinde okudu ve 2010 yılında mezun oldu. 2010 Yılında Ege Üniversitesi Kimya bölümünde okumaya hak kazandı 2010 yılında Üniversite Hazırlık bölümünde öğrenim gördü ve 2011 yılında mezun oldu. 2011-2012 eğitim öğretim yılında Ege Üniversitesi Kimya bölümünde öğrenimine başladı ve bölümden 2016 yılında mezun oldu. 2016 yılında Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü’nde yüksek lisans öğrenimine hak kazandı.