



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**TORYUM VE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİNDE
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Bekir ÖZKAN

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

İzmir
2023

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**TORYUM VE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİNDE
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Bekir Özkan

Danışman : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı
Nükleer Teknoloji Doktora Programı

İzmir
2023

KABUL ONAY SAYFASI

Bekir ÖZKAN tarafından doktora tezi olarak sunulan “ Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Nanokompozit Malzemelerin Etkinliğinin İncelenmesi ” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 19/06/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:**İmza:**

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

.....

Raportör Üye: Prof. Dr. Süleyman İNAN

.....

Üye: Prof. Dr. Müşerref ARDA

.....

Üye: Prof. Dr. Cem GÖK

.....

Üye: Doç. Dr. Ümit Hüseyin KAYNAR

.....



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Nanokompozit Malzemelerin Etkinliğinin 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.

19/06/2023

Bekir ÖZKAN



ÖZET

TORYUM VE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİNDE NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZKAN Bekir

Doktora Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Haziran 2023, 109 sayfa

Toryum ve nadir toprak elementleri açısından değerlendirildiğinde dünyanın en önemli cevherlerinden biri olan Eskişehir-Beylikova cevheri kompleks (kalsit, florit, barit) bir cevher olup esasen karbonatit yapılı bir cevher türüdür. Tezde cevher sülfirik asit ve hidroklorik asit ile liç edilmiş ve liç işlemlerinde, asit derişimi, sıcaklık, süre ve cevher/asit oranının etkisi incelenmiştir. Elde edilen likördeki toryum ve NTE'ler sonrasında okzalik asit ile çöktürülmüş ve %95'in üzerinde saflığa sahip Th-NTE okzalat çökeleği elde edilmiştir. Bu çökelek sonrasında adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere çözündürülmüş ve stok çözelti olarak depolanmıştır. Tetra etil orto titanat, tetra etil orto silikat ve tetra bütıl orto zirkonat organometlik bileşiklerden yola çıkarak hidrotermal yöntem ile nano boyutlarda TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 sentezlenmiştir. Elde edilen oksitlerin boyutları sırası ile 20-25nm, 40-45nm ve 300-350nm 'dir. Elde edilen oksitler poli akrilo nitril ile kombine edilerek adsorpsiyon işlemine uygun küre yapıda nanokompozit adsorbanlar sentezlenmiştir. Cevherden elde edilen stok çözelti kullanılarak her bir adsorban ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Temas süresi, çözelti pH'ı, sıcaklık ve çözelti/adsorban oranının adsorpsiyon kapasitesine ve dağılım katsayısına (K_D) etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde SiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN ve TiO_2 -PAN'ın toplam adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 12.18 mg/g, 15.40 mg/g, 16.45 mg/g'dır. Adsorpsiyon işlemleri sonucunda K_D değerleri incelendiğinde elementlerin; U, Th, Gd, Eu ile Pr, Sm, Y, Nd, Ce, La olarak iki gruba ayrıldığı görülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Cevher, liç, toryum, nadir toprak elementleri, nanokompozit, adsorpsiyon.



ABSTRACT**INVESTIGATION OF THE NANOCOMPOSITES EFFICIENCY ON THE
SEPARATION AND PURIFICATION PROCESSES OF THORIUM AND
RARE EARTH ELEMENTS**

ÖZKAN Bekir

PhD in Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

June 2023, 109 sayfa

When evaluated in terms of thorium and rare earth elements, the Eskişehir-Beylikova ore, which is one of the most important ores in the world, is a complex (calcite, fluorite, barite) ore and is essentially a carbonatite type. In the thesis, the ore was leached with sulfuric acid and hydrochloric acid and the effects of acid concentration, temperature, contact time and ore/acid ratio on leaching processes were investigated. Thorium and rare earth elements in the obtained liquor was then precipitated with oxalic acid and Th-REE oxalate precipitate with a purity of over 95% was obtained. This precipitate was then dissolved and stored as a stock solution for use in adsorption studies. TiO_2 , ZrO_2 and SiO_2 in nano particles were synthesized by hydrothermal method starting from tetra ethyl ortho titanate, tetra ethyl ortho silicate and tetra butyl ortho zirconate organometallic compounds. The sizes of the oxides obtained are 20-25nm, 40-45nm and 300-350nm, respectively. By combining the obtained oxides with poly acrylo nitrile, spherical nanocomposite adsorbents suitable for adsorption process were synthesized. Adsorption studies were carried out with each adsorbent using the stock solution obtained from the ore. The effects of contact time, solution pH, temperature and solution/adsorbent ratio on adsorption capacity and distribution coefficient (K_D) were investigated. When the data obtained are examined, the total adsorption capacities of SiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN and TiO_2 -PAN are 12.18 mg/g, 15.40 mg/g and 16.45 mg/g, respectively. When the K_D values of the elements are examined as a result of the adsorption processes; It is seen that it is divided into two groups as U, Th, Gd, Eu and Pr, Sm, Y, Nd, Ce, La.

Keywords: Ore, leach, thorium, rare earth elements, nanocomposite, adsorption.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamda gerçek bir örnek üzerine eğilmek ve baştan sona bir akış halinde tüm kimyasal proseslere hâkim olacağım bir çalışma yapmak en büyük isteğim ve önceliğimdi.

Özel sektörde bir araştırmacı olarak çalışırken tez çalışmalarımı yapmak benim için kısmen zorlayıcıydı. Bu zorlayıcı durumdan dolayı kimi zaman hevesimi ve isteğimi kaybetsem de hiçbir zaman yılmayarak ve emin adımlarla ilerleyerek bu zorlukların üstesinden geldiğimi düşünüyorum.

Geriye dönüp baktığımda bu uzun, zorlu yılların aslında ne kadar da kısa olduğunu ve hızlı geçtiğini şimdi idrak edebildim ve aslında ne kadar doğru bir yolda ilerlemiş olduğumu anladım.

İZMİR

19/06/2023

Bekir ÖZKAN



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL ONAY	iii
EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ	v
ETİK KURALLARA.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER	xvii
TABLO DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Dünyada ve Ülkemizde Nükleer Enerji.....	6
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi	8
2.2.1 Uranyum yakıt çevrimi	8
2.2.2 Toryum yakıt çevrimi	14
2.3 Nadir Toprak Elementleri	16
2.3.1 Özellikleri ve kullanım alanları	16
2.3.2 Nadir toprak elementlerinin mineralleri	18
2.3.3 Dünya'daki önemli NTE cevherleri.....	20
2.3.4 Türkiye'deki NTE kaynakları.....	23
2.3.5 NTE cevher işleme	25
2.3.6 Nadir toprak elementleri ticari bilgiler	26
2.3.7 Dünya nadir toprak elementi üretimi.....	27
2.4 Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri.....	29
2.4.1 Çöktürme	30
2.4.2 Solvent ekstraksiyonu.....	30
2.4.3 Adsorpsiyon.....	31
2.5 Adsorbanlar.....	34
2.5.1 Nano kompozit malzemeler	34
2.5.2 Metal oksitler	35
2.5.3 Polimerler	37

2.6	Literatür Özeti	39
3.	Malzeme ve Yöntem	44
3.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	44
3.2	Yöntem.....	45
3.2.1	Analiz yöntemleri.....	45
3.3	Deneysel Çalışmalar	47
3.3.1	Liç denemeleri.....	49
3.3.2	Çöktürme.....	52
3.3.3	Adsorban Sentezi	53
3.3.4	Adsorpsiyon çalışmaları.....	58
3.3.5	Desorpsiyon çalışmaları	59
3.3.6	Metal oksitler ve PAN'ın adsorpsiyona olan katkısı	59
4.	Bulgular ve Gözlemler	61
4.1	Liç Denemeleri.....	61
4.1.1	Cevher kavurma işleminin etkisi.....	61
4.1.2	Liç süresinin etkisi	62
4.1.3	Asit derişiminin etkisi	63
4.1.4	Katı / Sıvı oranının etkisi	64
4.1.5	Sıcaklığın etkisi.....	65
4.1.6	Optimum koşullarda yapılan liç denemeleri	66
4.2	Okzalit Çöktürmesi ve XRF ile Safsızlık Analizi	68
4.3	Nano Oksitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	69
4.3.1	Zeta sizer analizi	69
4.3.2	Zeta potansiyel analizi	71
4.3.3	SEM analizi.....	72
4.3.4	Nano oksit ve nano kompozitlerin BET yüzey alanı analizi.....	73
4.4	Adsorpsiyon Denemeleri.....	74
4.4.1	pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi	75
4.4.2	Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi	77
4.4.3	V / m oranının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	79
4.4.4	Ortam sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi	81
4.4.5	Başlangıç çözelti pH' sinin dağılım katsayısına etkisi.....	83
4.4.6	Temas süresinin dağılım katsayısına etkisi	85
4.4.7	V / m oranının dağılım katsayısına etkisi.....	87

4.4.8	Ortam sıcaklığının dağılım katsayısına etkisi.....	89
4.4.9	Termodinamik özelliklerin incelenmesi	90
4.5	Desorpsiyon	93
4.6	Metal Oksitler ve PAN'ın Adsorpsiyona Katkısı	95
4.7	Gözlemler ve Öneriler	96
4.7.1	Liç işlemi	96
4.7.2	Ardışık çöktürme işlemi	97
4.7.3	Nano metal oksitlerin sentezi.....	97
4.7.4	Nano kompozit malzemelerin sentezi.....	97
4.7.5	Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları	98
4.7.6	ICP-OES ölçümleri.....	98
5.	Sonuçlar ve Tartışma	99



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. 1 Dünya toplam elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (IAEA, 2019).....	1
Şekil 1. 2 Ülkelere göre nükleer enerji üretim miktarı (IAEA, 2022).....	2
Şekil 1. 3 Toryumun bir nötron yakaladıktan sonra geçirdiği nükleer dönüşüm. ...	3
Şekil 2. 1 Uranyum yakıt çevrim şeması	9
Şekil 2. 2 Basit bir solvent ekstraksiyonu düzeneği (t0 anındaki sulu faz ve organik faz)	10
Şekil 2. 3 Basit bir solvent ekstraksiyonu düzeneği (t1 anındaki sulu faz ve organik faz)	11
Şekil 2. 4 Uranyum izotopik zenginleştirme proses şeması	13
Şekil 2. 5 Toryum cevher işleme ve ThO ₂ yakıt üretim şeması.....	15
Şekil 2. 6 NTE'lerin periyodik tablodaki konumları.....	17
Şekil 2. 7 Türkiye'deki potansiyel NTE cevherleri ve kayaç yapıları	23
Şekil 2. 8 Cevherden NTE, Th ve U işleme akım şeması (IAEA TECDOC-1892, 2011).....	26
Şekil 2. 9 Ülkelere göre yıllık NTO üretimi (statista.com, Eylül 2022).....	27
Şekil 2. 10 Küresel yıllık NTO üretimi (statista.com, Eylül 2022)	28
Şekil 2. 11 Solvent ekstraksiyonu proses şeması A) proses öncesi B) proses sonrası fazlar arasındaki çözünmüş madde dağılımı.....	31
Şekil 2. 12 Bir adsorbanın çözeltideki iyonları adsorplama şekli.	32
Şekil 2. 13 İyon değiştiricinin çözeltideki iyonlar ile kendi yapısındaki iyonları değiştirme şekli.....	33
Şekil 2. 14 Fiziksel yapılarına göre polimer çeşitleri	38
Şekil 2. 15 PAN moleküler yapısı	38
Şekil 3. 1 Tez çalışmasına ilişkin akış şeması	48
Şekil 3. 2 Liç denemelerinde kullanılan deney düzeneği	50
Şekil 3. 3 Liç denemesinden sonra likörün süzülerek cevher posasından ayrılması	50
Şekil 3. 4 Liç liköründen okzalat çökeleğinin elde edilmesi	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
Şekil 3. 5 Cevherin işlenerek saf Th, NTE konsantresi elde edilmesi işlem şeması	53
Şekil 3. 6 Soft template yöntemi ile mezoporöz nano partikül eldesi işlem şeması	54
Şekil 3. 7 Nanopartikül sentezinde kullanılan hidrotermal reaktör	55
Şekil 3. 8 Nano kompozit oluşum şeması	57
Şekil 3. 9 Nano kompozit sentezi reaksiyon şeması	57
Şekil 4. 1 H ₂ SO ₄ ile liç verimine kavurma sıcaklığının etkisi	61
Şekil 4. 2 HCl ile liç verimine kavurma sıcaklığının etkisi	62
Şekil 4. 3 H ₂ SO ₄ ile liç verimine sürenin etkisi	62
Şekil 4. 4 HCl ile liç verimine sürenin etkisi	63
Şekil 4. 5 H ₂ SO ₄ ile liç verimine asit derişiminin etkisi	63
Şekil 4. 6 HCl ile liç verimine asit derişiminin etkisi	64
Şekil 4. 7 H ₂ SO ₄ ile liç verimine Katı / Sıvı oranının etkisi	64
Şekil 4. 8 HCl ile liç verimine Katı / Sıvı oranının etkisi	65
Şekil 4. 9 H ₂ SO ₄ ile liç verimine sıcaklığın etkisi	65
Şekil 4. 10 HCl ile liç verimine sıcaklığın etkisi	66
Şekil 4. 11 Optimum koşullarda liç denemesi H ₂ SO ₄	67
Şekil 4. 12 Optimum koşullarda liç denemesi HCl	67
Şekil 4. 13 TiO ₂ ve pluronic F-127 içeren TiO ₂ zeta sizer sonuçları	70
Şekil 4. 14 ZrO ₂ ve pluronic F-127 içeren ZrO ₂ zeta sizer sonuçları	70
Şekil 4. 15 SiO ₂ ve pluronic F-127 içeren SiO ₂ zeta sizer sonuçları	71
Şekil 4. 16 Pluronic F-127 içeren TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ zeta potansiyel sonuçları	72
Şekil 4. 17 TiO ₂ nano oksit SEM görüntüsü	72
Şekil 4. 18 ZrO ₂ nano oksit SEM görüntüsü	73
Şekil 4. 19 SiO ₂ nano oksit SEM görüntüsü	73
Şekil 4. 20 TiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH sinin etkisi	75
Şekil 4. 21 ZrO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH' sinin etkisi	76
Şekil 4. 22 SiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH' sinin etkisi	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 4. 23 TiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi.....	77
Şekil 4. 24 ZrO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi.....	78
Şekil 4. 25 SiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi.....	78
Şekil 4. 26 TiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V /m oranının etkisi.....	79
Şekil 4. 27 ZrO ₂ -PAN nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V / m oranının etkisi.....	80
Şekil 4. 28 SiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V / m oranının etkisi.....	80
Şekil 4. 29 TiO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi	81
Şekil 4. 30 ZrO ₂ -PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi	82
Şekil 4. 31 SiO ₂ -PAN ın adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi	82
Şekil 4. 32 TiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri	83
Şekil 4. 33 ZrO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri	84
Şekil 4. 34 SiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri	84
Şekil 4. 35 TiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen KD değerleri .	85
Şekil 4. 36 ZrO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen KD değerleri .	86
Şekil 4. 37 SiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen KD değerleri.	86
Şekil 4. 38 TiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri....	87
Şekil 4. 39 ZrO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri ..	88
Şekil 4. 40 SiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri....	88
Şekil 4. 41 TiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 4. 42 ZrO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri.....	89
Şekil 4. 43 SiO ₂ -PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri	90
Şekil 4. 44 Yüklü TiO ₂ -PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi.....	93
Şekil 4. 45 Yüklü ZrO ₂ -PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi.....	94
Şekil 4. 46 Yüklü SiO ₂ -PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi.....	94
Şekil 4. 47 Nano metal oksitler, metal oksit-PAN nano kompozitler ve PAN ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri.....	95
Şekil 4. 48 Nano metal oksitler, metal oksit-PAN nano kompozitler ve PAN ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri (Ce ve La için)	96

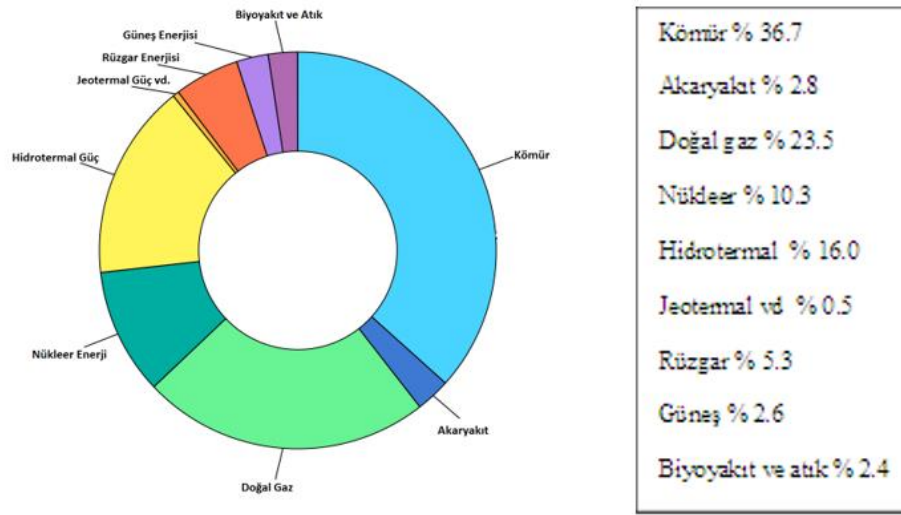
TABLO DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2. 1 Hafif ve ağır NTE' lerin kütle, atom numaraları ve yer kabuktaki derişimleri.....	18
Tablo 2. 2 NTE mineralleri ve kimyasal yapıları	19
Tablo 2. 3 Dünyadaki önemli NTE kaynakları (a) (Gosen, V., et. al., 2017).....	20
Tablo 3. 1 Cevherin partikül boyutunun fraksiyonel dağılımı	45
Tablo 3. 2 Cevher fraksiyonlarındaki Th, U ve NTE derişimleri.....	45
Tablo 3. 3 Adsorpsiyon çözeltisinin içeriğı.....	58
Tablo 4. 1 Likörlerden elde edilen çökeleklerin safsızlık dereceleri XRF analizi	68
Tablo 4. 2 Elde edilen çökeleklerin içeriğı ICP-OES analizi	69
Tablo 4. 3 Sentezlenen nano oksit malzemeler	69
Tablo 4. 4 Nano metal oksit ve nano kompozitlere ilişkin yüzey alanı ve porozite sonuçları.....	74
Tablo 4. 5 Adsorpsiyon çözeltisinin elementel içeriğı	75
Tablo 4. 6 Nanokompozit malzemeler ve adsorpsiyon çözeltisindeki elementlere ilişkin LnKd-1/T grafiklerinin doğru denklemleri.....	91
Tablo 4. 7 TiO ₂ -PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri	92
Tablo 4. 8 ZrO ₂ -PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri	92
Tablo 4. 9 SiO ₂ -PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri	92

1. GİRİŞ

Enerji, bir sistemin çalışabilmesi için gerekli olan kaynaktır, mükemmel bir sistem dahi enerji olmadan iş üretemez. Günümüzde hayatımızın hemen her alanında işimizi kolaylaştıran sistemlere ve araçlara ihtiyaç duyarız. Bu araçlar ve sistemler bize zaman kazandırır ve bunu yaparken de enerji tüketir.

Enerji, birçok farklı kaynaktan üretilip kullanılabilir. Güncel verilere göre üretilen elektrik enerjisinin %63'ü fosil yakıtlardan, %16'sı hidroelektrik santrallerden, %10.3'ü nükleer kaynaklardan, %8.4'ü güneş, rüzgar gibi yenilenebilir kaynaklardan ve %2.4'ü biyo yakıtlardan elde edilmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1. 1 Dünya toplam elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (IAEA, 2019).

2021 yılında 23.500 TWh civarında olan küresel elektrik tüketiminin 2030 yılında 26.500 TWh'in üzerine çıkması tahmin edilmektedir.

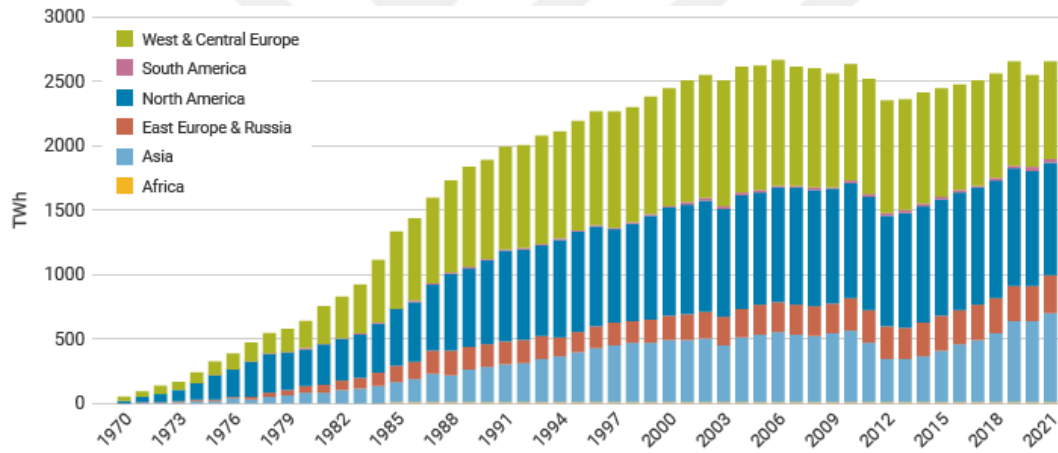
Günümüzde elektrik enerjisinin yoğun bir şekilde fosil yakıtlardan üretilmesi küresel ısınmanın hızla ilerlemesine sebep olmuştur. Enerji tüketimindeki artış göz önüne alındığında farklı enerji kaynaklarına yönelmek büyük önem taşımaktadır.

Çevre, sürdürülebilirlik, güvenlik ele alındığında yenilenebilir enerji kaynakları büyük ölçüde öne çıkmaktadır. Ancak yaygın olarak tercih edilen güneş enerjisi dahi 1.5×10^{-6} J/m³ enerji yoğunluğuna sahiptir. Diğer dezavantajlarının yanında endüstriyel tasarım, verimlilik ve maliyet açısından ele alındığında düşük

enerji yoğunluğu yenilenebilir kaynakların en büyük dezavantajlarından (Tylor and Francis, 2008).

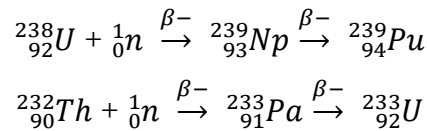
Nükleer enerji, 1500 J/m^3 gibi yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve büyük miktarda enerji görece olarak küçük bir hacimde elde edilebilmektedir. Bu sayede yüksek miktarda enerjiyi düşük miktarda karbon salınımı ile tek bir merkezde üretmek mümkündür.

Enerji bakımından risk dağılımı yapabilmek için bir ülkenin harcadığı enerjiyi çeşitli kaynaklardan üretmesi gerekir. Böylece küresel piyasalardaki enerji kaynağı fiyatlarında yaşanabilecek dalgalanmalardan minimum ölçüde etkilenmek mümkün olur. Enerji yoğunluğu ve karbon salınımı açısından nükleer enerji, fosil yakıtlarla çalışan enerji santrallerine göre büyük avantajlara sahiptir. Nükleer enerji üretiminde ülkelere göre üretim grafiği Şekil 1.2'deki gibidir.

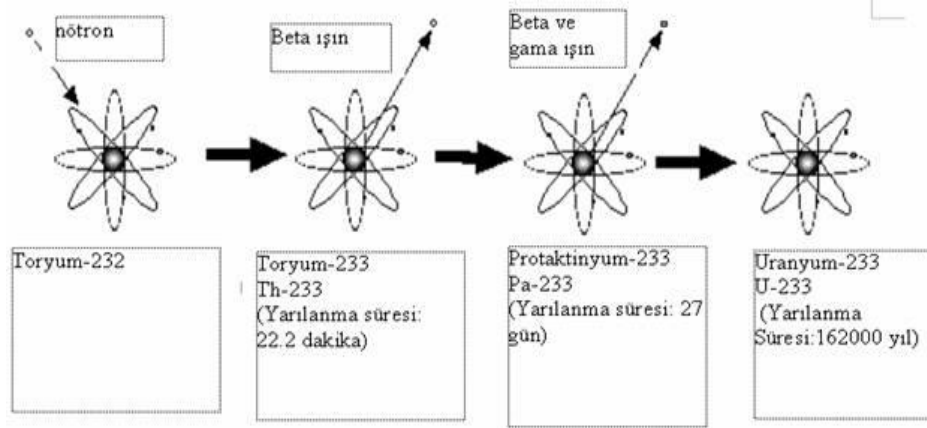


Şekil 1. 2 Ülkelere göre nükleer enerji üretim miktarı (IAEA, 2022).

Elektrik enerjisi üretmek için tasarlanan nükleer reaktörlerde yakıt olarak $^{235}_{92}\text{U}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$, $^{233}_{92}\text{U}$ gibi fisil çekirdekler kullanılır. Doğada sadece $^{235}_{92}\text{U}$ fisil çekirdek olarak bulunmaktadır. $^{233}_{92}\text{U}$ ve $^{239}_{94}\text{Pu}$ ise yapay olarak elde edilir. (Benedict et. al., 1981)



Fertil (üretken) bir element olan $^{232}_{90}\text{Th}$ Şekil 1.3'deki görselde gösterilen reaksiyon sayesinde nükleer reaktörlerde yakıt olarak kullanılabilir.



Şekil 1. 3 Toryumun bir nötron yakaladıktan sonra geçirdiği nükleer dönüşüm.

Yeryüzünde uranyuma göre daha yüksek oranda bulunan $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{233}_{92}\text{U}$ 'e dönüştüğünde $^{235}_{92}\text{U}$ 'e göre birçok avantajı bulunmaktadır. $^{233}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$ 'e göre,

- Düşük nötron absorpsiyonuna sahip olan,
- Zenginleştirilmeye ihtiyacı olmayan,
- Daha düşük maliyete üretilebilen bir malzemedir.

Toryumlu reaktörler çok yüksek sıcaklıkla çalıştıklarından enerji yoğunlukları fazla olan, termal enerjileri ve verimlilikleri yüksek olan enerji üretiminin yanında hidrojen gibi yakıtların üretimini de yapabilen tesislerdir (world-nuclear.org, 2022).

Her bir element gibi toryum da yer kabukta mineral olarak çözünmüş şekilde bulunur. Genel olarak Nadir Toprak Elementleri (NTE) ile birlikte bulunan toryumun öncelikle kimyasal işlemlerle saflaştırılması gerekir. Bu saflaştırma aşamasında elde edilebilecek olan nadir toprak elementleri de yüksek teknolojiye sahip birçok sektörde kullanılan önemli ham maddelerdendir.

Periyodik cetvele bakıldığında NTE'ler Lantanit serisi ile Y ve Sc'yi içine alan element grubudur. Yarı iletkenlerde, elektrik motorlarda, kamera lenslerinde, telefon ve televizyon ekranlarında, güneş panellerinde, elektro manyetik mıknatısların yapısında bulunan bu elementler yüksek teknolojiye sahip ürünlerin üretildiği birçok sektörde çokça kullanılır.

Cevherlerde bir arada bulunan toryum ve NTE'ler kullanılmadan öncelikle cevherdeki safsızlıklardan, sonrasında da birbirinden ayrılarak saflaştırılmalıdır.

Kullanıldıkları sektörler bakımından toryumun NTE içerisinde, NTE'lerin ise yüksek nötron yakalama kapasitelerinden ötürü nükleer yakıtların içerisinde bulunması istenmez. Bundan dolayı Th ve NTE'lerin birbirlerinden ayrılması önem arz etmektedir.

Toryum ve NTE mineralleri toprak içerisinde çözünmüş halde bulunduğundan kırma-öğütme gibi basit fiziksel işlemlerle cevherden kazanılmaları mümkün değildir. Toryum ve NTE'lerin saflaştırılma aşamasındaki ilk kimyasal uygulama, toryum ve NTE'lerin cevherin ana yapısından ayrılıp çözeltiye alınma işlemi olan liç işlemidir. Liç işlemi asidik, bazik çözeltilerle veya tuzlu, şelatlayıcı çözeltiler ile yapılabilir. Çözeltiye alınan elementler solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon-desorpsiyon, çöktürme gibi ayırma-saflaştırma işlemleri ile safsızlıklardan arındırılırlar.

Solvent ekstraksiyonunda organik bir solvent ile liç işlemi ile elde edilen konsantr belirlili bir süre temas ettirilir ve solvante geçen elementler ardından bir sıyırma ajanı yardımıyla (asit, baz, şelatlayıcı ajanlar vb.) sıyırılır.

Çöktürme işleminde çözeltinin içerisinde toryum ve NTE'lerin çözülmeyen tuzlarını oluşturacak ajanlar eklenir. Seçici bir çöktürme ile toryum ve NTE'ler çözeltiden çöktürülerek çözelti ortamından ayrılır. Elde edilen çökelek uygun solüsyonlarla yıkanarak safsızlıklardan ayrılır. (IAEA TECDOC-1892, 2011)

Adsorpsiyon-Desorpsiyon yönteminde ise toryum ve NTE içeren çözelti bir adsorbanla belirlili bir süre temas ettirilir. Çözeltideki iyonlar adsorbanın aktif noktalarında, porlarında veya yüzeylerinde tutunur. Adsorpsiyona ek olarak iyon değişim prosesi de yaygın olarak görülür. Adsorbanın yüzeyinden bir iyon çözeltiye geçerken çözeltideki bir iyon, adsorbanın iyon kaybettiği bölgeye yerleşir. Bazı elementler adsorbanın yüzeyinde tutunurken diğer elementler çözeltide kalır ve ayırma gerçekleştirilir. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra, genel olarak asidik bir çözelti ile desorpsiyon işlemi gerçekleştirilir.

Adsorban olarak birçok malzeme kullanılabilir, iyi bir adsorbanın kapasitesinin yüksek, seçici, kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklı, küresel yapıda ve akışkan olması beklenir. Genel olarak ticari iyon değiştirici reçineler, metal oksitler, kompozitler ve aktif karbon gibi materyaller kullanılabilir. Adsorpsiyon işleminde teorik olarak partikül boyutu ne kadar düşükse (küçük ise) adsorpsiyon hızının o kadar fazla ve

adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması beklenir. Ancak küçük partikül boyutu, adsorban-çözelti ayrımını zorlaştıracığından bu problemin önüne geçilmesi özellikle büyük ölçekli tesisler için büyük önem arz eder.

Toryum ve NTE içeren cevherler çeşitli yöntemlerle tespit edilip işletmeye açılmaktadır. Ülkemizde de yapılan araştırmalara göre birçok bölgede toryum ve NTE ihtiva eden cevherlere rastlanılmaktadır. Bu cevherlerden en bilindik olanı Eskişehir-Beylikova yöresinde bulunan cevherdir (Öztürk ve ark., 2018).

Tez çalışmasında, Eskişehir-Beylikova cevherinden yola çıkılarak cevherin ilk olarak fiziksel ön işleminden geçirilmesi ve ardından çeşitli mineral asitlerle liç işlemi yapılması, elde edilen liç liköründen çöktürme ile toryum ve NTE'lerin ayrılması planlanmıştır. Elde edilen toryum ve NTE içeren çökelek tekrardan çözülerek liç likörüne göre daha saf bir çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen SiO_2 , ZrO_2 ve TiO_2 nano partikülleri poli akrilo nitril (PAN) ile kombine edilerek nano kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Elde edilen konsantre çözelti ve nano kompozit malzemeler ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüş ve nano kompozit malzemelerin ayırma-saflaştırma performansları incelenmiştir.

Eskişehir-Beylikova cevherinden kazanılacak olan toryum ve NTE'lerin liç koşullarının, elde edilen liç liköründen saf toryum ve NTE konsantresi elde edilme koşullarının belirlenmesi ve PAN- (SiO_2 , ZrO_2 ve TiO_2) nano kompozitlerinin hazırlanması, toryum ve NTE'ler için ayırma saflaştırma performanslarının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Dünyada ve Ülkemizde Nükleer Enerji

Radyasyon, çekirdeksel değişim ve nükleer fisyon 1895-1945 aralığında geliştirilmiş ve keşfedilmiştir. Bahsi geçen bu süreç içerisinde en büyük teknolojik gelişme 1939 ile 1945 arasında kat edilmiştir. Altı yıllık bu süreç içerisinde esas olarak bomba yapımına odaklanma söz konusu olmuştur. 1945 yılından itibaren ise nükleer enerjinin elektrik üretimi için kullanılması üzerine eğilim artmış ve 1956'dan günümüze kadar olan süreçte nükleer güç tesislerinin ana odak noktası sürdürülebilir enerji üretimi olmuştur.

Dünyada ilk nükleer reaktör Enrico Fermi'nin 1942 yılında yürüttüğü proje sonucunda kurulan reaktördür. Geniş çaplı elektrik enerjisi üretme amacı ile tasarlanan ve inşa edilen ilk nükleer güç santrali Haziran 1954 de Sovyet Rusya'da Obninsk'de faaliyete geçmiştir, ticari anlamda kullanılan ilk nükleer güç santrali ise İngiltere'de 1956 yılında elektrik üretimine başlamıştır. (world-nuclear.org., 2022). Özellikle gelişmiş ülkelerde bu yıllardan sonra nükleer reaktörler ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır.

Ülkemiz özellikle son yıllarda nükleer alanda gözle görülür bir ilerleme kaydetmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse;

Amerika Birleşik Devletleri ile Türkiye arasında işbirliği konusunda anlaşılmıştır (1955).

Atom Enerjisi Komisyonu'nun (AEK) kurulması (1956).

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı üyelerine Türkiye de katılmıştır (1957).

TR-1 isimli nükleer araştırma reaktörü Küçük Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi (ÇNAEM) bünyesinde faaliyete geçmiştir (1962).

Akkuyu Nükleer güç reaktörü için "yer lisansı" verilmiştir (1976).

Türkiye, nükleer enerjinin kötü amaçlı kullanılmamasına, nükleer silahların yapımında veya yayımında aracı olmayacağına dair taahhüt vermiştir (1980).

Türkiye, nükleer santrallerinin barışçıl amaçlarla kullanıldığını göstermek için uluslararası denetçiler tarafından denetlenip gözlenmesine onay veren “safeguards” anlaşmasını imzalamıştır (1981).

Atom enerjisi Kurumu’nun adı “Türkiye Atom Enerjisi Kurumu” (TAEK) olarak değiştirilmiştir (1982).

Türkiye, Nükleer Enerji Ajansına üye olmuştur (1984).

Çernobil nükleer kazası gerçekleşmiştir. Bu olayın yarattığı olumsuz etkiden dolayı Türkiye’de nükleer çalışmalar ve nükleer ilerleme askıya alınmıştır (1986).

Akkuyu nükleer santral projesi tekrardan gündeme gelmiş ve yatırım programına dahil edilmiştir (1993).

Dünya’daki güncel durumu görmek, Türkiye’ye en uygun santraller türlerini belirlemek amacı ile ihale yapılmış ve Güney Kore’den KAREI firması ve Türkiye’den GAMB firması ile sözleşmeler imzalanmıştır (1994-1995).

Türkiye’nin ilk nükleer güç santrali olması planlanan Akkuyu nükleer güç santrali için uluslararası düzeyde ihaleye çıkılmıştır (1996).

Santral için üç teklif alınmıştır (1997).

İhale sonucunda karar açıklama ard arda ertelenmiş ve sonrasında ihale iptal edilmiştir (2000).

TAEK, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı bünyesine alınmıştır (2002).

TAEK, toplam kapasitesi 5000 MWe olan üç reaktör inşa edeceğini açıklamıştır (2004).

TAEK, Nükleer Teknoloji Merkezinin kurulacağını açıklamıştır (2004).

Sinop, Türkiye’nin ilk nükleer santralinin kurulacağı yer olmuştur (2006).

Ulusal Nükleer Enerji Geliştirme Programı’na başlanmıştır (2007-2015).

Nükleer güç santrallerinde üretilecek enerjinin satılması, dağıtımı ve santrallerin işletilmesi ile ilgili kanun tasarısı TBMM tarafından kabul edilerek yasa haline getirilmiştir. Karar 20.11.2007 tarihinde resmi gazetede yayımlanmıştır (2007).

Mersin Akkuyu’da kurulmak üzere reaktör ihalesine çıkılmıştır. İhaleye sadece tek bir firma ile Rusya katılmış ve VVER reaktör tasarımı ile teklif vermiştir (2008).

Nükleer güç santrallerinin “yer tahsisi” ve “birim satış fiyatı” ile ilgili yasanın iki maddesinin yürütülmesi danıştay tarafından durdurulmuştur (2009).

Türkiye’de nükleer santral tesisi işbirliği beyannamesi Rusya-Türkiye arasında imzalanmıştır (2010).

Akkuyu nükleer santrali işletilmesi üzerinde Türkiye-Rusya arasında işbirliği anlaşması kabul edilmiştir (2010).

Sinopta kurulacak olan nükleer güç santrali işletilmesi özelinde Japonya-Türkiye arasında anlaşmaya varılmıştır. Bu anlaşmaya göre toplamda 4480 MWe güce sahip 4 reaktör kurulması kabul edilmiştir (2013).

Akkuyu nükleer güç santrali özelinde ÇED raporu kararlı olumlu olarak açıklanmıştır (2014).

Akkuyu nükleer güç santraline elektrik üretimi için onay verilmiş ve sınırlı çalışma izni alınmıştır (2017).

Akkuyu nükleer güç santralinin ilk ünitesinin inşası için inşaat izni verilmiştir. (2018)

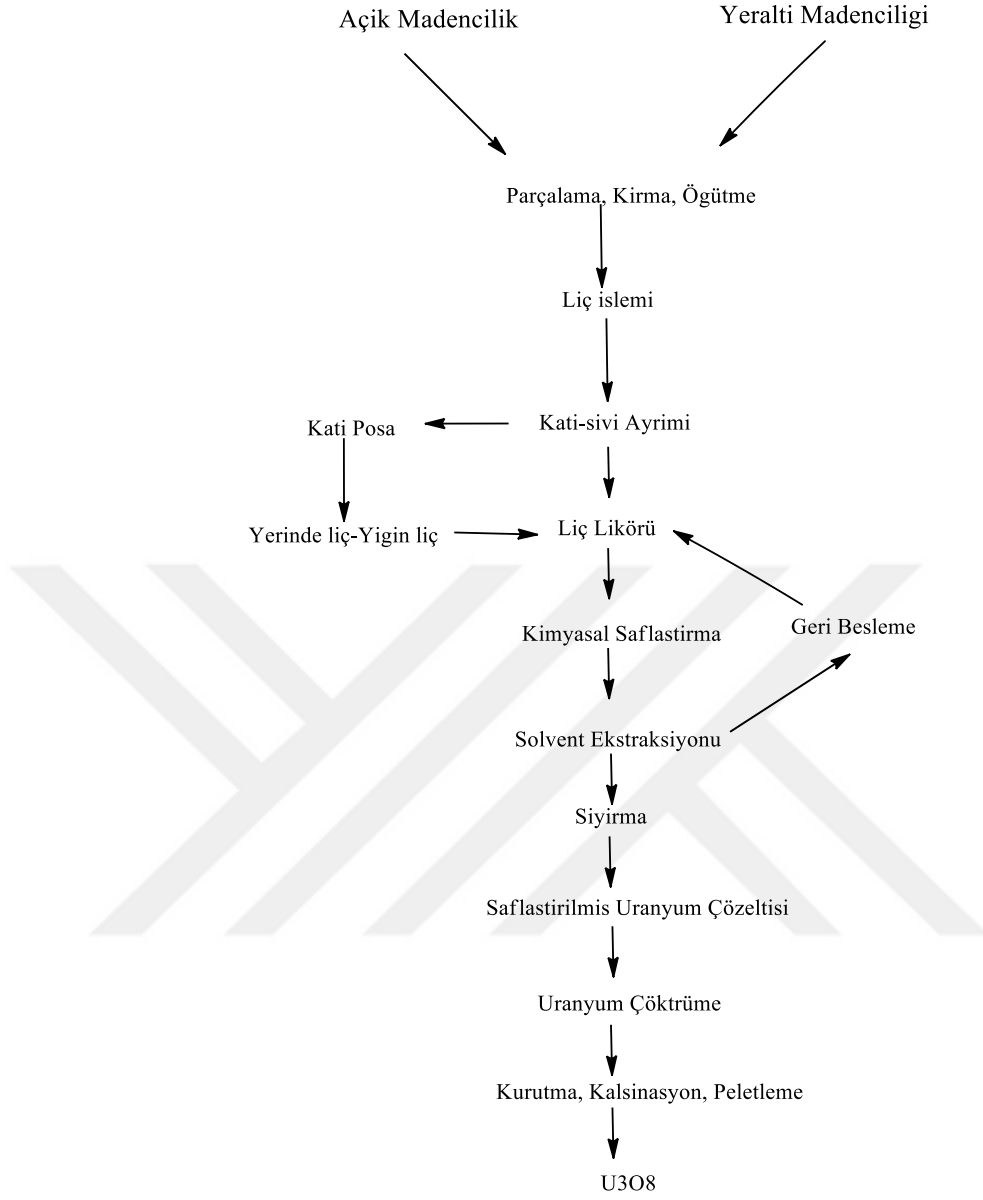
Akkuyu nükleer güç santralinin inşa işlemleri resmen başlamıştır. (2018)

Akkuyu nükleer güç santrali için (2. Ünite) sınırlı çalışma izni alınmıştır. (Ergün, S. Ve Atay Polat, M., 2012) (nükleerakademi.org Erişim tarihi: 13 Temmuz 2022)

2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi

2.2.1 Uranyum yakıt çevrimi

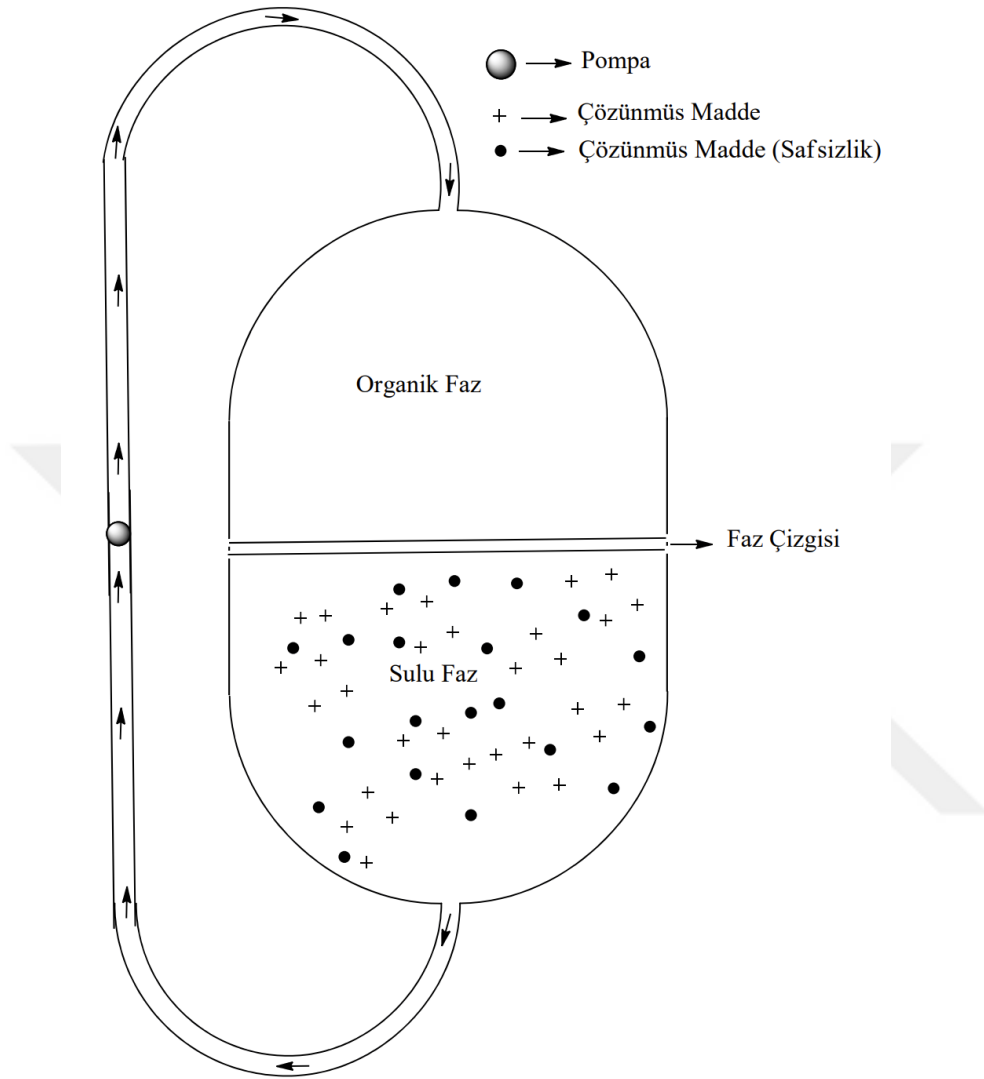
Nükleer enerji üretebilmek için fisyon yapan bir element cevherden kazanılıp yakıt haline getirilir ve reaktöre yerleştirilir. Art arda gerçekleşen zincirleme fisyon reaksiyonu ile yüksek miktarda ısı enerjisi açığa çıkar. Açığa çıkan ısı enerjisi elektriğe dönüştürülür. Kullanılan yakıt reaktörden çıkarılır ve atık olarak işlenir. Bu işlemlerin tümüne nükleer yakıt çevrimi denir. Uranyumun madenden çıkartılıp reaktörde kullanılmasına kadar olan işlemler Şekil 2.1’deki gibidir.



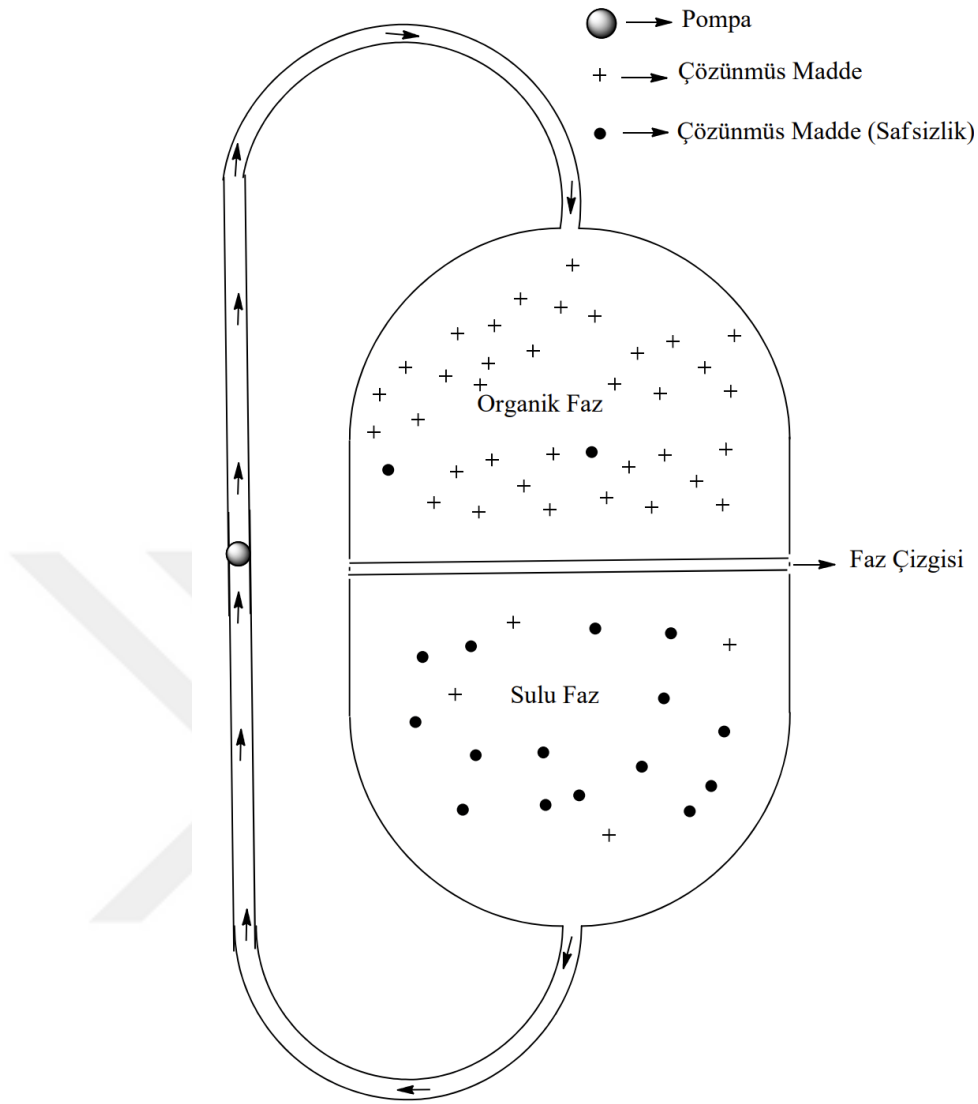
Şekil 2. 1 Uranyum yakıt çevrim şeması

Uranyum içeren cevher ilk olarak fiziksel ön işleme tabi tutulur. Yeteri kadar küçük tane boyutuna kadar kırılıp öğütülen cevherin substrat yüzeyi artacağından liç işlemi daha verimli olur. Cevher liç yapılacak tesise transfer edilir ve uygun bir çözelti/kimyasal ile liç yapılır. Liç işlemi sonrasında elde edilen karışım süzülür ve katı posa ile liç likörü ayrılır, geriye kalan posa, sonradan yığın liçi yapılmak üzere başka bir alanda depolanabilir. Liç likörü uranyumun yanında birçok farklı element daha içereceğinden ilk olarak liç liköründen uranyumun çöktürülmesi büyük önem arz eder kimyasal saflaştırma basamağında çöktürmenin yanında farklı metodlar da

uygulanabilir. Elde edilen kısmen saf uranyum konsantresi uygun pH ve sıcaklıkta solvent ekstraksiyonuna tabi tutulur.



Şekil 2. 2 Basit bir solvent ekstraksiyonu düzeneği (t0 anındaki sulu faz ve organik faz)



Şekil 2. 3 Basit bir solvent ekstraksiyonu düzeneği (t1 anındaki sulu faz ve organik faz)

Solvent ekstraksiyonu, biri sulu diğeri organik olan iki çözücünün ikisinin aynı anda aynı ortama eklenerek temas ettirilmesi sonucunda bir fazdan öteki faza çözülmüş madde taşınması işlemidir.

Çözülmüş madde içeren sulu faz ile çözülmüş madde içermeyen organik faz bir ortama eklenir, su ve organik karışmayacağından aralarında bir faz çizgisi oluşur. Bir pompa yardımı sulu faz ile organik faz şiddetle karıştırılır. Karıştırma esnasında sulu fazdan organik faza çözülmüş madde transfer gerçekleşir. Şekil 2.2'deki çizim t₀ anındaki durumu ve 2.3'teki Şekil t₁ anındaki durumu gösterir. Şekil 2.2'de solvent ekstraksiyonu başlamadan önceki çözülmüş maddenin fazlar arasındaki dağılımını

göstermektedir. Şekil 2.3'te solvent ekstraksiyonu işlemi sonlandıktan sonra çözünmüş maddenin fazlar arasındaki dağılımı gösterilmiştir. Ekstraksiyon işleminin verimli olabilmesi için çözünmüş maddelerden elde edilmek istenilen ile "safsızlık" olarak nitelendirilen maddeler ayrı fazlarda toplanmalıdır.

Uranyum ayırma-saflaştırma işlemlerinden en önemli basamaklarından biri olan solvent ekstraksiyonu işleminden sonra arda kalan çözelti Şekil 2.1'deki geri besleme yolu ile tekrardan liç likörüne beslenerek kayıplar önlenir. Ekstraksiyon işleminde organik faza geçen uranyum sıyırma yolu ile tekrardan sulu ortama alınır.

Elde edilen uranyum konsantrisinin saflık derecesi kontrol edildikten sonra ortamın pH değeri amonyak ile değiştirilerek çözeltideki uranyum, amonyum di-uranat (ADU, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) olarak çöktürülür. İşlem sonucunda akışkan bir toz olarak elde edilen amonyum di-uranat kurutulur ve ardından kalsine edilir. Kalsinasyon işlemi ile UO_2 formuna dönüştürülen amonyum di-uranat doğrudan yakıt olarak kullanılmak üzere peletlenebilir veya zenginleştirilmek üzere florinasyon tesisine gönderilir.

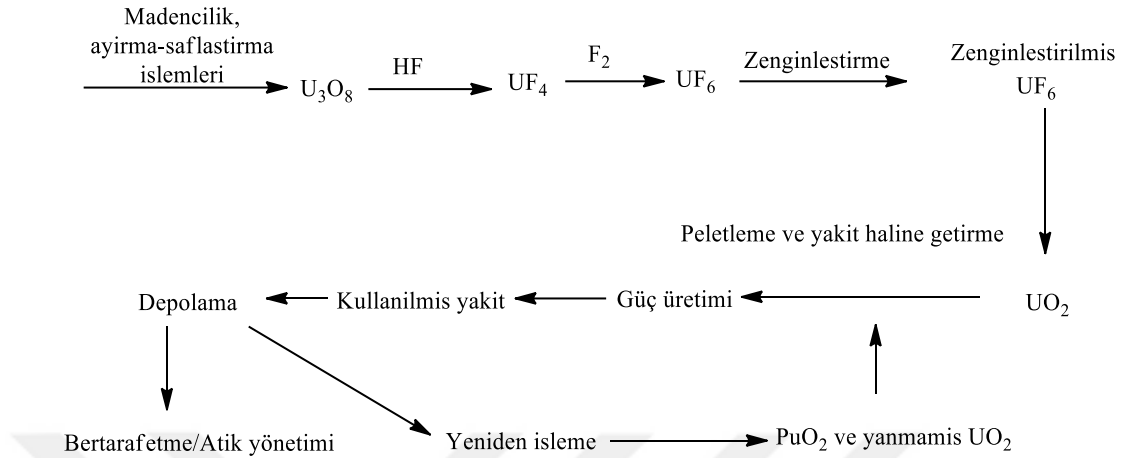
Doğada bulunan uranyum izotoplarından yalnızca U-235 fisyon yapabildiği için uranyum kimi nükleer güç tesislerinde kullanılmadan önce U-235 açısından zenginleştirilir. Doğada bulunan uranyumun içerisinde yaklaşık % 0.7 oranında U-235 bulunurken nükleer yakıtların içerisinde %3-%5 olacak şekilde zenginleştirme yapılabilir.

Şekil 2.4'te gösterilen uranyum yakıt çevriminin bir sonraki basamağında % 0.7 oranında U-235 içeren U_3O_8 tozundan yola çıkılarak zenginleştirme işlemi yapılır.

Saflaştırma tesisinden gelen U_3O_8 ilk olarak hidroflorik asit ile UF_4 'e (uranyum terta florür) ardından da florinasyon işlemi ile UF_6 (uranyum hekza florür) formuna dönüştürülür. UF_6 kısmen uçucu bir bileşiktir ve bu özelliği bakımından izotopik zenginleştirmede büyük önem taşır. Flor'un molar kütlesi 19'dur ve doğada izotopu yoktur. Doğal uranyumda U-234, U-235 ve U-238 olarak üç tane izotop bulunmaktadır, dolayısıyla elde edilen bileşiklerin molekül kütleleri de sırasıyla 348, 349, 352 akb (atomik kütle birimi)'dir.

Santrifüjler içerisine alınan UF_6 gazları tüplerin içerisinde yüksek hızlarda döndürülür. Merkezci kuvvetin etkisi ile yüksek kütleli bileşikler santrifüjün dibinde

birikirken hafif bileşikler santrifüjün üst kısımlarında birikir. Bu yöntem ile U-235 bakımından zengin uranyum konsantreleri elde edilmiş olur.



Şekil 2. 4 Uranyum izotopik zenginleştirme proses şeması

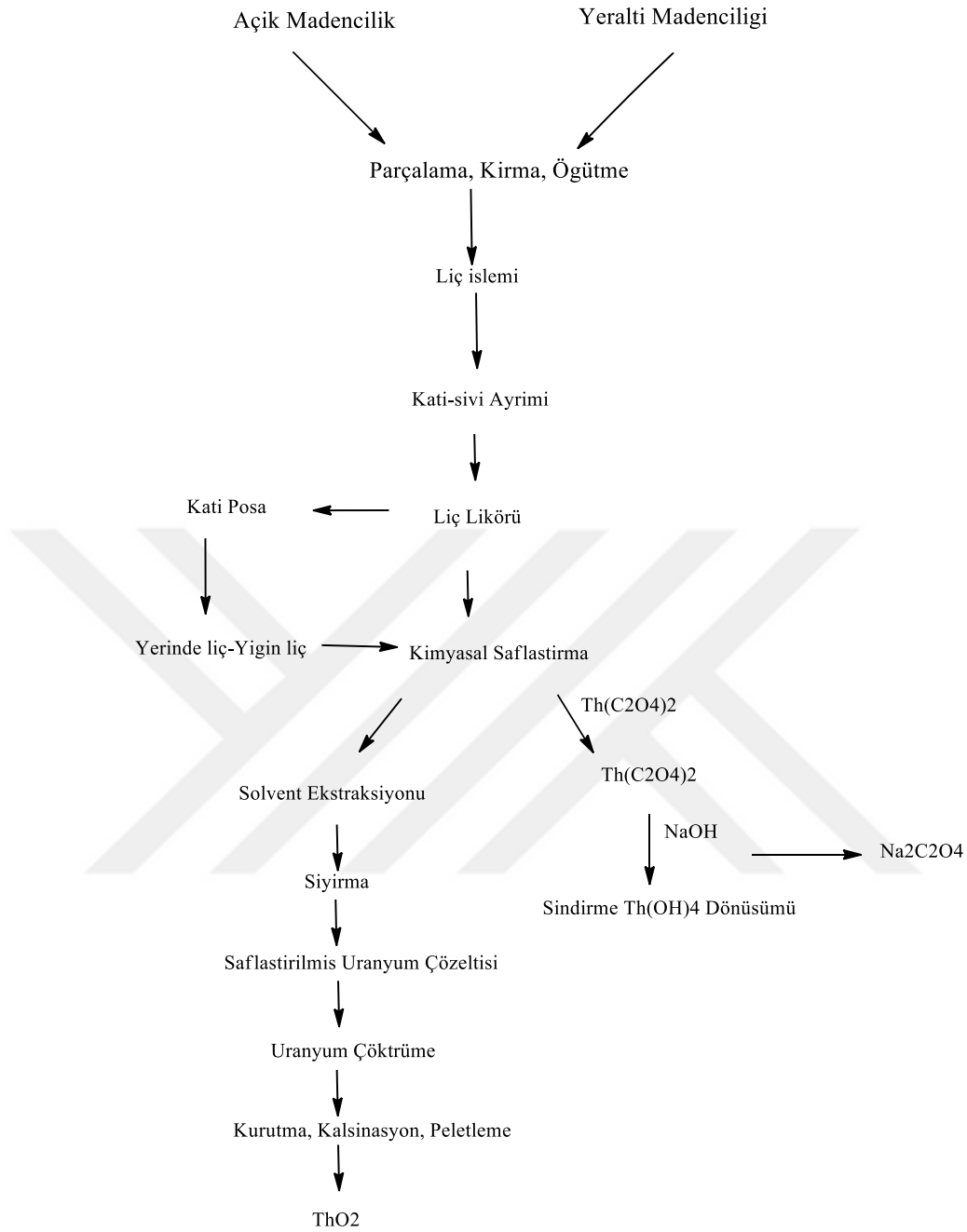
Santrifüj işleminden sonra zenginleştirilmiş UF_6 , UO_2 formuna dönüştürülür, peletlenir, kalsine edilir ve reaktörde bulunan yakıt çubuklarına yerleştirilir. U-235 bakımından fakir ancak U-238 bakımından zengin olan ve “fakirleşmiş Uranyum” olarak adlandırılan UF_6 ’da aynı şekilde UO_2 ’ye dönüştürülür. U-238 fertil yani üretken bir çekirdek olduğundan ayrı bir fisil çekirdek olan Pu-239 üretimi için FBR’lerde (Fast Breeding Reactor/Hızlı Üretken Reaktör) yakıt olarak kullanılmak üzere depolanır.

U-235 bakımından zengin yakıt reaktörde yakıldıktan sonra, reaktörden çıkarılır ve değerli bir atık olarak değerlendirilir. Atığın radyoaktivitesi güvenli seviyelere düştükten sonra atık yönetim/atık işleme tesisine gönderilir. Burada atığın değerli kısmı geri kazanılır ve yakıt olarak kullanılabilir bölüme tekrardan reaktöre beslenebilir (MTA, 2017; world-nuclear.org). (world-nuclear.org, Nuclear fuel cycle overview) (Erişim tarihi: 6 Nisan 2023)

2.2.2 Toryum yakıt çevrimi

Toryum da diğer tüm metaller ve mineraller gibi cevherlerden elde edilir. Toryumun ayırma saflaştırma işlemleri de uranyumla birbirine benzer olup ana hatları ile şu şekildedir;

- 1-) Toryum cevheri kırma, öğütme gibi fiziksel ön işlemlerden geçirilir.
- 2-) Yeteri kadar ince tane boyutuna sahip cevher uygun liç çözeltisi ile uygun koşullarda muamele edilir ve katı sıvı ayırımı yapılır. Cevher posası tekrar işlenmek, yığın liç yapmak üzere farklı bir noktaya transfer edilebilir.
- 3-) Elde edilen liç liköründe çok fazla safsızlık olacağından solvent ekstraksiyonu veya okzalit çöktürme yöntemleri uygulanabilir.



Şekil 2. 5 Toryum cevher işleme ve ThO₂ yakıt üretim şeması

4-) Solvent ekstraksiyonu yönteminde; ilk olarak ekstraksiyon işlemi yapılır sonrasında sıyırma ile tekrardan çözeltiliye alınan toryum, çöktürülür ve ardından kalsine edilerek oksit formuna dönüştürülür.

5-) Okzalit çöktürmesinde ise liç likörüne okzalik asit eklenir ve toryum okzalit çöktürülür.

6-) Çöktürülen okzalit konsantrasyonunun saflık derecesine göre art arda çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Bunun için toryum okzalit çökeleği NaOH ile sindirilir ve sodyum okzalit ile $\text{Th}(\text{OH})_4$ elde edilir. Çökelek sıcak su ile yıkanarak sodyum okzalitin ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

7-) Elde edilen toryum okzalit doğrudan yakılabilir veya tekrardan hidroksite dönüştürülüp yakılarak ThO_2 formuna getirilir ve kullanmak üzere peletlenir. (IAEA TECDOC-1450, 2005)

2.3 Nadir Toprak Elementleri

2.3.1 Özellikleri ve kullanım alanları

Nadir toprak elementleri, Lantanit serisi ile Sc ve Y elementlerini de kapsayan element grubudur (Şekil 2.1). Bu element grubunun ‘‘Nadir’’ olarak adlandırılmasının sebebi esasen ‘‘nadir’’ bulunmalarından değil fizikokimyasal özelliklerinin ‘‘eşsiz’’ olmalarından kaynaklanmaktadır.

Sc ve Y hariç geriye kalan tüm NTE’lerin elektron dizilimi 4f orbitalleri ile sonlanmaktadır, bu elementler lantanit serisi olarak adlandırılır. Bir atomda çekirdeğin çekim gücü dış yörüngelere gidildikçe azalmaktadır, çünkü iç kısımdaki orbitaller çekirdeğin çekim gücünü perdeler. Lantanitlerde bulunan 4f orbitalleri uzayda düzensiz konumlandığından çekirdeğin etkin çekim gücünü yeteri kadar iyi perdeleyemezler bundan dolayı da lantanitlerin yarıçapı beklenenden daha küçük olur bu duruma lantanit büzülmesi denir. Lantanit serisindeki elementler 6s orbitallerinden 2 ve 4f orbitallerinden 1 elektron vererek +3 değerini alırlar. NTE’lerin hepsi +3 değerlikte ideal iyon/yarıçap oranına sahiptir ve +3 değerlikte kararlı formdadırlar.

Benzersiz olan fiziksel ve kimyasal özellikleri NTE’leri birçok sanayi için neredeyse vazgeçilmez kılmıştır. NTE’ler, yeşil yollarla enerji üretiminde kullanılan malzemeler (rüzgâr tribünleri, güneş panelleri vb.) dahil hemen hemen tüm teknolojik ekipmanların yapısında bulunmaktadır

Cam sanayisi NTE’lerin ana tüketicisidir, camın parlak, farklı renklerde üretilmesini ve bazı özel optik özelliklere sahip olmasını sağlar.

Lantanitlerin yük/yarıçap oranlarının birbirine çok yakın olması nedeniyle fizikokimyasal özellikleri birbirine oldukça benzerdir. Bu sebepten dolayı NTE'lerin ayırma ve saflaştırma prosesleri oldukça zordur. NTE ayırma saflaştırma işlemlerinde NTE'ler ilk olarak ana iki gruba ayrılır ve sonrasında ileri saflaştırma işlemleri gerçekleştirilir.

A-) Hafif Nadir Toprak Elementleri

Hafif NTE'ler atom numarası 57-64 arasında olan elementlerken, ağır NTE'ler atom numaraları 65-71 arasında olan lantanitler ve itriyum'dur (Tablo 2.1).

Tablo 2. 1 Hafif ve ağır NTE'lerin kütle, atom numaraları ve yer kabukta derişimleri.

<i>Element</i>	<i>Sembol</i>	<i>Atom Numarası</i>	<i>Kütle Numarası</i>	<i>Yer kabukta bulunma (ppm)</i>
<i>Hafif Nadir Toprak Elementleri</i>				
<i>Lantanyum</i>	La	57	138.91	39
<i>Seryum</i>	Ce	58	140.12	66.5
<i>Praseodimyum</i>	Pr	59	140.91	9.2
<i>Neodimyum</i>	Nd	60	144.24	41.5
<i>Prometyum</i>	Pm	61	144.91	-
<i>Samaryum</i>	Sm	62	150.36	7.05
<i>Evropiyum</i>	Eu	63	151.96	2.0
<i>Gadolinyum</i>	Gd	64	157.25	6.2
<i>Ağır Nadir Toprak Elementleri</i>				
<i>İtriyum</i>	Y	39	88.91	33
<i>Terbiyum</i>	Tb	65	159.92	1.2
<i>Dispersiyum</i>	Dy	66	162.50	5.2
<i>Holmiyum</i>	Ho	67	164.93	1.3
<i>Erbium</i>	Er	68	167.26	3.5
<i>Tulyum</i>	Tm	69	168.93	0.52
<i>İterbiyum</i>	Yb	70	173.04	3.2
<i>Lutesyum</i>	Lu	71	174.97	0.8

2.3.2 Nadir toprak elementlerinin mineralleri

NTE'ler ana hatları ile floro karbonat, hidroksil karbonat, oksit, silikat ve fosfat olmak üzere 200'den fazla farklı mineralizasyona sahiptir. Ayrıca bunların dışında magmatik kayalarda da NTE'lere çokça rastlanır. Tablo 2.2 de önemli NTE mineralleri ve kimyasal yapıları verilmiştir. NTE'lerin bu kadar farklı mineral yapıda

bulunabilmesi ve özellikle de ağır NTE'lerin genellikle volkanik kayalarda bulunması jeokimyasal olarak henüz tam olarak anlaşılamamıştır.

Tablo 2. 2 NTE mineralleri ve kimyasal yapıları

Mineral	Kimyasal Yapı
Allanit	$(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Ansilit	$\text{Sr}(\text{REE})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bastnazit	$(\text{REE})(\text{CO}_3)\text{F}$
Branerit	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{REE})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$
Britolit	$(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Th})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Burbankit	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_3(\text{CO}_3)_5$
Serianit	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th})\text{O}_2$
Eudialit	$\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{REE})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$
Fergusonit	YNbO_4
Florensit	$(\text{REE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Fluorapatit	$(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Na})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Gadolinit	$(\text{REE}, \text{Y})_2\text{Fe}^{2+}\text{BeSi}_2\text{O}_{10}$
Gorseksit	$(\text{Ba}, \text{REE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$
Goyazit	$(\text{Sr}, \text{REE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$
Imorit	$\text{Y}_2\text{SiO}_4\text{CO}_3$
Kainosit	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{REE})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Loparit	$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$
Monazit	$(\text{REE}, \text{Th})\text{PO}_4$
Mosandrit	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{REE})_{12}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$
Parisit	$\text{Ca}(\text{REE})_3(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Rapdofan	$(\text{REE})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sinsizit	$\text{Ca}(\text{REE})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Talenit	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}$
	YPO_4

NTE içeren sedimentlerin ana yapısı olan monozit ile karbonatit tür mineralizasyonlar işlenmesi en çok tercih edilen NTE mineralleridir. Karbonatitler genel olarak yüksek miktarda kalsit (CaCO_3) içerir genellikle de florit ve barit ile bulunur. Killi yapılara sahip NTE cevherlerinde dolamitin de özellikle çokça yer aldığı görülmektedir, Çin'deki Bayan Obo cevheri hem karbonatit (florit ve barit içeren bastnazit) hem de dolamit içeren bir cevherdir. Aynı şekilde Amerika'da bulunan "mountain pass" cevheri de bir karbonatit cevheridir.

Yüksek oranda toprak alkali metallerin karbonat tuzlarından oluşan karbonatit cevherleri işletme maliyetleri, kazanım kolaylıkları bakımından fizibiliteye sahip cevherlerdir. Bundan dolayı kullanılan NTE'lerin yüksek çoğunluğu karbonatit cevherlerden elde edilmektedir. (Gosen, V., et. al., 2017)

2.3.3 Dünya'daki önemli NTE cevherleri

Tablo 2.3 a, b ve c dünya genelinde bulunan önemli NTE cevherlerini ve tahmini rezerv miktarlarını göstermektedir. İşletmeye alınması durumunda bu cevherlerden elde edilecek NTE'lerin onlarca yıl boyunca dünyadaki NTE talebini karşılaması tahmin edilmektedir.

Tablo 2. 3 Dünyadaki önemli NTE kaynakları (a) (Gosen, V., et. al., 2017)

Cevher Adı	Cevherin Konumu	Rezervin miktarı (milyon ton)
Bayan Obo	Autonomous bölgesi, Çin	800
Daluca Cevheri	Sichuan Çin	15.2
Mountain Pass	Kalifornia, ABD	16.7
Mount Weld	Batı Avustralya	23.9
Lovozero	Kuzey Rusya	-
Buena Norte	Brezilya Doğu Sahili	-
Dong Pao Cevheri	Vietnam	-
Maoniuping	Sichuan Çin	50.2
Weishan	Sichuan Çin	-
Güney Çin Kil Depozitleri	Jingxi,Hunan, Fijuan, Guangdon ve Guangxi bölgeleri	-

Tablo 2.3 Dünyadaki önemli NTE kaynakları (b)

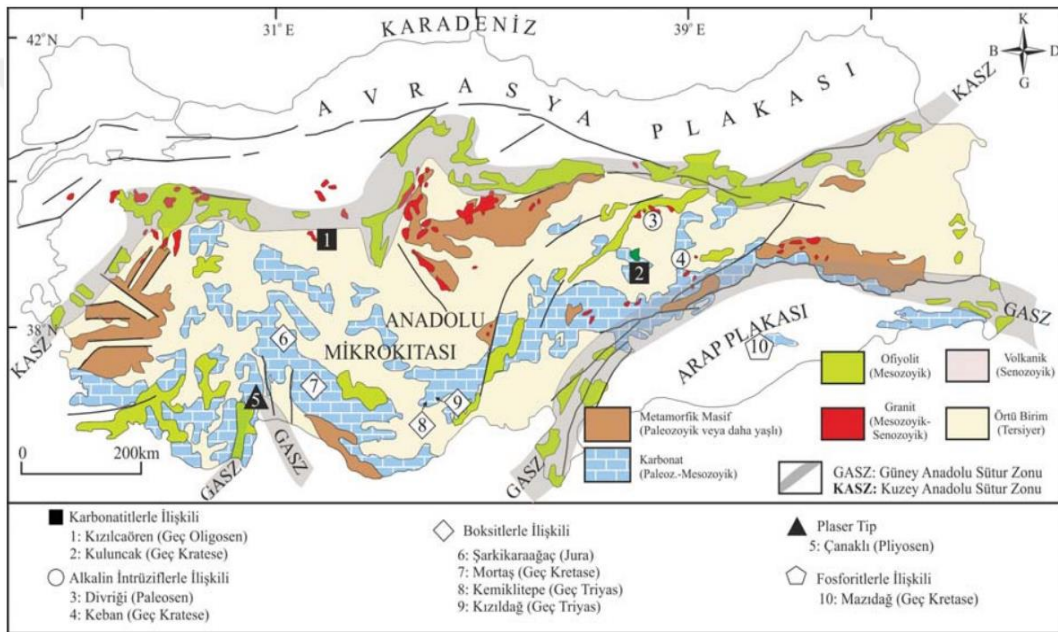
Cevher Adı	Cevherin Konumu	Rezervin miktarı(milyon ton) ve derişimi (%)
Araxa	Minas Gerais, Brezilya	6.34 Mt / % 5.01
Ashram projesi	Quebec, Kanada	1.59 Mt / % 1.77
Bear Lodge	Wyoming, ABD	16.3 Mt / % 3.05
Elk Creek	Nebraska, ABD	80 Mt / / 0.71
Cummins Range	Batı Avustralya	4.9 Mt / % 1.74
Glenover Projesi	Güney Afrika	16.78 Mt / % 1.45
Lavargne-Springer	Ontaria, Kanada	4.2 Mt / % 1.14
Lofdal Projesi	Nambia	0.90 Mt / % 0.62
Montviel Projesi	Quebec, Kanada	82.4 Mt / % 1.51
Mrima Hill	Kenya	48.7 Mt / % 4.40
Ngulla	Tanzanya	81 Mt / % 2.66
Nolans Bore	Kuzey Avustralya	4.3 Mt / % 3.3
Sarfartoq	Görnland	5.88 Mt / %1.77
Songwe Hill	Malawi	6.2 Mt / % 2.05
Wigu Hill	Tanzanya	3.3 Mt / % 2.6
Zandkopsdrift	Güney Afrika	23 Mt / % 2.07
Bokan Mountain	Alaska, ABD	4.79 Mt / % 0.6
Clay Howells Projesi	Ontartio, Kanada	8.5 Mt / % 0.73
Dubbo Zirkonyum Projesi	Yeni Güney Galler, Avustralya	35.7 Mt / % 0.75
Foxtrot Projesi	Labrador Kanada	3.41 Mt / % 1.07
Hastings Projesi	Batı Avustralya	27Mt / % 0.21

Tablo 2.3 Dünyadaki önemli NTE kaynakları (c)

Cevher Adı	Cevherin Konumu	Rezervin miktarı(milyon ton) ve derişimi (%)
Hoidas Lake	Saskatchewan, Kanada	0.96 Mt / % 2.57
Kvenfield Cevheri	Grönland	437 Mt / % 1.093
Seresen Cevheri	Grönland	242 Mt / % 1.1
Ilimaussaq 3. Bölge	Görnland	95 Mt / % 1.16
Kipawa	Quebec, Kanada	12.4 Mt / % 0.51
Kutessay II Projesi	Kırgızistan	13.54 Mt / % 0.27
Thor Lake	Kanada	12.56 Mt / % 1.71
Norra Karr	Güney İsveç	60.5 Mt / % 0.54
Round Top	Teksas, ABD	480 Mt / % 0.063
Strange Lake	Quebec, Kanada	278.1 Mt / % 0.93
TRE Projesi	Kuzey Madagaskar	130 Mt / % 0.08
Two Tom	Labrador, Kanada	41 Mt / % 1.18
Eco Ridge Madeni	Ontario, Kanada	22.7 Mt / % 0.16
Milo Projesi	Queensland, Avustralya	187 Mt / % 0.06
Stepnogorsk	Kuzey Kazakistan	-
Steenkampskraal	Güney Afrika	0.085 Mt / % 19.5
Charley Creek Depozit	Avustralya Kuzey Bölgesi	805.3 Mt / % 0.03
Çanaklı Cevheri	Türkiye	494 Mt / % 0.07
Kerala Depozit	Hindistan	1.51 Mt / % -

2.3.4 Türkiye'deki NTE kaynakları

Nadir toprak elementleri birçok bölgede olduğu gibi ülkemizde de birbirinden farklı mineral yapılarla cevherlerde bulunmaktadır. Günümüzde Dünya'da büyük öneme sahip olan NTE'lerin Türkiye için olan değeri son zamanlarda ön plana çıkmıştır. 1950'den bu yana üzerine çalışmalar yapılmakta ve Türkiye'deki NTE rezervlerinin konumları, derişimleri ve miktarları belirlenmektedir (Şekil 2.7). Günümüzde Türkiye'deki tüm cevherler keşfedilmiş değildir. NTE'lerin değerinin artması ve stratejik ham maddeler haline gelmesiyle ülkemizde de NTE cevherlerinin keşfi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.



Şekil 2. 7 Türkiye'deki potansiyel NTE cevherleri ve kayaç yapıları

Kızılcaören NTE Yatağı

Eskişehir'de bulunan cevher Türkiye'nin en büyük NTE yatağıdır. Karbonatit yapısına sahip cevher, barit ve florit içeren bir bastnazit cevheridir. MTA tarafından yapılan çalışmalara göre 4,67 milyon ton olan cevherin yapısında % 0,21 oranda Th ve % 2,78 oranda hafif NTE içerdiği görülmüştür.

Kuluncak cevherleşmesi

Malatya'nın Başören köyünün yakınlarında bulunan cevher florit yapısına sahiptir. İçeriğinde ülkemizde bulunan diğer cevherlere göre görece daha fazla Nb ve Ta içermektedir. Cevherin toplam NTE derişimi ise 7254 ppm olarak kayıtlara geçmiştir.

Divriği florit cevherleşmesi

Cevher, MTA tarafından 1958 yılında yapılan uranyum aramalarında keşfedilmiştir. Cevherin yapısında 36.000 ton Cu-F bulunmaktadır. Esasen bir bakır cevheri olan bu yapı içeriğinde bir miktar NTE de ihtiva etmektedir. Cevherdeki NTE derişiminin çoğunluğu itriyumdan gelmektedir. Toplam NTE derişimi 1363 ppm olup cevherdeki İtريum derişimi 698 ppm olarak belirlenmiştir.

Keban florit cevherleşmesi

Cevher yapısı bakımından Kızılcaören ve Kuluncak cevherlerine benzerlik göstermektedir. Bölgede birçok florit yapısı gözlenmekle birlikte bu yapılarda bulunan ortalama NTE derişimi 540 ppm olarak saptanmıştır.

Çanaklı cevheri

Kaynaklarda Isparta-Burdur çanaklı cevheri olarak bahsedilen cevher, 808 ppm NTE, % 0,72 TiO_2 , 404 ppm ZrO_2 içermektedir. Cevherin tahmini olarak toplam miktarı yaklaşık olarak 414 milyon ton olarak belirlenmiştir. (MTA, Öztürk, H., ve arkadaşları, 2018)

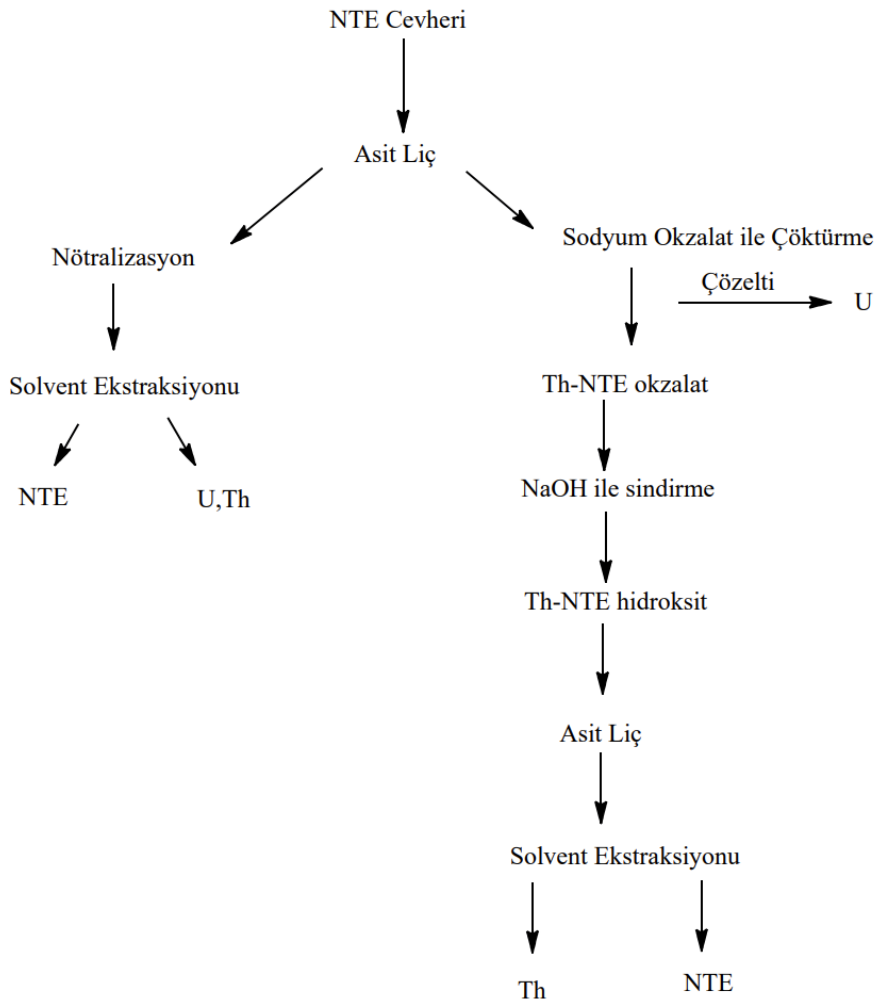
2.3.5 NTE cevher işleme

Cevherler belli bazı mineral veya elementleri daha yoğun olarak içerse de esasen birçok farklı metal (Fe, Ca, Mg, K, Na, Al, Cu, Th, U, Co, Ni, Cr, Zn, Zr vb.) içermektedir. Bu kompleks yapılarından ötürü cevherlerin işletilmesi oldukça zordur. Farklı birçok metal, mineral içermeleri sayesinde de bir maden işletmesi birden fazla ürün üretebilmekte ve bu sayede işletme daha düşük maliyete üretim yapmaktadır.

NTE cevherleri de bu anlamda birçok farklı açıdan değerlendirilebilir. NTE cevherleri aynı zamanda toryum ve uranyum da içermektedir. Nadir toprak elementlerinin nötron yakalama oranı yüksek olduğundan nükleer reaktörlerde zincir reaksiyonun devam etmesine olumsuz yönde etki ederler, dolayısıyla nükleer yakıtların içerisinde NTE minimum miktarda olmalıdır. Aynı şekilde NTE'lerin yaygınca kullanıldığı cam, seramik, pil, elektromanyetik mıknatıs ve elektrik motor gibi teknolojik eşyalarda da toryum ve uranyumun bulunması kullanım açısından olumsuz sonuçlar doğurabilir.

Dolayısıyla NTE üretimi yapan bir tesisin, cevher içerisinde bulunan Th, U, NTE'leri ayrıştırması ve saf olarak elde etmesi işletmeye hem ürün çeşitliliği açısından avantaj sağlar hem de ürünler daha saf bir şekilde müşterilere sunulur.

Toryum, uranyum ve NTE içeren bir cevherin işlenmesine dair genel basamaklar aşağıdaki gibidir (Şekil 2.8);



Şekil 2. 8 Cevherden NTE, Th ve U işleme akım şeması (IAEA TECDOC-1892, 2011)

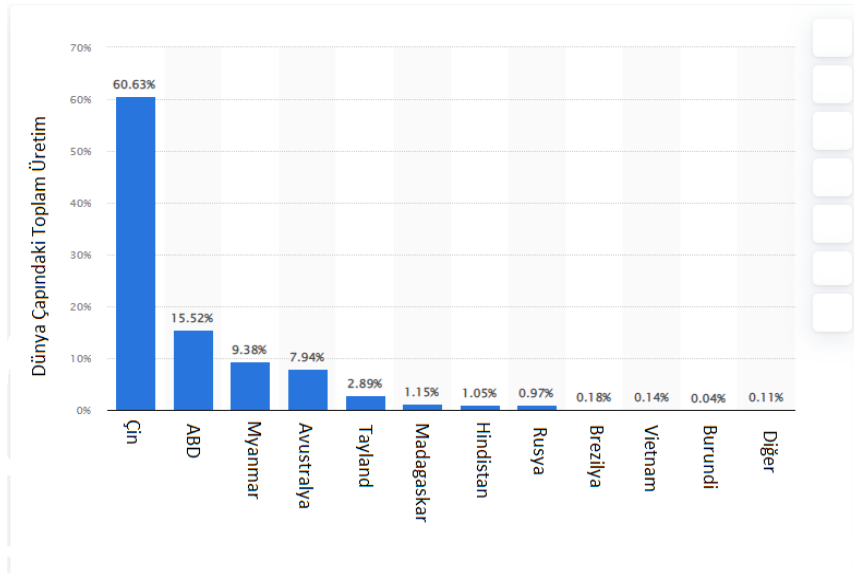
2.3.6 Nadir toprak elementleri ticari bilgiler

1990'dan bu yana Çin dünya üretiminin yaklaşık % 90'ını karşılamaktadır. Kontrolsüz madenciliğin çevreye olan etkisi ve iç piyasadaki talep artışı sebebiyle Çin 2010 yılında NTE ihracatına sınırlamalar getirmiştir. Bazı raporlara göre bu sınırlamanın sebebi Çin'in iç piyasadaki talep artışından ziyade NTE'lerin ''stratejik'' ham maddeler olarak değerlendirilmesinden ve özellikle teknoloji, savunma, bilişim, yeşil enerji gibi sanayilerin NTE'lere çokça ihtiyaç duymasından kaynaklandığı bilinmektedir.

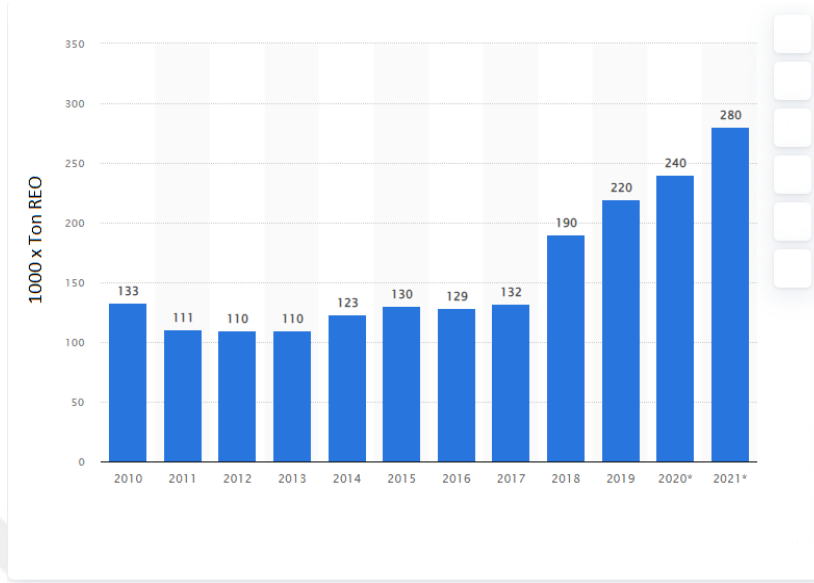
2010 yılında başlayan bu sınırlandırma nedeniyle Dünya arzının % 90'ını karşılayan Çin, birçok sanayide ham madde kontrolünü elinde tutabilir. Çin NTE'leri bir ham madde olarak değil katma değeri yüksek olan ürünlere (elektrikli araç motorları, TV panelleri, elektro manyetik mıknatıslar, güneş panelleri, rüzgar gülleri vb.) dönüştürerek satma konumuna gelmiştir. Bu durum NTE'lerin fiyatlarının yükselmesine sebep olmuştur. 2014 yılında Dünya Ticaret Organizasyonu (DTO) Çin'in NTE ihracatını kısıtlamasını protesto etmiş ve Çin'in geri adım atmasını sağlamıştır. Yine de yaşanan NTE kıtlığına tekrardan maruz kalmamak için AB ve ABD başta olmak üzere birçok gelişmiş ülke fiyat artışından bağımsız olarak, gelecekte de NTE'lere kolayca erişebilmek için kendi kaynaklarını tekrardan devreye almak üzere girişimlerde bulunmuş ve farklı NTE kaynaklarının arayışına çıkmıştır.

2.3.7 Dünya nadir toprak elementi üretimi

Çin NTE üretiminde on yıllardır liderdir, 1990'dan bu yana dünyadaki arzın hemen hemen % 90'ını karşılamaktaydı. Günümüzde ise üretim yüzdesi % 60'lara kadar gerilemiştir. Bir önceki bölümde de bahsedildiği gibi Çin'in 2010 yılındaki ithalat kısıtlamasının bir sonucu olarak gelişmiş ülkelerin NTE üretimine başlamasının Çin'in toplam arzındaki payının düşmesinde etkisi oldukça önemlidir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9 Ülkelere göre yıllık NTO üretimi (statista.com, Eylül 2022)



Şekil 2. 10 Küresel yıllık NTO üretimi (statista.com, Eylül 2022)

Avustralya

2011 yılında Lynas Limited şirketi Avustralya “Mount Weld” bölgesinde karbonatit kompleksinden NTE üretimine başlamıştır. Üretilen NTE’ler ancak 2013 yılında müşterilere gönderilmeye başlanmıştır. Şirketin nadir toprak oksit (NTO) üretim kapasitesi 22.000 ton/yıl’dır.

Çin

Çin’de işletilmekte olan karbonatit cevheri “Bayan Obo” Çin’in en önemli cevherlerindendir. Bu cevherde NTE içeren killi topraklar işlenerek NTO üretilmektedir. Çin’in toplam NTO rezervi 55 milyon ton olarak kaydedilmiştir.

Hindistan

Hindistan’da devlet tarafından kurulmuş şirketler olan, IREL ve KMML monozit yapılı cevherlerden NTE üretmektedir. Bu iki şirket toplam 6240 ton/yıl NTO üretim kapasitesine sahiptir.

Malezya

Malezya, Perak ve Selangor bölgelerindeki monazit yataklardan NTO üretilmektedir. Yıllık üretim kapasitesi 500 tondan daha azdır.

Rusya

Lovozero’da çıkarılan loparit minerali, Premskiy Kray’da bulunan Solikamsk magnezyum tesisine gönderilir. Bu tesiste cevher işlenerek NTO üretimi gerçekleştirilir. Yıllık üretim kapasitesi 3700 ton NTO olarak kayıtlara geçmiştir.

ABD

Amerika, Çin dışındaki en büyük NTE üreticisidir. 1952 yılında üretime başlanan “mountain pass” cevherinde 2002-2011 yılları arasında NTE fiyatları düştüğünden üretim askıya alınmış, NTE fiyatlarının artması ve stratejik önem kazanması ile üretime tekrardan başlanmıştır. Amerika, Bokan Mountain, Alaska, Arizona- Diamond Creek, Idaho-Lemhi Pass, Montana- Pea Ridge, Missouri-Elk Creek, Nebraska, Thor Mine, Nevada-Round Top, bölgelerinde toplamda 1.8 milyon ton NTO rezerve sahiptir. (Gosen, et al., 2017)

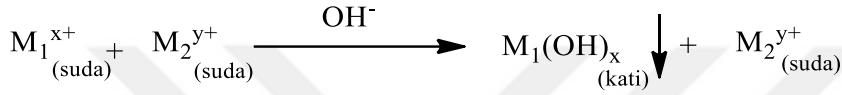
2.4 Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri

Bir cevher işlenirken fiziksel ön işlemlerden sonra yapılan liç işlemi sonucunda bir liç likörü elde edilir. Cevherin yapısında birçok metal bulunduğundan liç liköründe de birçok metal iyonu bulunur. Çözeltideki metal iyonları öncelikle birbirinden ayrıştırılıp saflaştırılmalı ve sonrasında da ürün olarak depolanmalıdır. Cevher işleme sürecinde kullanılan ayırma saflaştırma işlemleri genel olarak; çöktürme, ekstraksiyon, iyon değişimi ve adsorpsiyondur.

2.4.1 Çöktürme

Liç likörlerinde çöktürme, ortamın pH değeri değiştirilerek veya ortama çöktürücü bir ajan eklenerek yapılabilir.

Liç likörüne NH_4OH veya NaOH gibi bazlar eklenerek ortamın pH'ı yükseltilir. Ortamda oluşan OH^- iyonları M^{n+} iyonları ile etkileşime girer ve çözünmeyen bir $\text{M}(\text{OH})_n$ kompleksini oluşturur. Belirli pH değerlerinde bazı metaller hidroksit formuna geçerken diğer metaller iyonik formunu koruyarak çözeltide kalabilir. Bu sayede iki farklı metal iyonu birbirinden ayrılmış olur.



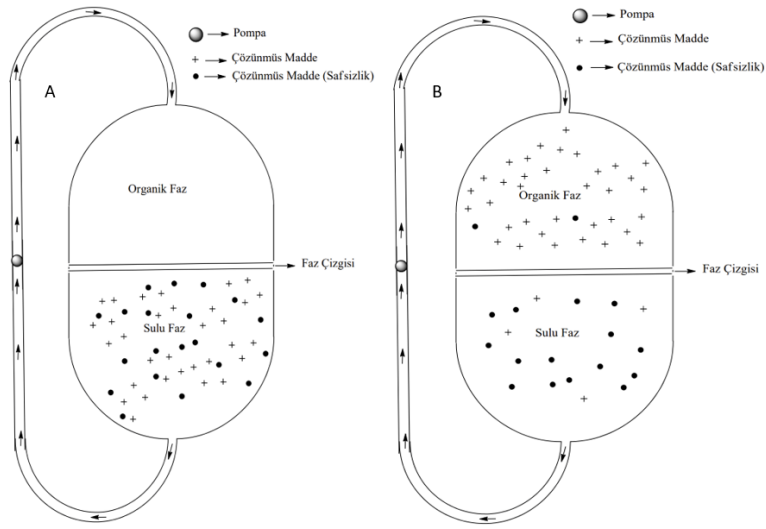
M_2^{y+} iyonu hidroksit varlığından etkilenmeyerek çözeltide kalırken M_1^{x+} iyonu hidroksit anyonları ile kompleks oluşturarak çöker, iki metal birbirinden ayrılır. Aynı işlem ortamın pH değeri değiştirilmeden bir çöktürücü ajan ile de yapılabilir.



A^- anyonu, toryum ve NTE özelinde düşünüldüğünde genel olarak $(\text{C}_2\text{O}_4)^{-2}$ anyonudur.

2.4.2 Solvent ekstraksiyonu

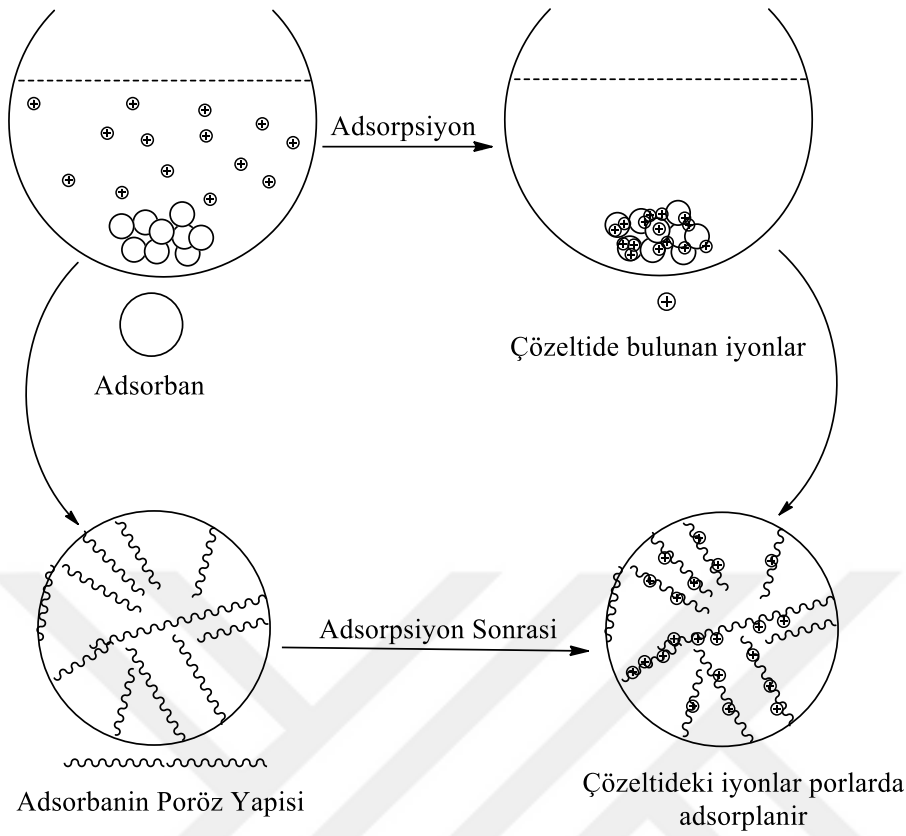
Birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvının birbiri ile temas etmesi sonucu bir sıvıdan ötekisine doğru madde geçmesine solvent ekstraksiyonu denir. Liç likörlerinde bu saflaştırma basamağının etkin bir şekilde kullanılabilmesi için liç likörünün berrak ve belirli bir pH değerine sahip olması gerekir. (Richardson and Harker, 2002)



Şekil 2. 11 Solvent ekstraksiyonu proses şeması A) proses öncesi B) proses sonrası fazlar arasındaki çözünmüş madde dağılımı

2.4.3 Adsorpsiyon

Bir ortamda bulunan iyon, molekül veya atomun katı bir yüzey üzerinde fiziksel, kimyasal veya elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile tutunmasına adsorpsiyon denir. Ortamdaki tutunan maddeleri yüzeyinde toplayan maddeye adsorban, yüzey toplanan maddelere de adsorplanan denir. Adsorbanların genel olarak yüzeyi, girintili çıkıntılı bir yapıya sahiptir. Bu küçük çatlaklar adsorbanın iç kısımlarına doğru ilerleyerek adsorbanın iskeletinde mağaramsı küçük yapılar oluştururlar. Adsorbanın üzerindeki yapılara ‘por’ denir. Bir çeşit malzemeden yüzey alanı ve porozitesi yüksek olan, düşük olana göre daha iyi bir adsorban olarak değerlendirilir.



Şekil 2. 12 Bir adsorbanın çözeltideki iyonları adsorplama şekli.

Fiziksel adsorpsiyon

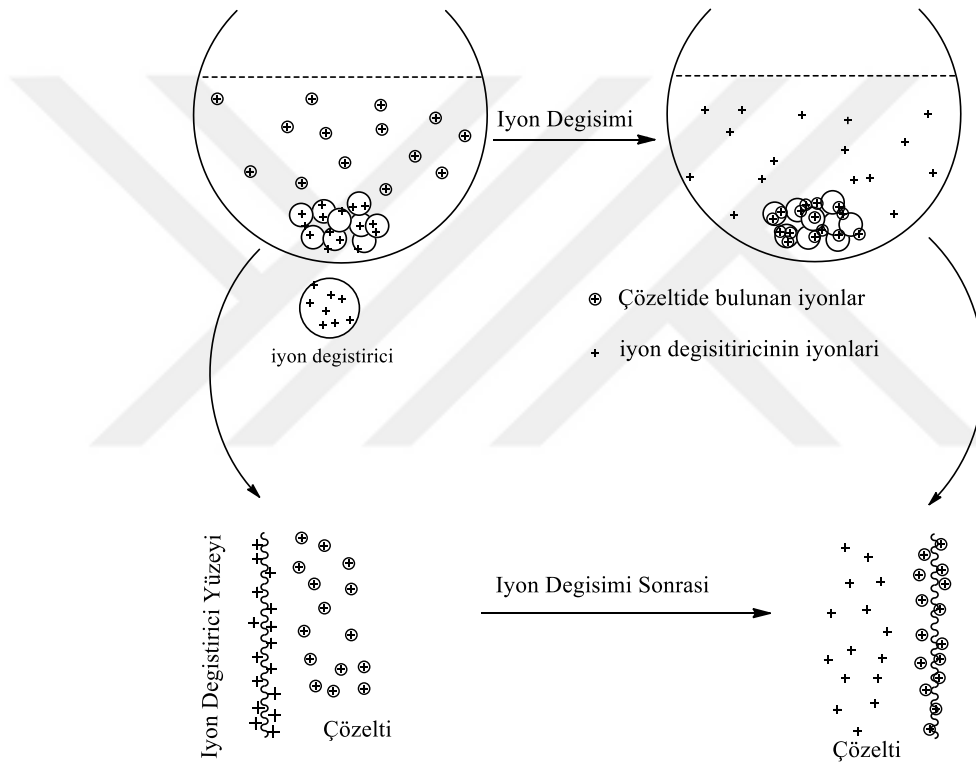
Adsorplanan malzeme, adsorbanın yüzeyine fiziksel kuvvetlerle, Wan Der Waals kuvvetleri ile tutunuyorsa bu adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonun enerjisi, stabilitesi düşüktür ve genellikle sıcaklıkla ters orantılıdır.

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan malzeme ile adsorbanın yüzeyi arasında oluşan kimyasal etkileşim sonucunda oluşan adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek enerjili ve daha stabildir. Adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşim endotermik ise adsorpsiyon verimi sıcaklıkla doğru orantılı olarak artış gösterir. (Suzuki, 1990)

İyon değişimi

Değişim adsorpsiyonu veya elektrostatik adsorpsiyon olarak da bilinen iyon değişimi, katı bir yüzeye bağlanmış iyon ile çözeltideki iyonun yer değiştirme işlemidir. Katı yüzeydeki iyonlar çözeltiye geçerken çözeltideki iyonlar iyon değiştiricinin boş kalan aktif ucuna tutunur. İyon değiştirme yeteneğine sahip adsorbanlar olan iyon değiştiriciler, anyon değiştiriciler ve katyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılırlar. Yük miktarı ‘n’ olan iyon ortamdan alınırken, iyon değiştirici tarafından ortama ‘n’ kadar yüke sahip iyon bırakılır.



Şekil 2. 13 İyon değiştiricinin çözeltideki iyonlar ile kendi yapısındaki iyonları değiştirme şekli

Bir adsorpsiyon işleminde fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişiminin üçü de görüleceği gibi kimi zaman sadece tek tür adsorpsiyon da gerçekleşebilir. (Richardson and Harker, 2002)

2.5 Adsorbanlar

Günümüzde malzemelerin boyutu, yüzey alanı, yüzey yükü gibi birçok özelliği geliştirilebilmektedir. Bu sayede adsorpsiyon işlemleri ile ayırma-saflaştırma daha etkin olarak yapılabilmektedir. Fiziksel özellikleri bakımından bir adsorbanın, yüksek kapasiteye ve yüzey alanına, poroz bir yapıya sahip olması istenir. Adsorbanın kullanıldığı ortamın şartlarına fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olması, çalışma kolaylığı sağlayacak geometriye sahip olması da büyük önem taşımaktadır. Günümüzde en yaygın kullanılan adsorbanlara örnek olarak, aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, metal oksitler, kompozitler ve nano kompozitler malzemeler gösterilebilir.

2.5.1 Nano kompozit malzemeler

Birbirinden farklı fiziksel veya kimyasal özellikleri olan maddelerin yeni bir malzeme sentezlemek üzere bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemeye kompozit denir. Kompozit malzemeler kimi zaman yapısındaki her bir malzemenin özelliğini taşıırken kimi zaman bu malzemelerden bağımsız yepyeni özelliklere sahip olabilir. Kompozit malzemelerin yapısını oluşturan malzemelerden en az biri nano boyutta ise bu malzeme nano kompozit olarak adlandırılabilir. Kompozitler, polimer-polimer, metal-polimer, metal oksit-metal oksit veya polimer-metal oksit vb. şekilde birçok forma sahip olabilir. (Singh, 2023).

Metal oksitler, kimyasal dayanımlarının yüksek olması ve poroz yapıları sayesinde adsorban olarak kullanıma uygun malzemelerdir. Özellikle Si, Ti ve Zr dört değerlikli/dört bağ yapabilen tetra valent elementler olduklarından iki oksijen ile oluşturdukları dioksit bileşikleri kimyasal olarak kararludur ve aside olan dayanımları oldukça yüksektir.

Metal oksitlerin fiziksel özelliklerini iyileştirme amacıyla bir polimer ile kombine edilebilir. Polimer bir bağlayıcı görevi üstlenerek metal oksit partiküllerini bir araya toplar ve granüler şekle sahip ideal bir adsorban geometrisi oluşturabilir. Burada kullanılacak polimerin de aside dayanımının yüksek ve kararl olması

gerekmektedir. Özellikle akrilik yapılı nitrilli polimerler kimyasal dayanıklılığı yüksek olan polimerlerdendir.

2.5.2 Metal oksitler

Metal oksitler, metal oksit nano partiküller ve karışık metal oksitler, fizik, kimya ve malzeme bilimi alanında hızla önem kazanan ham madde türlerindendir. Metal oksit yapılar, katalizör, süper iletken, yarı iletken, adsorban, gibi farklı birçok alanda kullanılan korozyon ve ısı direnci oldukça yüksek kimyasal yapıdadırlar. Metal oksitlerden tetra valent yapıya sahip +4 değerlikli metallerin dioksit bileşiklerinin kimyasal ve termal dayanıklılıkları diğer mono oksitlere göre daha yüksektir.

Yapılan çalışmalar metal oksitlerin fizikokimyasal özelliklerinin partikül boyutu ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Partikül boyutuna bağlı olan özellikler mekanik dayanım, yüzey morfolojisi, kimyasal dayanım olup bu özelliklerin seramik, adsorban, katalizör ve sensör gibi malzemeler için oldukça önemli olduğu bilinmektedir.

Düşük partikül boyutu sayesinde partiküller daha sık istifleneceği için fiziksel ve kimyasal dayanımın artması beklenirken daha yüksek substrat yüzeyine sahip olan nano metal oksitlerin daha yüksek yüzey alanına ve dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olması beklenir (Masroor, 2022).

Silisyum dioksit

Silisyum atom numarası 14 kütle numarası 28 olan 4A grubundaki bir yarı metaldir. Bulunduğu grup nedeniyle karbona benzer kimyasal özelliklere sahip olan silisyum aynı zamanda yarı metal olduğundan metalik özellikler de taşır. Dünyada en çok bulunan elementlerden biri olan silisyum, yer küreyi oluşturan ana elementlerden biridir.

Silisyumun en yaygın bileşiklerinden biri olan silisyum dioksit, seramik, yarı iletken, inşaat sektöründe beton katkısı olarak, ayırma-saflaştırma kolonlarında dolgu malzemesi olarak, su dayanımı yüksek olan kaplamalarda, hidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında sıklıkla kullanılır.

Birçok metal oksite göre daha yüksek yüzey alanına sahip ve daha hidrofobik yapılıdır. Beyaz toz formda buluna silisyum dioksitin granüler ve adsorpsiyon işlemlerinde uygun bir forma getirilmesi için bir bağlayıcı veya destek malzemesi ile

kombine edilmesi gerekmektedir. Bu sayede aside dayanıklı, yüksek yüzey alanına sahip kompozit silisyum dioksit adsorbanlar elde etmek mümkün hale gelir (Lindroos, et al. 2010).

Zirkonyum dioksit

Zirkonyum atom numarası 40 kütle numarası 91 olan bir geçiş metalidir. Zirkonyumun iki oksijenle birleşerek ZrO_2 oluşturur bu bileşik “zirconia” olarak adlandırılır. Mekanik dayanıklılığı çok yüksek olduğundan “seramik çelik” olarak nitelendirilir.

Zirkonyum dioksit, farklı yöntemlerle nano boyutlarda ve mezoporöz yapıları olarak sentezlenebilmektedir. Aside, radyasyona dayanıklılığı sayesinde özellikle nükleer ve atıkların, liç likörlerinin işlenmesinde adsorban olarak kullanıma uygundur.

Zirkonyum dioksit toz yapıda olduğundan katalizör, adsorban gibi yataklı olarak kullanılması gereken durumlarda bir bağlayıcı veya destek malzemesi ile uygun geometriye getirilmelidir (Manicone, et al., 2007).

Titanyum dioksit

Titanyum atom numarası 22 kütle numarası 47.8 olan bir geçiş metalidir. Zirkonyum ile 4B grubunda yer alan titanyum, zirkonyuma benzer kimyasal özellikler taşır. Silisyum dioksit ve zirkonyum dioksitin özel adlandırmaları olduğu gibi titanyum dioksitin de özel adlandırması vardır ve “titania” olarak bilinir.

Silisyum ve zirkonyum gibi tetra valent bir element olduğundan dioksit yapısının kimyasal kararlılığı oldukça yüksektir. Anataz piramidal ve rutil-tetragonal olmak üzere iki farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Anataz ve rutilden ikisi de beyaz görünümlü olsa da rutil sarımtırak-beyaz bir görünüme sahiptir.

Anataz ve Rutil kristal yapılarından ikisi de tetragonal yapıdır ancak anataz bir kristal hücresinde 4 titanyum atomuna sahipken rutil bir kristal hücresinde 2 titanyum atomuna sahiptir. Bu durumdan dolayı anataz yapıları TiO_2 kristalleri daha sıkı istiflenebilir ve daha yüksek özkütleyle sahip, daha sert bir yapı oluşturur. Rutil ve

Anataz'ın özgül ağırlıkları sırasıyla 3.9 g/cm^3 ve 4.2 g/cm^3 olarak literatürde yerini almıştır. Kristal hücrelerinin farklılıkları, rutil kristalinin daha sıkı istiflenmesi sebebiyle rutil, anataza göre daha yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıma sahiptir.

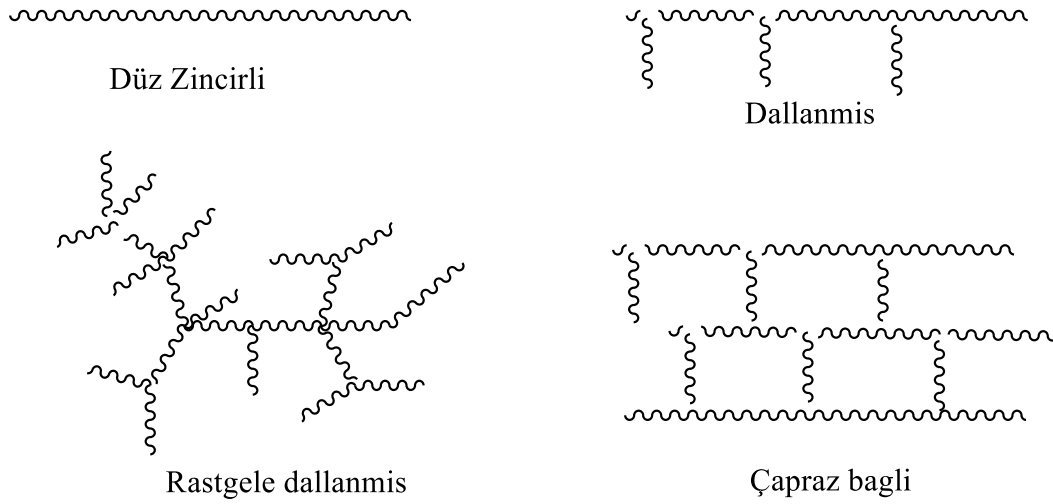
Titanyum dioksit yüksek kimyasal kararlılığından ve güneş ışığını iyi yansıtmasından dolayı pigment olarak kaplamalarda, katalizör, inorganik nanotüp, nano kompozit, güneş kremlerinde çokça kullanılmaktadır (Oi et al., 2016).

2.5.3 Polimerler

Polimer (polymer) sözcüğü poli-mer (poly-mer) şeklinde ayrılır ve çok-parça anlamına gelmektedir. Polimerler, monomerlerin birbirine kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen makro moleküllerdir. Herbir monomer birbirinin aynısı olabilir veya bir polimeri elde etmede farklı monomerler kullanılabilir. Polimerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri molekül büyüklükleri ile doğrudan etkilidir. Bir polimer çözücü içerisinde çözündüğünde yapısındaki kovalent bağlar polimer molekülünün bütünlüğünü korur ve polimerin moleküler olarak çözünmesini sağlar.

Monomerlerin birbirine bağlanarak polimer zincirini oluşturdukları reaksiyona polimerizasyon denir. Polimerizasyon reaksiyonunun süresi, sıcaklığı, tekniği (katılım polimerizasyonu, kondenzasyon polimerizasyonu, radikalik polimerizasyon vb.) ve içerdiği monomerler değiştirilerek farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerler elde edilebilir. Bu sayede ihtiyaca uygun polimerlerin tasarlanması mümkündür.

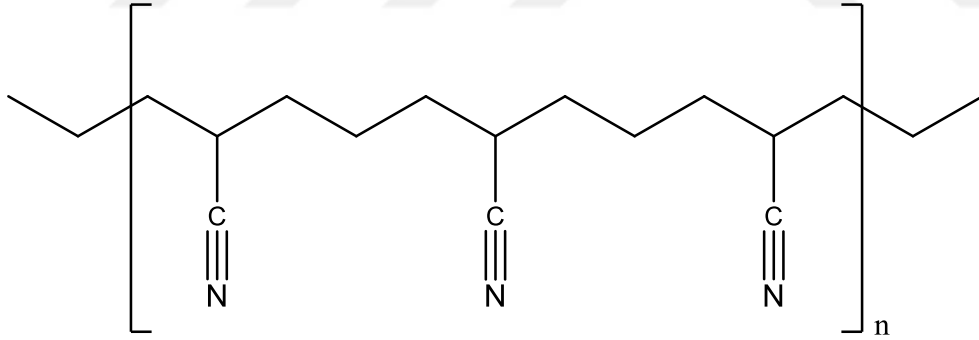
Polimerler, düz zincirli, dallanmış veya çapraz bağlanmış şekilde bulunabilir (Şekil 2.14). Polimerlerin, molekül kütlesi ve polimer molekülünün yapısı gibi polimerin uzaydaki duruşu, dallanması veya çapraz bağlı olması da polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine doğrudan etki eden faktörlerdendir (Rubinstein and Colby, 2003).



Şekil 2. 14 Fiziksel yapılarına göre polimer çeşitleri

Poli akrilo nitril (PAN)

Akrilik yapıya sahip, nitril fonksiyonel grupları içeren düz zincirli bir polimerdir (Şekil 2.15). Ana iskeletinde C-C bağı olması sebebiyle kimyasal dayanımı oldukça yüksektir. Termoplastik özellikler gösteren PAN, fiber olarak tekstilde, ultra filtrasyon membranlarında ve farklı alanlarda destek malzemesi olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2. 15 PAN moleküler yapısı

PAN düz zincirli bir polimer olduğundan DMF, DMSO gibi solventler içerisinde kimyasal yapısını koruyarak çözünür. Özellikle daha büyük partikül boyutuna sahip, şekil verilebilen, granüler adsorbanların hazırlanmasında PAN'ın bu özelliği büyük önem taşır.

PAN'ın polar organik solventlerin içerisinde çözünebilmesi metal oksitler başta olmak üzere farklı birçok malzeme ile kompozit olarak kullanılmasına olanak

sağlamıştır. Özellikle de kimyasal dayanımı ve yüzey özellikleri iyi ancak fiziksel formu sebebiyle dezavantaja sahip olan aktif karbon, metal oksit gibi malzemelerin fiziksel formunu modifiye etmede kullanılabilir.

2.6 Literatür Özeti

Tez çalışmasının her bir aşaması ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmalarına ilişkin özet bilgilere bu bölümde yer verilmiştir.

Cevher işleme ve liçing

Lapidus ve Doyle 2015 yılında yayımladıkları “Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching” adlı çalışmada Th ve U’un monozit kumlarından seçici olarak ekstraksiyonu için, liç denemeleri gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada okzalik asidin pH değerinin liç verimi üzerine etkisi incelenmiş, okzalik asidin pH değeri amonyum hidroksit ile ayarlanmıştır. En yüksek Th ve U liç verimi, sırasıyla pH 3.5’te ve pH 1.7’de, 24 saat liç süresinde gerçekleşmiştir. Denemelerde liç çözeltisi/cevher oranı 4, ortam sıcaklığı 40° C olarak sabit ve cevherin 400 mesh’lik fraksiyonu kullanılmıştır. Okzalik asit ile yapılan seçici liç işleminde cevherde bulunan NTE’lerin çözeltideki toplam oranı % 1,5 civarında kalmıştır.

Lapidus ve Doyle yine 2015 yılında yayımladıkları “Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants” adlı çalışmada okzalik, sitrat ve edta şelatlayıcı anyonlarla monazit kumlarında liç denemeleri gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, cevherden Th ve U seçici bir şekilde liç edilirken cevherdeki NTE’leri liç çözeltisine karıştırmamak amaçlanmıştır. Liç likörü/cevher oranı 4 olan ve 400 mesh’lik tane boyutuna sahip cevherin 0,5 M okzalik asit ile yapılan denemelerde (pH: 3.3) Th ve U liç verimi sırasıyla % 70 ve % 72’dir. Aynı likördeki toplam çözünen NTE yüzdesi ise % 0,9 olarak kaydedilmiştir. Okzalik asit liç çözeltisinin içerisine sitrat eklendiğinde pH: 3.3’ de Th ve U çözünme veriminin arttığı görülmüştür.

Kurşunoğlu ve arkadaşları 2021’de yayımladıkları “Production of mixed rare earth oxide powder from a thorium containing complex Bastnasite ore” adlı çalışmada

Eskişehir-Beylikova cevherinin liçi üzerine denemeler yapmışlardır. Cevher ilk olarak sülfirik asit ile ağırlıkça 1/1 oranda karıştırılmış ve sonrasında 250 °C sıcaklıkta kavrulmuştur. Bu işlem sayesinde mineralizasyon bozularak cevherdeki NTE'ler ve toryum sülfat formuna getirilmiştir. Elde edilen ürün 100°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Sülfirik asit ile pişirilmiş cevher ağırlıkça 1/10 olacak şekilde saf su ile karıştırılmış ve saf su ile liç işlemi yapılmıştır. Yapılan liç işleminde toryumun çözünme verimi %90 civarındayken NTE'lerin çözünme verimi % 80 ile % 90 arasında olmuştur. En düşük liç verimi itriyuma aittir ve % 30 civarında kalmıştır. 30 dakika ile 100 dakika aralığında liç süresinin liç verimine bir etkisi gözlenmemiştir. Yapılan liç işleminde cevher /likör oranı 1/10'dan 4/10'a kadar yükseltilmiş, cevher oranı arttıkça liç veriminin düştüğü görülmüştür

Ariuntuya Battsengel ve arkadaşları 2018'de yayımladıkları “Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation” adlı çalışmada, 150 mikrometre tanecik boyutuna kadar öğütülen cevher sülfirik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işleminde sülfirik asidin derişimi, sıcaklık, liç süresi gibi parametrelerin liç verimine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın liç verimine dramatik bir etkisi görülmemiştir. Liç veriminin en yüksek olduğu sülfirik asit derişimi 2M olarak belirlenmiştir. 0.5 M - 2 M aralığında liç verimi hızla yükselirken 2 M – 6 M derişim aralığında liç verimi hızla düşmüştür.

Okzalit konsantresi elde etme

Kurşunoğlu ve arkadaşları 2021'de yayımladıkları “Production of mixed rare earth oxide powder from a thorium containing complex Bastnasite ore” adlı çalışmada Eskişehir-Beylikova cevherine sülfirik asit ile pişirme ve saf su ile liç işlemi yapmışlardır. Cevherden karışık NTO üretebilmek için NTE'lerin ortamdan saf olarak çöktürülmesi önemlidir. Elde edilen likörün içerisine okzalik asit eklenerek $\text{NTE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ve $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ çöktürülmüştür. 75 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen çöktürme işleminde likördeki toryum, seryum, neodimyum ve praseodimyumun %95'i çöktürülürken, lantanyum ve itriyumun ancak % 77'si çöktürülebilmıştır. Çöktürme sırasında likörün pH değeri 0.8 olarak kaydedilmiştir. Ardından elde edilen okzalit

kompleksleri 900 °C sıcaklıkta fırında 2 saat boyunca tutulmuş, bu işlem ile okzalit kompleksleri bozundurulmuş ve NTO ile ThO₂ elde edilmiştir.

Altaş ve arkadaşları 2018 yılında yayımladıkları “An experimental design approach for the separation of thorium from rare earth elements” çalışmada liç likörünü simüle ederek toplam 1 mol/L toryum ve NTE içeren çözelti hazırlamışlardır. Hazırlanan 100 mL çözelti içerisine stokiometrinin %100 fazlası olacak şekilde 60°C sıcaklıkta 3.5 mL/dak akış hızında okzalik asit eklenmiş ve NTE₂(C₂O₄)₃ - Th(C₂O₄)₂ karışık okzalit çökeleği elde edilmiştir. Bir saatin sonunda kolayca süzülebilir hale gelen çökelek filtre edilmiş ve 50 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Nano metaloksit sentezleri

SiO₂

H. N. Azlina ve arkadaşları 2015 yılında yayımladıkları “Synthesis of SiO₂ Nanostructures Using Sol-Gel Method” adlı makalede, Tetra etil orto silikat (TEOS) ile saf suyun molar olarak 1:4 oranında karıştırılması ile oluşan reaksiyon sonucunda SiO₂ partikülleri elde etmişlerdir. Partiküller santrifüj ile ayrılıp etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Ardından 600-700 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Elde edilen nano malzemenin partikül boyutları 2,59 nm ile 3,39 nm aralığındadır.

Feng Yan ve arkadaşları 2014 yılında yayımladıkları “Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temp Vapor Phase Hydrolysis of SiCl₄” adlı makalede SiCl₄ 1:3 oranında saf su ile kapalı sistem reaktörde karıştırılmış ve ardından ortam NaOH ile nötralize edilmiştir. SiO₂ partikülleri su ile yıkanmış ve kurutulup kalsine edilmiştir.

R. S. Dubey ve arkadaşları 2015 yılında yayımladıkları “Synthesis and Characterization SiO₂ Nanoparticles Via Sol-Gel Method for Industrial Applications” adlı makalede, 2.2 mL TEOS içerisine 0.3 mL asetik asit eklenmiş ve 10 dak karıştırılmıştır. İçerisinde yüzey aktif madde bulunan etanol çözeltisi bu karışıma eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Ardından süzülüp 24 saat 100 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Son olarak partiküller 500 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiştir.

TiO₂

B.O. Ahmed ve arkadaşları 2017 yılında yayımladıkları “Preparation of High Quality TiO₂ Nanoparticles Using TiCl₄” makalede 150mL saf su içerisine 10.5 mL TiCl₄ eklenmiş ve ardından da 100 mL etanol eklenip 30 dak karıştırılmıştır. Ardından 200 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve 300 °C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Kalsine edilen TiO₂ partiküllerinin ortalama boyutları sırası ile 18.7 nm ile 37.4 nm’dir.

Yassine Bessekhoud ve arkadaşları 2003 yılında yayımladıkları “Preparation of TiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Route” adlı makalede TiO₂ nanopartikül sentezlemek için farklı yöntemler sunmuşlardır.

1.Metod: Tetra etil orto titanat : metanol : etanol molar oranları 1:1:10 olacak şekilde çözelti hazırlanmış ve 60 °C sıcaklıkta 6 saat karıştırılmıştır. Ardından ortama 60 °C sıcaklıkta saf su eklenip TiO₂ çöktürülmüş ve kurutulmuştur.

2.Metod: Ayrı bir yöntemde TiCl₄ 500 mL suya damla damla eklenmiş ve beyaz çökelek süzülerek ayrılmıştır.

3.Metod: Son olarak da %70 su %30 etanol içeren çözeltiye tetra izopropil orto titanat yavaşça eklenmiştir ve 60 dak karıştırılmıştır.

Bu üç yöntem de elde edilen malzemeler 550 °C sıcaklıkta 2 ve 10 saat kalsine edilmiştir.

Yöntemlere ve kalsinasyon süresine göre elde edilen TiO₂ partikül boyutları aşağıda verilmiştir.

	1. Yöntem	2.Yöntem	3.Yöntem
2 Saat Kalsinasyon	19.87nm	14.2nm	23.2nm
5 saat Kalsinasyon	19.81nm	17.2nm	39.6nm

ZrO₂

Yaseenhasan Kadhim ve arkadaşları 2016 yılında yayımladıkları “Synthesis and Characterization of ZrO₂ and TiO₂ Nanoparticles” adlı makalede, 4.2 g ZrCl₄ 300 mL su ile karıştırılmış, 0.03 M amonyak ve sorbitol (yüzey aktif madde) içeren çözelti üzerine ilave edilmiştir. Sentezlenen malzeme süzülüp 550 °C sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiştir.

5 mL titanyum izopropil alkol 15 mL izopropil alkol ile karıştırılmış ve üzerine su eklenmiştir. Karışımın pH değeri 2'ye sabitlenip 20 saat karıştırılmıştır. Ardından kurutulup 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Çalışmada elde edilen partikül boyutları ZrO₂ in 14 nm TiO₂ in ise 67 nm olarak belirlenmiştir.

Nano kompozitlerin sentezlenmesi

İnan ve Altaş 2011 yılında yayımladıkları “Preparation of zirconium–manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr–Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design” adlı çalışmada Zr-Mn oksit ve PAN ile kompozit kürecikler sentezlemiş ve Sr²⁺ adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmada 10 g PAN 200 mL DMF içerisinde çözündürülmüş ve ardından ortama 40 g Zr-Mn oksit eklenmiştir. Küreciklerin boşluklu yapıya sahip olması için ortama birkaç damla Tween-80 eklenmiş ve 50°C sıcaklıkta 2 saat karışmaya bırakılmıştır. Ardından elde edilen karışım su-izo amil alkol çözeltisi içerisine damlatılmış ve jelleşme sağlanmıştır. Elde edilen kompozitler 24 saat boyunca ultra saf su içerisinde yaşlandırılmış ve ardından 70°C sıcaklıkta 48 saat boyunca kurutulmuştur.

Çakır ve arkadaşlarının 2014 yılında yayımladıkları “Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) composite using experimental design” ve Tel ve arkadaşlarının 2010 yılında yayımladıkları “Preparation of ZrO₂ and ZrO₂–TiO₂ microspheres by the sol–gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviors” adlı çalışmalarda benzer jelleşme yöntemi ile kompozit kürecikler elde edilmiştir.

3. Malzeme ve Yöntem

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

1. Eskişehir-Beylikova cevheri (MTA'dan temin edildi)
2. H_2SO_4 % 98'lik (Merck)
3. HCl % 37'lik (Merck)
4. Okzalik asit (Merck)
5. Sodyum hidroksit (Merck)
6. Tetra etil orto titanat (Sigma)
7. Tetra etil orto silikat (Sigma)
8. Tetra bütül orto zirkonat (Sigma)
9. NH_4OH %25 (Merck)
10. Poli Akrilo Nitril (Aksa Akrilik)
11. Mikro Dalga Bozundurma Cihazı
12. ICP OES (Perkin Elmer Optima DV 2000)
13. Termostatl ı Çalkalayıcı
14. Manyetik Karıştırıcı
15. pH metre
16. Kül Fırını (Elektromag)
17. Etüv

3.2 Yöntem

3.2.1 Analiz yöntemleri

Elek analizi ve sonuçları

Cevher doğal bir örnek olduğundan cevheri oluşturan partiküllerin hepsi farklı boyutlarda olabilir ayrıca cevherden alınmak istenen maden cevherin belirli tane boyutlarında daha yaygın bulunabilir. Cevherin yapısını daha iyi anlayabilmek ve hangi tane boyutunda zenginleşme olduğunu belirleyebilmek için elek analizi yapılması gerekir. Cevher 710 μ ile 125 μ aralığında eleklerle elenmiştir.

Tablo 3. 1 Cevherin partikül boyutunun fraksiyonel dağılımı

Fraksiyon Boyutu	% Ağırlık
Fraksiyon $\geq 710\mu$	28.04
$710\mu \geq$ Fraksiyon $\geq 500\mu$	10.05
$500\mu \geq$ Fraksiyon $\geq 250\mu$	16.42
$250\mu \geq$ Fraksiyon $\geq 125\mu$	12.83
$125\mu \geq$ Fraksiyon	32.66

Mikrodalga çözündürme analizi ve sonuçları

Elde edilen her bir fraksiyondan 0.5 g örnek alınıp üzerine 25 mL HCl: HNO₃ 3:1 (V/V) asit karışımı eklenmiştir ve teflon kaplar içerisine dökülmüştür. Bir saat boyunca mikrodalga çözündürme cihazında muamele edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin içerdiği metal kompozisyonunu belirlemek için ICP-OES ile analiz yapılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3.2'deki gibidir.

Tablo 3. 2 Cevher fraksiyonlarındaki Th, U ve NTE derişimleri

	Th	Ce	La	Pr	Nd	Sm	U
	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)	(mg/Kg ⁻¹)
$\geq 710\mu\text{m}$	958	12780	9300	1260	2380	140	102
710-500 μm	1058	14000	9520	1320	2540	160	117
500-250 μm	1040	14080	10200	1360	2600	160	112
250-125 μm	1052	12860	10420	1300	2780	160	115
$125\mu\text{m} \geq$	1142	23500	21020	2220	5120	380	113
Cevher	1050	16520	13490	1640	3410	260	120

XRF analizi

Liç likörü elde edildikten sonra 0.5, 1 ve 1.5 molar derişimlere sahip okzalik asit ile çöktürme yapılmıştır. Elde edilen çökeleklerin elementel kompozisyonunu kalitatif olarak belirlemek için XRF analizi yapılmıştır. XRF sonuçlarında elde edilen veriler ışığında çökelekler uygun kimyasal işleminden sonra çözeltiye alınmıştır. Elde edilen çözeltiler ICP-OES ile analiz edilmiş ve elementel kompozisyon kantitatif olarak belirlenmiştir.

ICP-OES analizi

Elde edilen liç likörünün kompozisyonunu, likörden çöktürülen çökeleğin saflık derecesini ve adsorpsiyon verimini belirlemek amacı ile Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim dalında bulunan Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

ICP-OES ile ölçülecek çözeltilerin iyon derişimi tahminen en fazla 1000 mg/L olacak şekilde seyreltilmiştir. Çalışmada elde edilen tüm çözeltiler ölçümden önce saf su ile seyreltilmiştir.

Liç liköründen elde edilen çökeleğin saflık derecesinin belirlemek için elde edilen okzalit çökeleği öncelikle sodyum hidroksit ile bir saat boyunca 102 °C sıcaklıkta muamele edilerek çökeleğin formu okzalattan hidroksite dönüştürülmüştür. Elde edilen (Th,NTE) hidroksit çökeleği sıcak saf su ile yıkanmış ve ardından kurutulmuştur. Elde edilen çökelekten alınan 0,1 gram örnek 100 mL 0,5 M H₂SO₄ içerisinde çözülmüş ve seyreltikten sonra ICP-OES ile ölçüm yapılmıştır.

Cevherin fraksiyonlarındaki zenginleşmeyi tespit edebilmek için her fraksiyon 1:3 oranında HNO₃:HCl kullanılarak mikrodalgada çözündürülmüş, elde edilen çözelti 1/100 ve 1/1000 oranda seyreltilerek ICP-OES ile analiz edilmiştir.

SEM yüzey görüntüleme analizi

Adsorpsiyon aşamasında kullanılmak üzere sentezlenen SiO₂, ZrO₂ ve TiO₂ tozları SEM ile görüntülenmiş hem partiküllerin yüzeyleri hem de partikül boyutları ile ilgili bilgi edinilmiştir.

BET yüzey alanı ve porozite analizi

Yüzey alanı ve por boyutu bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Adsorbanların ve adsorban sentezinde kullanılan metal oksitlerin yüzey alanlarının ve porozitelerinin belirlenmesi sonuçların doğru yorumlanabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Adsorban sentezinde kullanılmak üzere sentezlenen ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 tozları ve TiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN, SiO_2 -PAN küreciklerinin yüzey alanları ve por boyutları Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalında bulunan Micromeritics ASAP BET yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

Zeta sizer analizi

Zeta sizer analizi ile sentezlenen SiO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 partikül boyutları tayin edilmeye çalışılmıştır. Metal oksitler ilk olarak ultrasonik su banyosunda oleik asit ve etil alkol içerisinde disperse edilmiştir. Ardından elde edilen dispersiyondan 2 mL alınıp zeta sizer kuvetine konmuş ve ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Zeta potansiyeli

Sentezlenen SiO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 nano partiküllerin yüzey yükleri zeta potansiyel analizi ile belirlenmiştir. Yüzey yükleri pH'a bağlı olarak analizlenmiş her malzeme için yüzey yükü pH:1-6 aralığında analiz edilmiştir.

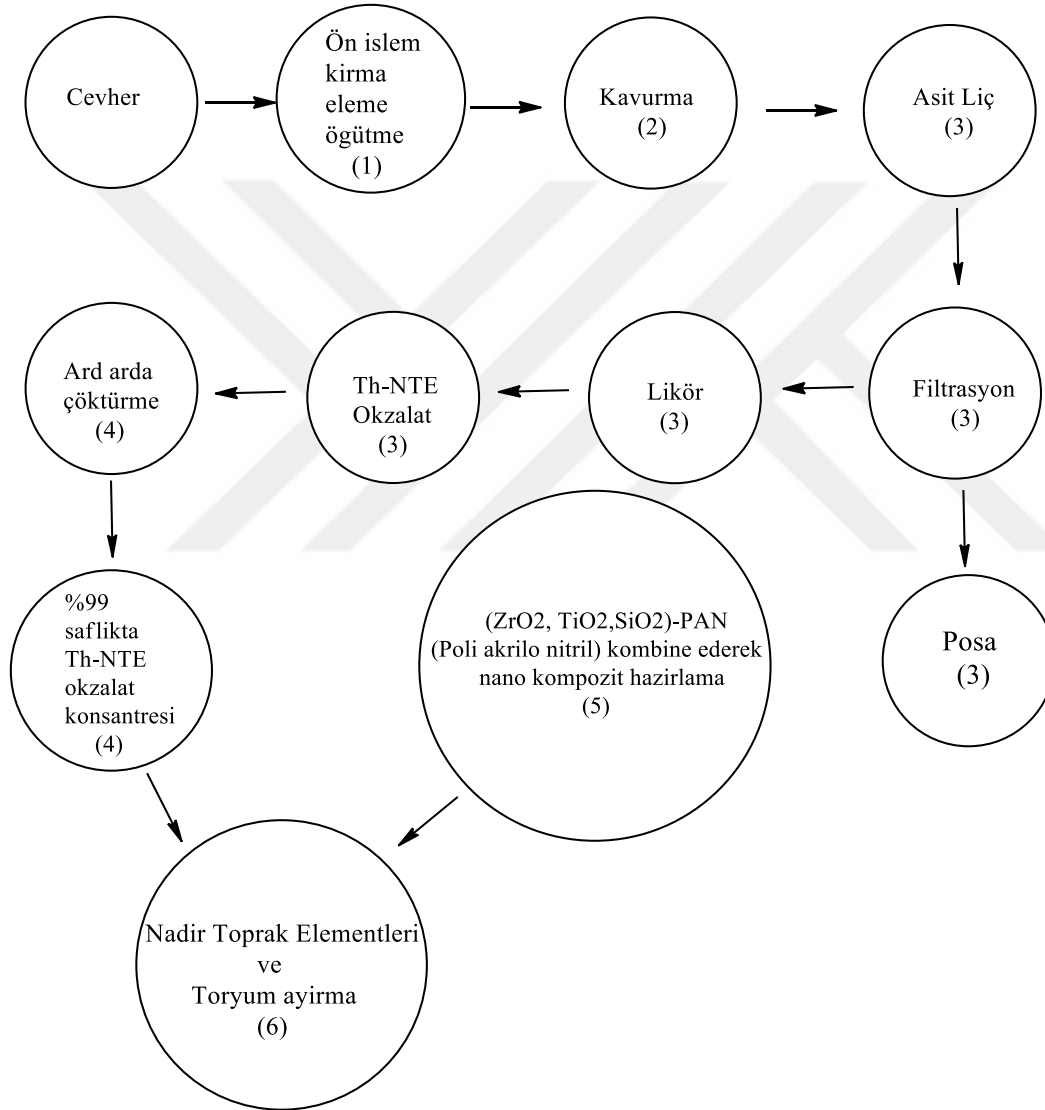
3.3 Deneysel Çalışmalar

Cevherde bulunan toryum ve NTE'lerin çözeltiye alınması için yapılan liçing işlemine etki eden parametreler; cevherin kavrulma sıcaklığı, asit derişimi, pulp yoğunluğu (Katı/Sıvı oranı), liçing süresi ve ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Parametreler HCl ve H_2SO_4 için ayrı ayrı incelenmiştir.

Liç likörü elde edildikten sonra likörden toryum ve NTE'leri saf bir şekilde elde etmek için çöktürme işlemi yapılmıştır. Farklı mol derişimlerinde okzalik asit kullanılarak ve ard arda çöktürme yöntemi ile farklı saflıklarda toryum ve NTE içeren çökelekler elde edilmiştir. Belirli bir saflık derecesinden sonra çökelekler tekrardan çözeltiye alınmış ve elde edilen saf Th-NTE çözeltisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere depolanmıştır.

Adsorban hazırlanması; metal oksitlerin sentezi ve sentezlenen metal oksitlerin PAN ile kombine edilerek küre şeklindeki nano kompozitlerin elde edilmesi olarak iki aşamadan oluşmaktadır.

Adsorbanlar sentezlendikten ve adsorpsiyon çözeltisi elde edildikten sonra adsorpsiyon çalışmaları başlatılmıştır. Adsorpsiyon verimine, ayırma faktörüne ve adsorpsiyon kapasitesine etki eden faktörlerin (sıcaklık, süre, pH, adsorpsiyon çözeltisi/adsorban oranı) etkisi incelenmiştir.



Şekil 3. 1 Tez çalışmasına ilişkin akış şeması

Şekil 3.1 Tezde izlenen yolun şemasıdır, şemadaki numaralandırılmış bölümlerin detaylı anlatımı aşağıdaki gibidir;

1. Ham cevher öncelikle elenip liçing veriminin yüksek olduğu fraksiyonlar tespit edilmiş, ardından cevher 125 µm tane boyutuna kadar öğütülmüştür.

2. Cevherde yüksek miktarda bulunan karbonatlı bileşikler asit tüketimini arttırdığından cevher öğütüldükten sonra 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C sıcaklıklarda kavrulmuştur. Uygun kavrulma sıcaklığı tespit edildikten sonra, izleyen denemeler tane boyutu ve kavurma sıcaklığı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

3. Cevhere hidroklorik asit ve sülfirik asit ile ayrı ayrı liçing işlemi yapılmıştır. Liçing işlemine etki eden;

- Asit konsantrasyonu
- Katı-sıvı oranı
- Liçing süresi

parametreleri incelenmiş, maliyet ve verimlilik açısından optimum koşullar saptanmıştır.

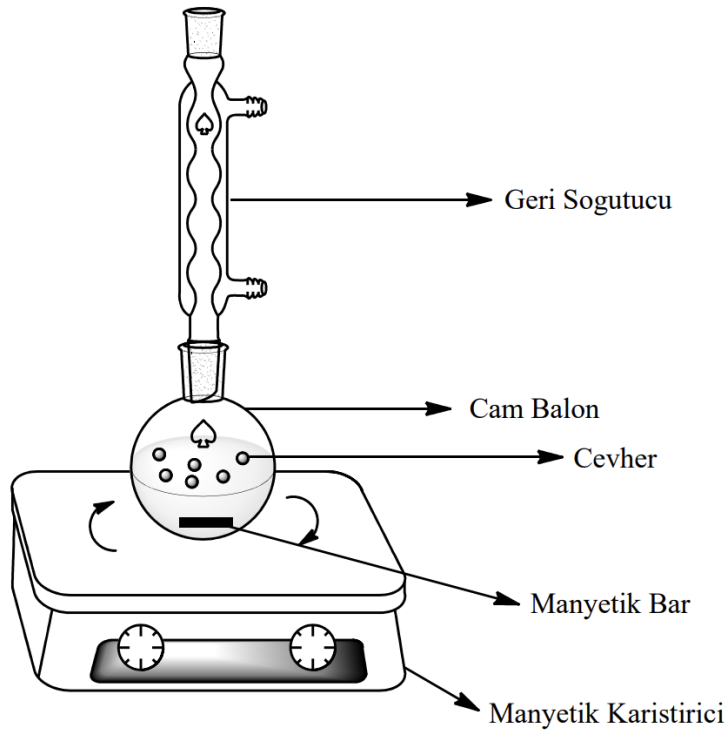
4. Elde edilen liç likörüne okzalik asit eklenmesi ile toryumun ve nadir toprak elementlerinin safsızlıklardan ayrılarak çöktürülmesi planlanmıştır. Bu aşamada art arda çöktürme ile safsızlıklardan büyük oranda kurtulup saf bir toryum-NTE çökeleği elde edilmiştir.

5. Tetra etil orto silikat, tetra etil orto titanat ve tetra btil orto zirkonat ile SiO₂, TiO₂ ve ZrO₂ nano metal oksit partiküller hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir.

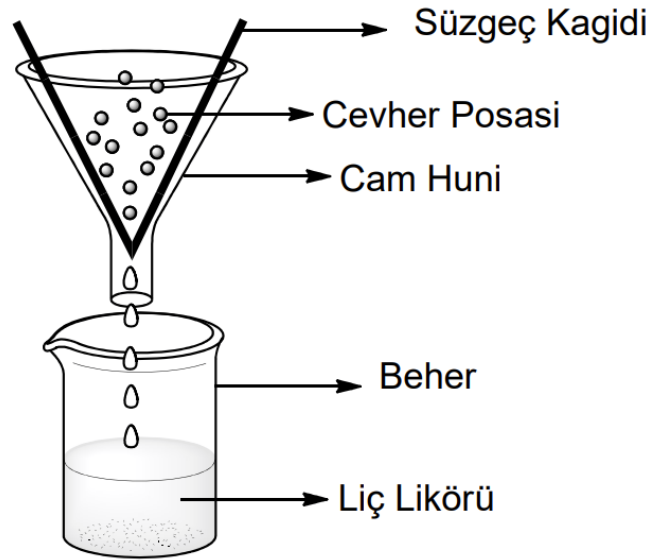
6. Sentezlenen nano metal oksitler poliakrilonitril (PAN) ile kombine edilip nano kompozitler elde edilmiş ve bunların nadir toprak elementlerinin ayrılmasındaki etkinliğini incelemek amacıyla adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Liç denemeleri

Liç denemelerinin tamamı laboratuvarında cam balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Denemelerde karıştırma hızı 400 devir dak⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 2 Liç denemelerinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 3. 3 Liç denemesinden sonra likörün süzülerek cevher posasından ayrılması

Cevher kavurma işleminin etkisi

Eskişehir Beylikova cevheri birçok farklı kompleks mineralden oluşmaktadır. Cevherin yapısında çok yüksek miktarda karbonat olması liç işleminde fazla asit tüketilmesine neden olmaktadır. Cevherin daha düşük asit miktarları ile işletilebilmesi hem çevre kirliliği açısından hem de maliyet açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle karbonatlı yapıyı önce yüksek sıcaklıkta bozundurma'nın liç verimine olan etkisi incelenmiştir. Denemelerde cevher 200 °C, 400 °C, 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 1 saat boyunca kavrulmuştur.

Asit derişiminin etkisi

Liç işleminde verime doğrudan etki eden parametrelerden olan asit derişimini optimize etmek hem işletme maliyeti hem de çevre kirliliği açısından önemlidir. Bu aşamada maliyet ve liç verimi göz önüne alınarak asit derişimi hem HCl hem de H₂SO₄ için optimize edilmiştir. Parametrenin etkisini görebilmek için 0.5 M, 1 M, 3 M, 5 M, 7 M ve 10 M asit derişimlerinde denemeler yapılmıştır.

Katı / Sıvı oranının etkisi

Liç işleminde birim miktarda asit çözeltisi başına işlenebilen cevher miktarının en düşük seviyelerde olması tercih edilir. Ancak karıştırma (ajitasyon) liçinde karışım çok viskoz bir yapıda olursa etkin bir karıştırma mümkün olmaz. Etkin karıştırmanın sağlandığı ve yüksek liçing verimlerinin elde edildiği katı / sıvı oranları hem HCl hem de H₂SO₄ için belirlenmiştir. Katı/sıvı oranı parametresinin etkisini incelemek için, cevherin gramı başına 1 mL, 2 mL, 4 mL, 8 mL, 12 mL, 16 mL, 20 mL, 24 mL asit çözeltisi ile denemeler gerçekleştirilmiştir.

Liç süresinin etkisi

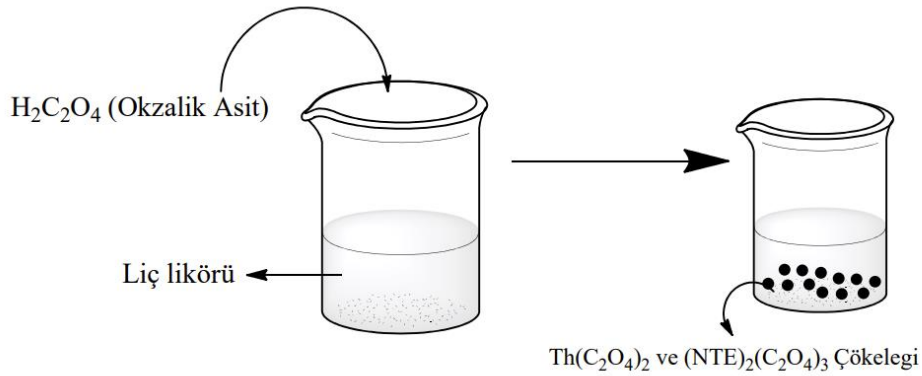
Liç işlemi boyunca çözücü ajan cevherdeki mineral yapıyı bozar ve mineral içerisinde bulunan metalleri çözeltiye alır. Bu süreç hızlı veya yavaş gerçekleşebilir. Çözeltiye alınan metal iyonları bir süre sonra cevher posasının yüzeyinde absorplanabilir. Bu sebeple liç süresini optimize etmek verimlilik açısından oldukça önemlidir. Toryum ve NTE' lerin çözeltiye geçme işleminin tamamlandığı noktayı belirlemek için 15 dak., 30 dak., 60 dak., 120 dak., 180 dak. sürelerde denemeler yapılmıştır.

Liç sıcaklığının etkisi

Metal iyonlarının bir çözücünde çözünmesi genellikle sıcaklık ile doğru orantılı olarak artış gösterir. Daha yüksek sıcaklıklarda metaller sulu çözeltilerde genel olarak hem daha hızlı hem de daha fazla miktarda çözünürlüğe sahiptir. Sıcaklığın fazladan bir maliyet oluşturması, ortama asit buharının salınması da sıcaklık artışının dezavantajlarındandır. İdeal sıcaklık noktasını bulmak için hem HCl hem de H₂SO₄ ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Parametrenin etkisini incelemek için 30 °C, 60 °C, 90 °C, 110 °C sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır.

3.3.2 Çöktürme

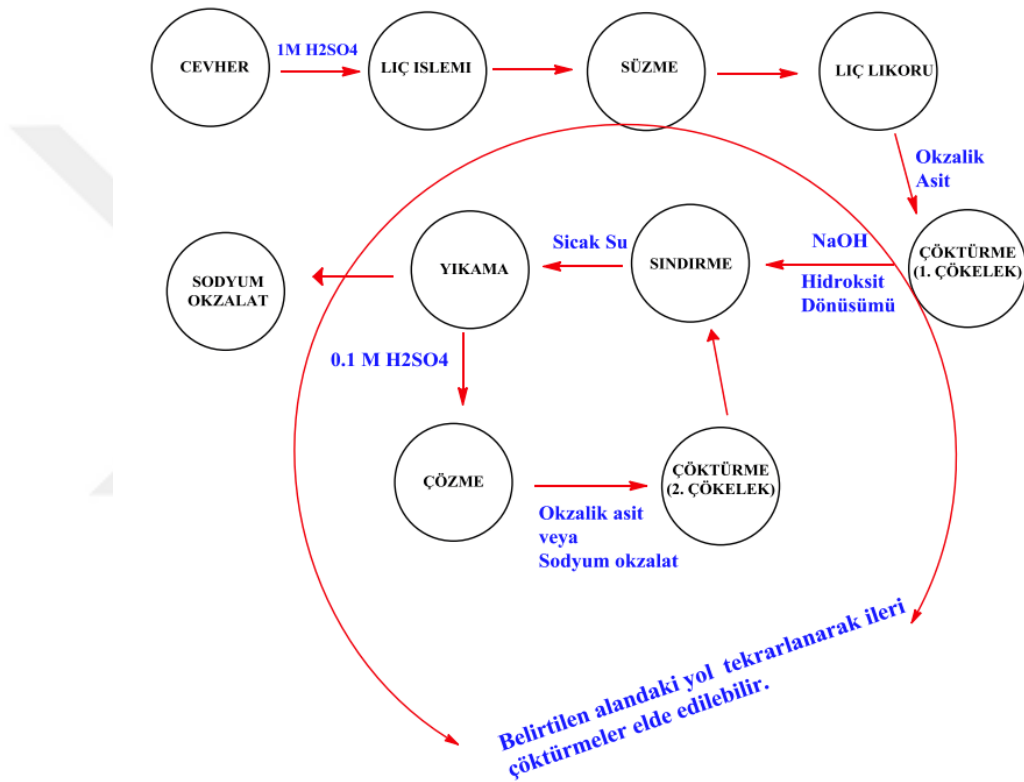
Cevher, birçok mineralden oluşan bir kompozisyona sahip olduğundan liç işlemi sonucunda elde edilen liç likörü de istenilenin dışında farklı metal iyonları içerir. Tezde elde edilen liç liköründen yabancı metal iyonlarını (Cr, V, Ca, vb.) ayırmak için ortamdan toryum ve NTE'ler okzalik asit ile çöktürülmüştür. Okzalik asit derişiminin çökme verimine ve çökeleğin saflık derecesine olan etkisi incelenmiştir. Liç likörü içerisine 0.5 M, 1 M ve 1.5 M derişime sahip olacak şekilde okzalik asit katı olarak eklenmiştir. Katı okzalik asit ortamda çözündükçe Th ve NTE okzalit ortamda çökelek olarak birikmiştir. Okzalik asidin tamamı çözündükten sonra karışım 1 saat boyunca ortam sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



Şekil 3. 4 Liç liköründen okzalit çökeleğinin elde edilmesi

Ard arda çöktürme

Birinci aşamada çökelek elde edildikten sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile 1 saat boyunca kaynama sıcaklığında karıştırılmış ve çökelek okzalat formundan hidroksit formuna dönüştürülmüştür. Hidroksit formuna dönüştürülen çökelek sülfürik asit ile çözülüp çözeltiye alınmış ve sonrasında çözeltiye tekrardan okzalik asit eklenerek 2. çökelek elde edilmiştir. Bu işlem tekrarlanarak 3. çökelek elde edilmiştir. Çökeleklerin içerdiği Th, U ve NTE'ler XRF ve ICP-OES analizleri ile tayin edilmiştir.



Şekil 3. 5 Cevherin işlenerek saf Th, NTE konsantresi elde edilmesi işlem şeması

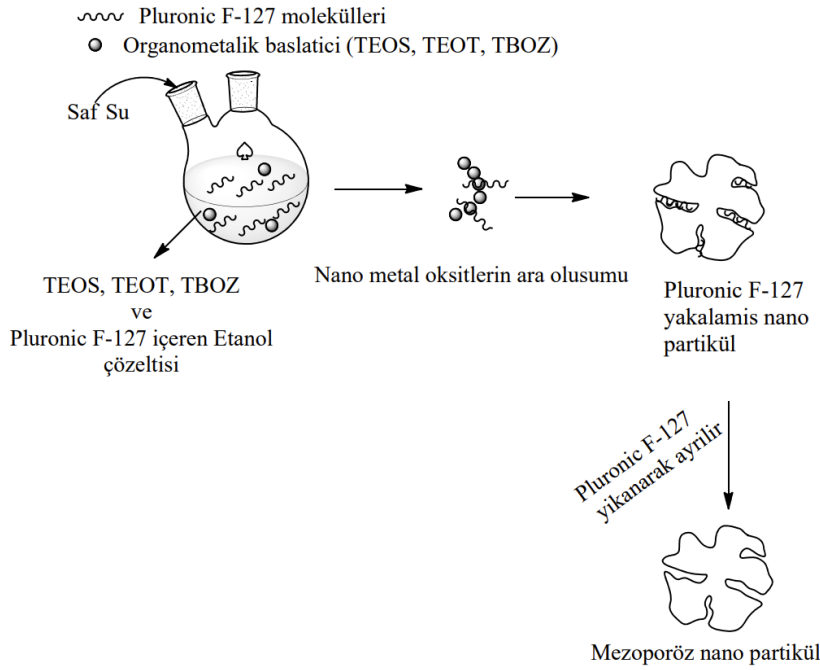
3.3.3 Adsorban Sentezi

Adsorbanlar iki aşamada sentezlenmiştir. İlk olarak nano metal oksitler (TiO₂, SiO₂ ve ZrO₂) sentezlenmiş, ardından sentezlenen metal oksitler PAN ile kombine edilmiştir. Metal oksitler hidrotermal yöntemle ve “soft templating” metodu kullanılarak sentezlenmiştir.

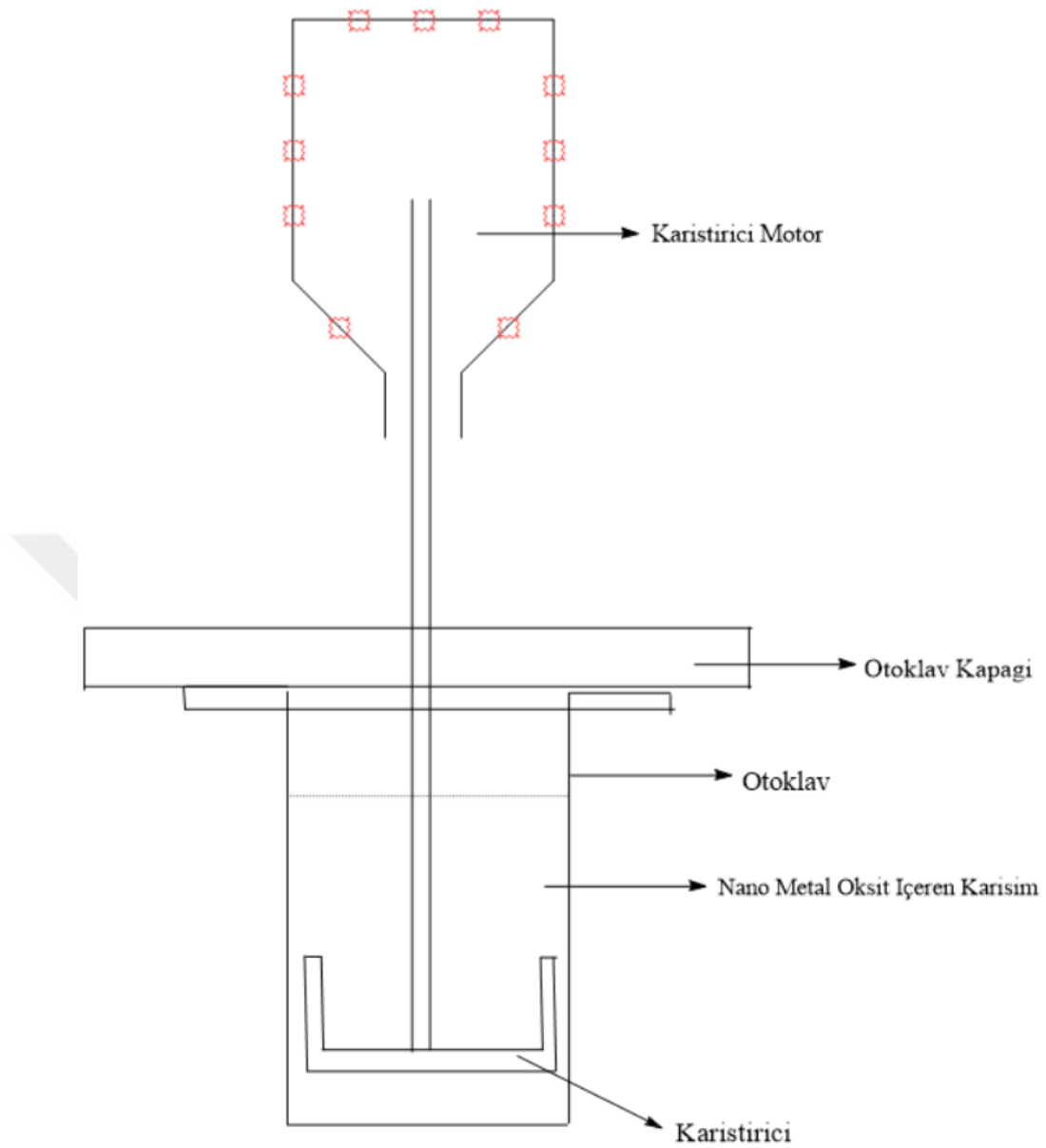
Soft Templating Yöntemi

Yüksek molekül ağırlığına sahip blok polimer yapıları yüzey aktif maddelerin kullanıldığı yöntem sentezlenen malzemenin daha yüksek yüzey alanına ve büyük por boyutlarına sahip olmasını sağlar. Böylece malzemenin adsorpsiyon kapasitesi artarken, adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi kısalmır.

Ortamda çözünmüş halde bulunan yüksek moleküler kütleli yüzey aktif maddeler, ortamda metal oksitlerin oluşmaya başlaması ile metal oksitlerin yüzeyinde adsorplanmaya başlar. Adsorplandığı bölgelerde yüksek moleküler yapıları nedeni ile boşluklar ve oyuklar oluştururlar. Elde edilen metal oksit sonrasında uygun bir çözücü ile yıkanır ve yüzeyinde adsorplanan yüzey aktif maddeler ortamdan ayrılır. Bu sayede büyük porlara ve daha yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlar sentezlenmiş olur. Tezde sentezlenen metal oksitler hidrotermal reaktör içerisinde, hidrotermal yöntem ve “soft templating” metodu kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6 Soft template yöntemi ile mezoporöz nano partikül eldesi işlem şeması



Şekil 3. 7 Nanopartikül sentezinde kullanılan hidrotermal reaktör

Metal oksitlerin sentezi

TiO₂ Sentezi,

0.1 mol tetra etil orto titanat 100 mL 0.62g Pluronic F-127 içeren etil alkol içerisine ilave edildi ve karışım 10 dak boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen çözelti, toplam iç hacmi 650mL olan hidrotermal reaktör kabına 100 mL saf su ile birlikte eklendi. Sıcaklık 135 °C, karıştırma hızı 200 devir dak⁻¹ olarak ayarlandı. Deney boyunca reaktörün iç basıncı 6 bar olarak kaydedildi. 8 saat sonunda

iç sıcaklık 40 °C olana kadar karıştırılarak soğutuldu. Ertesi gün elde edilen çökelek saf su ile yıkanarak süzüldü, 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu.

ZrO₂ Sentezi,

0.1 mol tetra bütıl orto zirkonat 100 mL 0.62 g Pluronic F-127 içeren etil alkol içerisinde ilave edildi ve 10 dak boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen çözelti, toplam iç hacmi 650 mL olan hidrotermal reaktör kabına eklendi. Sıcaklık 135 °C, karıştırma hızı 200 devir dak⁻¹ olarak ayarlandı. Deney boyunca reaktörün iç basıncı 5.5 bar olarak kaydedildi. 8 saat sonunda iç sıcaklık 40 °C olana kadar karıştırılarak soğutuldu. Ertesi gün elde edilen çökelek saf su ile yıkanarak süzüldü 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu.

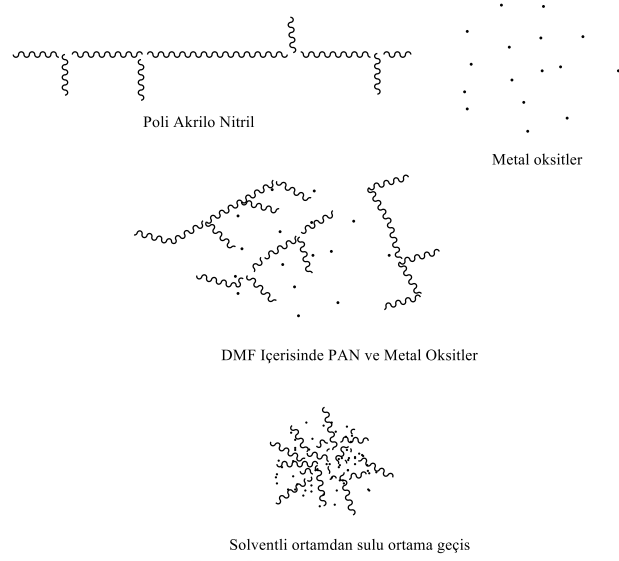
SiO₂ Sentezi,

0.1 mol tetra etil orto silikat 100 mL 0.62 g Pluronic F-127 içeren etil alkol içerisinde ilave edildi ve 10 dak boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen çözelti, toplam iç hacmi 650mL olan hidrotermal reaktör kabına, 100 mL %5'lik NH₄OH ile birlikte eklendi. Sıcaklık 125 °C, karıştırma hızı 200 devir dak⁻¹ olarak ayarlandı. Deney boyunca reaktörün iç basıncı 5.5 bar olarak kaydedildi. 8 saat sonunda iç sıcaklık 40 °C olana kadar karıştırılarak soğutuldu. Ertesi gün elde edilen çökelek etil alkol ile yıkanarak süzüldü 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu.

PAN-Metal oksit nano kompozitlerin sentezi

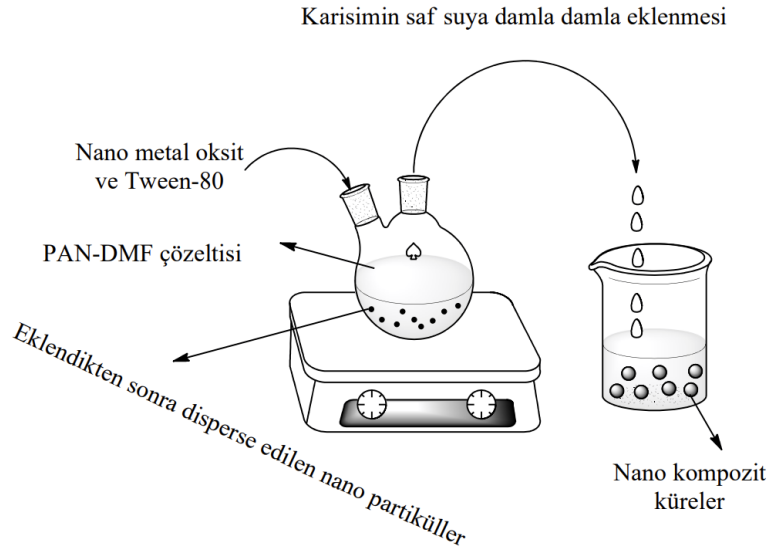
5 g PAN 50 mL DMF (di-metil formamit) içerisinde 40 °C sıcaklıkta çözöldü ve ortama 0.20 g kadar Tween-80 eklendi. Çözeltinin viskozitesi görece olarak arttıktan sonra karışım içerisinde 10 g metal oksit (SiO₂, ZrO₂, TiO₂) hızlıca eklendi.

DMF, PAN ve Metal oksit içeren ortam homojenize olduktan sonra karışım pastör pipeti ile saf su içerisinde damlatıldı, suya düşen damlalar hızla sertleşerek katı, küresel metaloksit – PAN kompoziti haline dönüşerek beherin dibinde toplandı. Elde edilen kompozitler sonrasında saf su ve etil alkolle yıkandı ve 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu.



Şekil 3. 8 Nano kompozit oluşum şeması

Şekil 3.8'deki sentez şeması nano kompozit adsorban sentezinin son aşaması olan PAN ile metal oksitlerin kombinasyonunu göstermektedir. İlk basamakta PAN di metil formamit içerisinde çözünmüş halde bulunurken ortamda metal oksitler disperse edilir. Karışma devam ederken ortamdan pastör pipeti ile metaloksit-PAN-di-metil formamit karışımı saf su içerisine damla damla eklenir. PAN su içerisinde çözünmez ancak di-metil formamit su içerisinde çözünür dolayısıyla di-metil formamit su içerisinde dağılırken PAN molekülleri hızla bir araya gelerek aralarda kalan metal oksitleri kapsüller.



Şekil 3. 9 Nano kompozit sentezi reaksiyon şeması

3.3.4 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon denemeleri kesikli “batch” yöntem ile termostatlı, çalkalayıcılı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı 150 devir dak^{-1} olarak belirlenmiştir. Denemelerde cevher liç likörünün okzalat çöktürmesi yoluyla saflaştırılması sonucu elde edilen konsantre çözelti kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bu konsantre çözeltinin derişimi tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3. 3 Adsorpsiyon çözeltisinin içeriği

Element	Th	Ce	Pr	Nd	La	U	Sm	Eu	Y	Gd	Zr	Sr	Ca
Derişim (mg/L)	6.75	335	31.7	59.6	265	2.75	4.96	0.74	2.10	0.60	ND	ND	ND

Çözelti pH’ sinin etkisi

pH değeri 0,5-6 aralığında ve 0,5 aralıkla incelenmiş, her bir pH değeri amonyak ile dengeye getirilmiştir. pH denemeleri için parametreler;

- Sıcaklık: 25 °C
- Temas süresi: 2 saat
- V / m (Sıvı / Katı) oranı: 50 mL/g adsorban

Temas süresinin etkisi

Temas süresinin etkisi her bir malzeme için 1 saat ile 6 saat aralığında incelenmiştir.

- Sıcaklık: 25 °C
- pH: 5
- V / m oranı: 50 mL/g adsorban

Sıvı / Katı oranının etkisi

V/m (çözelti hacmi mL/ adsorban miktarı g) oranının etkisi 200 mL/g adsorban ile 25 mL/g adsorban aralığında incelenmiştir.

- Sıcaklık: 25 °C
- Temas süresi: 2 saat
- pH: 5

Sıcaklığın etkisi

Ortam sıcaklığının etkisini belirleyebilmek için 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

- Temas süresi: 2 saat
- V / m oranı: 50 mL/g adsorban
- pH: 5

3.3.5 Desorpsiyon çalışmaları

Değerli metallerin adasorpsiyon çalışmalarında en önemli aşamalardan biri de desorpsiyon işlemidir. Metaller yüzeyde adsorplandıktan sonra geri kazanılmalıdır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra tüm adsorban çeşitleri için tahminen en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacak koşullarda;

- pH: 5.00
- Süre: 300 dakika
- Çözelti/Adsorban Oranı: 200mL/g adsorban
- Sıcaklık: 45 °C

TiO₂, ZrO₂ ve SiO₂ kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüklü adsorbanlar 0.01 M ile 1 M derişime sahip sülfürik asit ile aşağıdaki koşullarla muamele edilmiştir.

- Süre: 60 dakika
- Sıcaklık: 25 °C
- Asit çözeltisi/Yüklü adsorban oranı 50mL/1g

3.3.6 Metal oksitler ve PAN'ın adsorpsiyona olan katkısı

Sentezlenen metal oksitler ve PAN ayrı ayrı malzemeler olup bir araya geldiklerinde bir nano kompozit malzeme (adsorban) oluşturmaktadırlar. Malzeme ne kadar homojen olsa da adsorpsiyon işlemi hem çözelti-PAN arasında hem de çözelti-metal oksit arasında gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminden önce t₀ anında ve adsorpsiyon işleminden sonra yani t₁ anında yapılan ICP-OES analizi sonucunda ise toplam adsorpsiyon tayin edilir. Toplam adsorpsiyona PAN ve metal oksitler

tarafından yapılan katkının belirlenmesi için optimal kabul edilebilecek deneysel koşullarda ayrı ayrı PAN-  zelti, Metal oksit-  zelti ve Metal oksit/PAN nano kompozit-  zelti kombinasyonları ile adsorpsiyon   alışmaları yapılmış ve sonu  lar karşılaştırılmıştır.



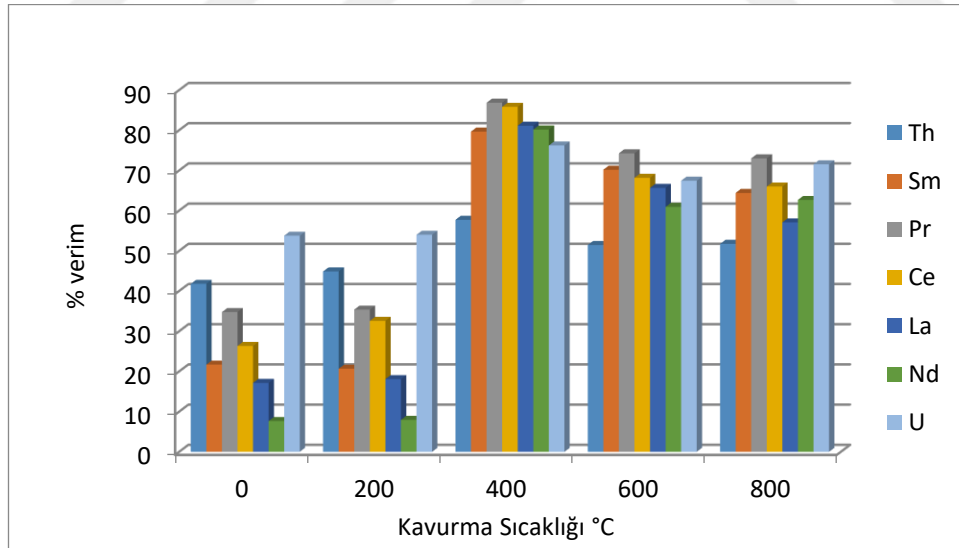
4. Bulgular ve Gözlemler

Tezde elde edilen veriler ve deneysel sonuçlar “bulgular” kısmında yer almaktadır. Tez süresi boyunca karşılaşılan sorunlar ve püf noktalara ise gözlemler kısmında yer verilmiştir.

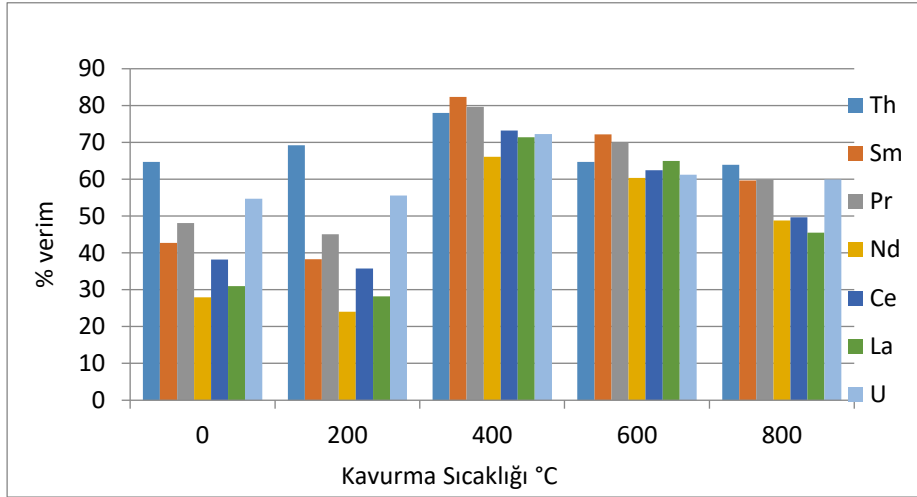
4.1 Liç Denemeleri

4.1.1 Cevher kavurma işleminin etkisi

250 g civarında cevher örneği seramik kap içerisine eklenmiş ve 25°C sıcaklıktaki fırına yerleştirilmiştir. Fırının ısıtma hızı 10°C/dak ayarlanmış ve son sıcaklıklar 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C olarak belirlenmiştir. Fırın nihai sıcaklığa ulaşp sabitlendiğinde cevher örnekleri 60 dakika boyunca fırında bekletilmiştir. Cevher kavurma işleminden sonra, kavrulmamış ve kavrulmuş cevher örneklerine hem HCl hem de H₂SO₄ ile liçing işlemi uygulanmıştır. Çalışmada liç süresi 60 dak, katı/sıvı oranı: 0,05 (1 g cevher / 20 mL asit çözeltisi) sıcaklık 30 °C, asit derişimi 3 M olarak belirlenmiştir. H₂SO₄ ve HCl ile gerçekleştirilen liçing işlemlerinde kavurma sıcaklığının liç verimine etkisi sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4. 1 H₂SO₄ ile liç verimine kavurma sıcaklığının etkisi

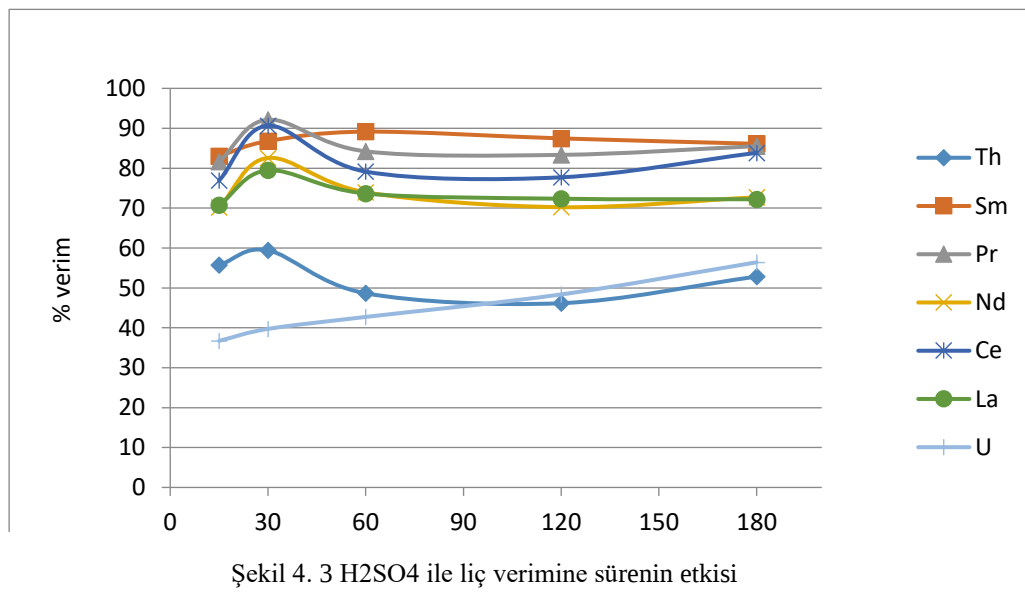


Şekil 4. 2 HCl ile liç verimine kavurma sıcaklığının etkisi

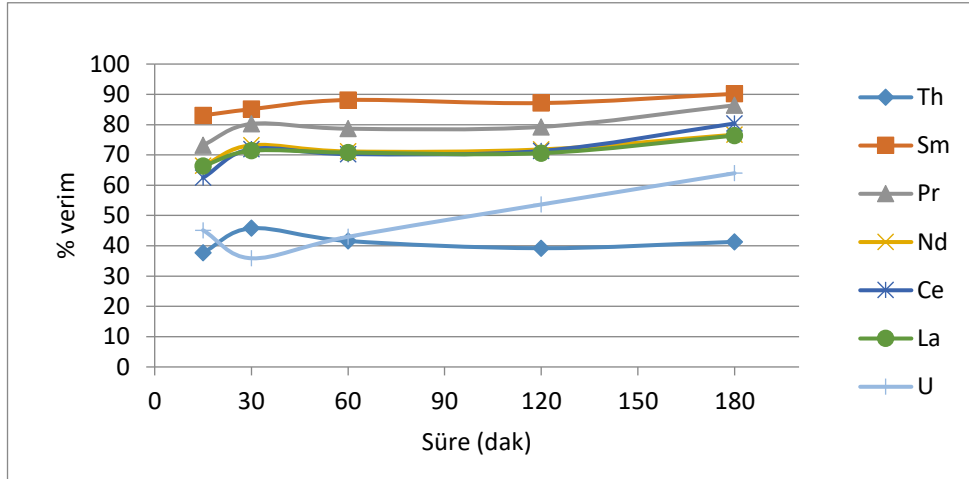
Her iki asit ile yapılan denemelerde, 400 °C’de kavrulan cevher ile daha yüksek liç verimleri elde edilmiştir. Çalışmanın devamında cevher 400 °C sıcaklıkta kavrularak kullanılmıştır.

4.1.2 Liç süresinin etkisi

Liç süresinin etkisinin incelenmesinde parametreler; 3 M asit derişimi, 1 g / 20 mL katı / sıvı oranı, sıcaklık 30 °C sabit tutulmuş ve liç işlemleri 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄ ve HCl ile liç süresinin liç verimine etkisini gösteren grafikler Şekil 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4. 3 H₂SO₄ ile liç verimine sürenin etkisi

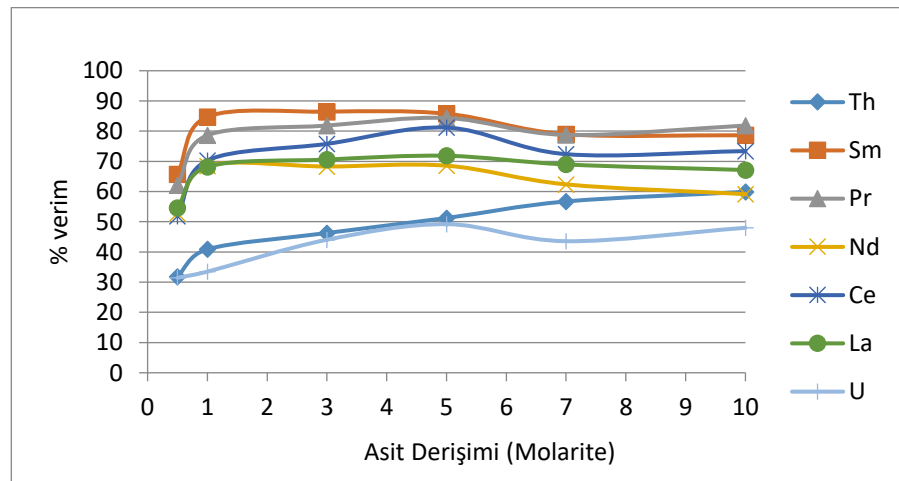


Şekil 4. 4 HCl ile liç verimine sürenin etkisi

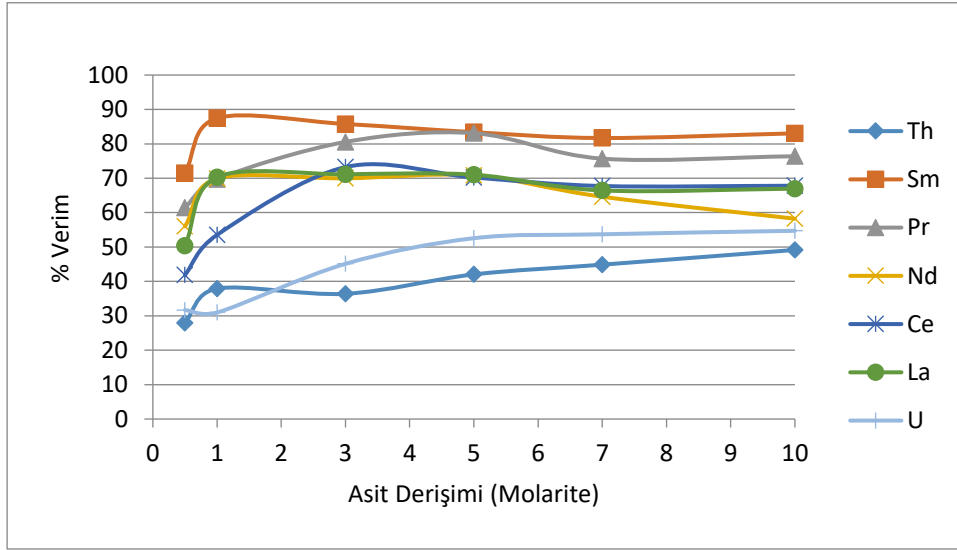
Veriler incelendiğinde, liçing işleminin kısa bir süre içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Her iki asit ile yapılan denemelerde, Th için liç verimi 30 dakikada en yüksek noktasına ulaşmıştır. NTE'ler için liç verimi 30 dakika geçtikten sonra kısmen stabil hale gelirken U için verimin 30-180 dakika aralığında sürekli bir artış gösterdiği, henüz dengeye ulaşılmadığı görülmektedir.

4.1.3 Asit derişiminin etkisi

Çalışmada liç süresi 60 dak, katı / sıvı oranı 1 g / 20 mL, sıcaklık 30 °C, olarak sabit tutulmuştur. 0.5 M ile 10 M derişim aralığında asit çözeltileri ile liçing işlemi yapılmıştır. H₂SO₄ ve HCl için asit derişiminin liç verimine etkisi Şekil 4.5 ve 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4. 5 H₂SO₄ ile liç verimine asit derişiminin etkisi

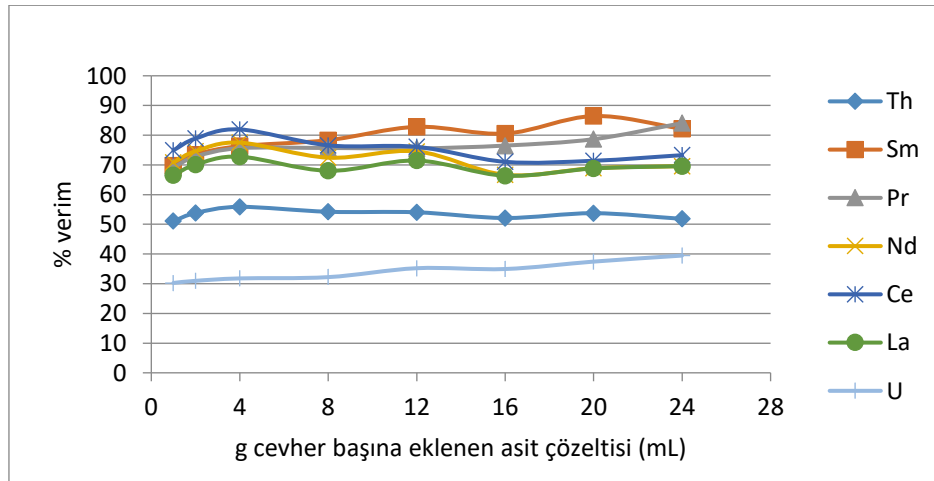


Şekil 4. 6 HCl ile liç verimine asit derişiminin etkisi

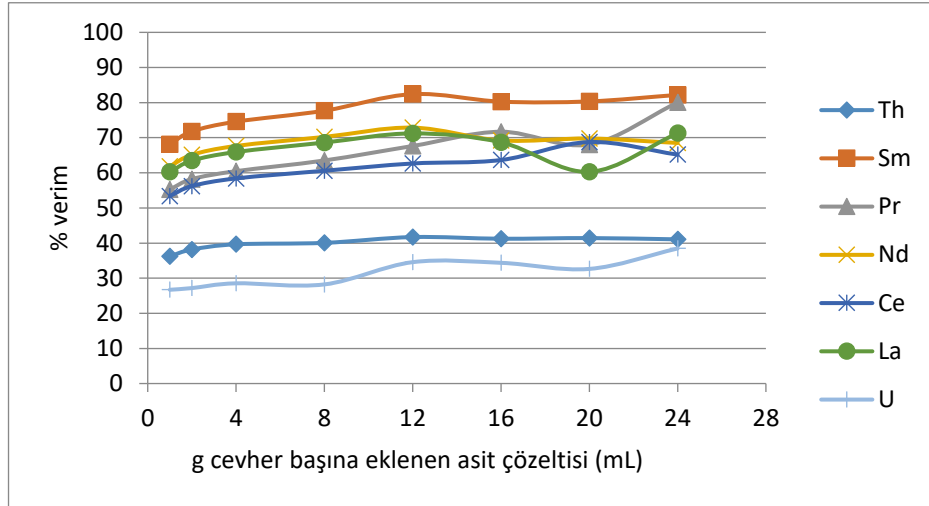
Sülfürik asidin liç verimi hidroklorik aside göre daha yüksektir. Liç verim grafikleri incelendiğinde cevherin asit derişiminin değişimine verdiği tepki kısmen asit türünden bağımsızdır. Her iki asit türü için, verimler farklı olsa da davranışların benzer olduğu söylenebilir.

4.1.4 Katı / Sıvı oranının etkisi

Yapılan çalışmada katı / sıvı oranı, g/1 mL ile g / 24 mL arasında değiştirilerek verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deney koşulları; liç süresi 60 dakika, 30 °C sıcaklık ve 3 M asit derişimi olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 4. 7 H₂SO₄ ile liç verimine Katı / Sıvı oranının etkisi



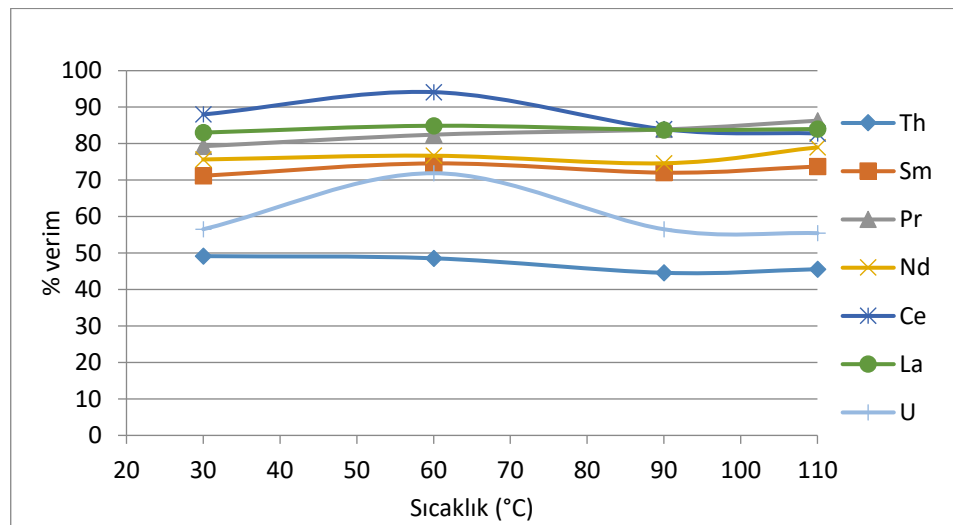
Şekil 4. 8 HCl ile liç verimine Katı / Sıvı oranının etkisi

Katı / sıvı oranı arttıkça verimlerde hafif bir artış olsa da ekonomik yönden katı / sıvı oranı 1 g/ 1 mL olarak seçilmiştir. Bu oranın altında çalışıldığında cevher balçık haline geldiğinden süzmede zorluklar yaşanmıştır.

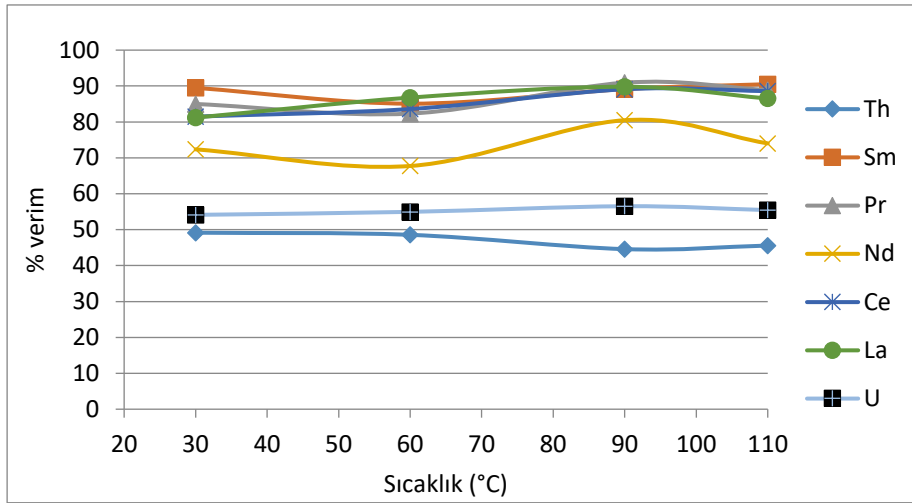
1000 kg cevher için H_2SO_4 tüketimi: 55 litre yani 98 kg H_2SO_4 'tür. 1000 kg cevher için HCl tüketimi: 83 litre yani 99,2 kg HCl'dir.

4.1.5 Sıcaklığın etkisi

Deney koşulları; Liç süresi 60 dakika, 3 M asit derişimi, katı / sıvı oranı 1 / 20 olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklığın etkisi 30 °C ile 110°C (kaynama sıcaklığı) aralığında incelenmiştir.



Şekil 4. 9 H_2SO_4 ile liç verimine sıcaklığın etkisi



Şekil 4. 10 HCl ile liç verimine sıcaklığın etkisi

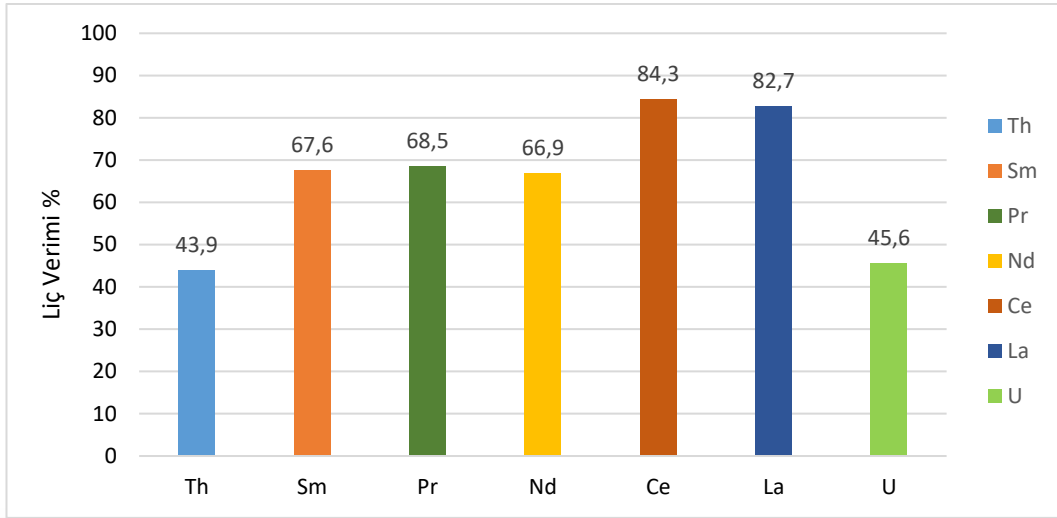
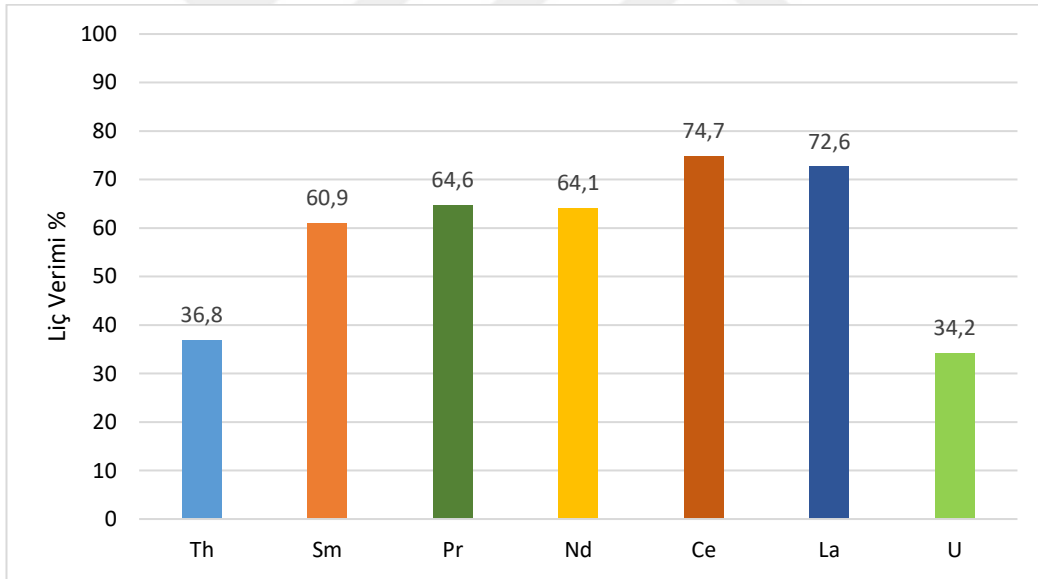
Liç sıcaklığının verime önemli bir etkisi olduğu gözlenmemiştir. Enerji tasarrufu açısından incelendiğinde 30°C sıcaklık ideal işlem sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

4.1.6 Optimum koşullarda yapılan liç denemeleri

Liç verimi ve maliyet göz önünde tutularak optimum koşullar belirlenmiş ve bu koşullarda HCl ve H₂SO₄ ile denemeler yapılmıştır. Deney koşulları;

- Sıcaklık: 30°C
- Liç Süresi: HCl için 30 dakika, H₂SO₄ için 60 dakika
- Asit Derişimi: 1 M
- Katı / sıvı oranı: 1 g cevher / 1 mL asit çözeltisi

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 optimum koşullarda H₂SO₄ ve HCl ile gerçekleştirilen liçing denemelerinde elde edilen verimleri göstermektedir.

H₂SO₄Şekil 4. 11 Optimum koşullarda liç denemesi H₂SO₄**HCl**

Şekil 4. 12 Optimum koşullarda liç denemesi HCl

Optimum koşullar sadece yüksek verime odaklı olmadığından, özellikle Ce, Th ve U için liç verimleri, parametre incelemelerinde olduğu kadar yüksek olmamıştır. Daha yüksek liç verimlerine çıkabilmek için asit derişimi 3 M ve Katı / Sıvı oranı 1 g cevher / 20 mL asit çözeltisi olarak ayarlanabilir. Ancak bu durumda elde edilecek

verim %10 civarında artarken, kullanılan asit miktarı 60 katına kadar çıkmaktadır. Bu yüksek kullanımlar yerine cevher posasının tekrardan işlenmesi tercih edilebilir.

4.2 Okzalit Çöktürmesi ve XRF ile Safsızlık Analizi

Liç likörü elde edildikten sonra ortamdaki safsızlıklardan kurtulmak ve daha saf bir Toryum-NTE konsantresi elde etmek için okzalik asit ile çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöktürme işleminde 0.5 M, 1 M ve 1,5 M okzalik asit kullanılmış ve çöktürme işlemi hem HCl hem de H₂SO₄ ile elde edilen liç likörlerinde gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen çökeleklerde XRF analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4.1’ de gösterilmiştir. Likörden tek basamakta elde edilen 0.5 M okzalik asit ile yapılan çöktürmede çökelek miktarının 1 M ve 1.5 M okzalik asitlerle elde edilen çökeleklere göre kütleye %20 daha az olduğu görülmüştür.

Tablo 4. 1 Likörlerden elde edilen çökeleklerin safsızlık dereceleri XRF analizi

Çökelek	%NTE (Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd)	%Th	% Safsızlık (Ca,V,Cr,Sr,Zr)
0.5 M H ₂ C ₂ O ₄ HCl Liç Likörü	%87.3	%1.40	%11,3
1.0 M H ₂ C ₂ O ₄ HCl Liç Likörü	%88.8	%1.74	%9.45
1.5 M H ₂ C ₂ O ₄ HCl Liç Likörü	%89.6	%1.72	%8.68
0.5 M H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ SO ₄ Liç Likörü	%90.5	%1.48	%8.02
1.0 M H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ SO ₄ Liç Likörü	%90.9	%1.46	%7.64
1.5 M H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ SO ₄ Liç Likörü	%89.8	%1.54	%8.66

Art arda çöktürme

Sülfürik asit ve hidroklorik asitli liç likörlerinden yapılan çöktürme işlemlerinde sülfürik asitli likörden daha saf oranda çöktürme yapıldığı görülmüş ve art arda

çöktürme işlemlerinde sülfürik asitli liç likörü kullanılmıştır. 0.5 M okzalik asit derişimi yetersiz, 1.5 M okzalik asit derişimi ise fazla olduğundan art arda çöktürme 1M okzalik asit ile gerçekleştirilmiştir.

3 defa art arda çöktürme işlemi yapılmıştır. Her aşamada elde edilen çökelekten 0.1 g alınıp sülfürik asit içerisinde çözündürülmüş ve elde edilen çözeltinin kompozisyonu ICP-OES ile belirlenmiştir. Her aşamada elde edilen çökeleklerin saflık derecesi Tablo 4.2’ de verilmiştir.

Tablo 4. 2 Elde edilen çökeleklerin içeriği ICP-OES analizi

ICP-OES ile Analizleri Yapılan Elementler (mg.L ⁻¹)												
Elementler	Th	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Eu	Y	Zr	Ca	Sr
1. Çökelek	4.56	100	100	12.5	25.0	2.21	0.39	0.39	0.47	0.32	10.5	4.05
2. Çökelek	5.81	136	113	17.2	34.1	2.94	0.56	0.51	0.74	0.32	6.32	3.04
3. Çökelek	6.71	146	144	18.0	35.5	3.10	0.59	0.53	0.71	0.32	3.61	1.14

4.3 Nano Oksitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Hidrotermal kap içerisinde “soft templating” yöntemi ile sentezlenen SiO₂, ZrO₂ ve TiO₂ nano metal oksitler kalsine edilmiş ve sonrasında zeta sizer ve SEM analizleri ile partikül boyutları tayin edilmiştir.

4.3.1 Zeta sizer analizi

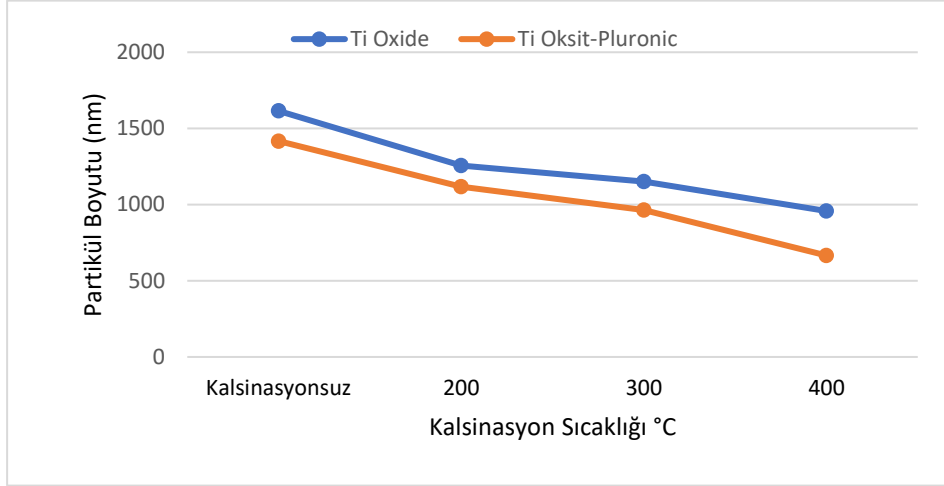
Tezde klasik hidrotermal yöntem ve soft templating yöntemi ile sentezlenen malzemelerin kalsine edilmemiş ve 200 °C, 300 °C, 400 °C sıcaklıklarda 1saat ve 400 °C sıcaklıkta 2 saat kalsine edilmiş versiyonları zeta sizer ile analiz edilmiştir. Sentezlenen malzemeler Tablo 4.3 de özetlenmiştir.

Tablo 4. 3 Sentezlenen nano oksit malzemeler

Kalsinasyon sıcaklığı	Hidrotermal Yöntem	Soft Template Metod
Kalsine Edilmemiş	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂
200°C (1 Saat)	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂
300°C (1 Saat)	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂
400°C (1 Saat)	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂
400°C (2 Saat)	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂

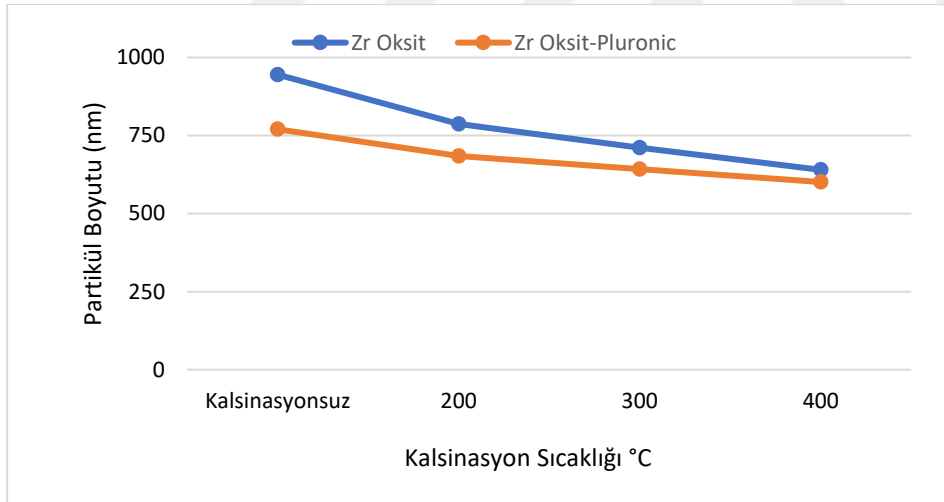
Her iki yöntem ile sentezlenen TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 ' e ilişkin zeta-sizer ile elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15 de verilmiştir.

TiO_2



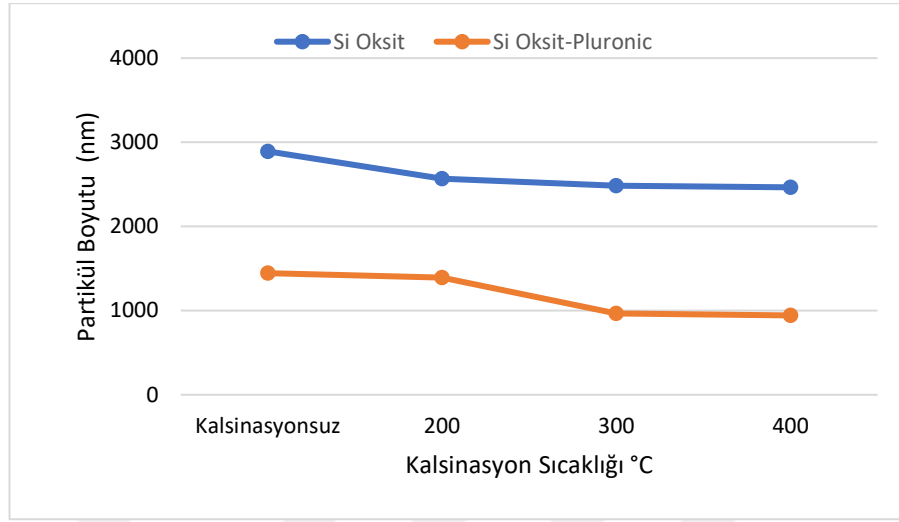
Şekil 4. 13 TiO_2 ve pluronic F-127 içeren TiO_2 zeta sizer sonuçları

ZrO_2



Şekil 4. 14 ZrO_2 ve pluronic F-127 içeren ZrO_2 zeta sizer sonuçları

SiO₂



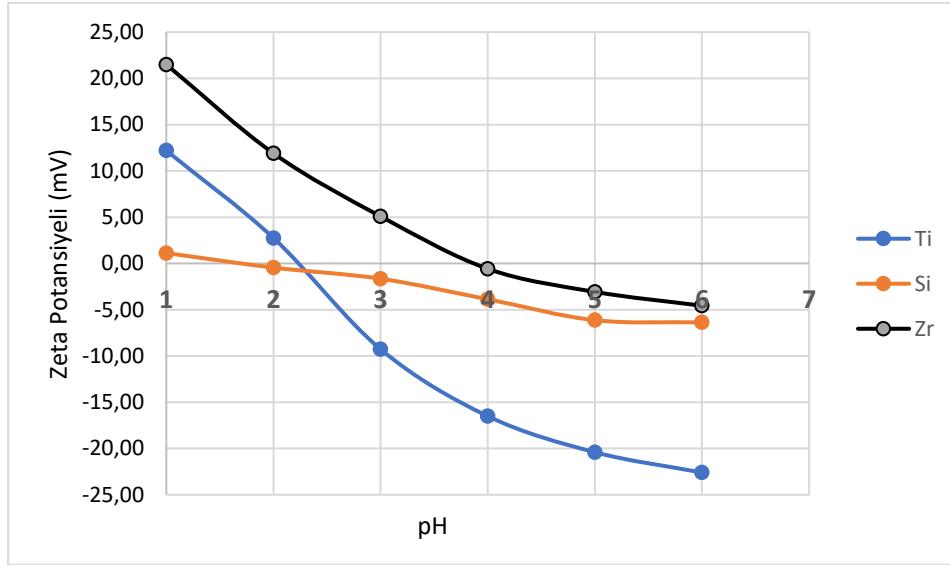
Şekil 4. 15 SiO₂ ve pluronic F-127 içeren SiO₂ zeta sizer sonuçları

Zeta sizer sonuçları incelendiğinde pluronic F-127 kullanılarak sentezlenen nano oksitlerin her kalsinasyon sıcaklığında daha küçük partikül boyutlarına sahip olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarına bakıldığında malzemelerin nano boyutta olmadığı görülmektedir ki bu durum nano partiküllerin aglomere olması ve cihazın aglomere olmuş partikülleri tek bir partikül gibi ölçmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile fiziksel bağlar ve elektrostatik etki azaldığından aglomerasyonun derecesi azalmış ve dolayısı ile partikül boyutlarında kısmen bir azalma görülmüştür.

4.3.2 Zeta potansiyel analizi

Sentezlenen TiO₂, ZrO₂ ve SiO₂ nano oksitlerinin yüzey yükleri zeta potansiyel ölçüm cihazı ile pH değişimine göre analiz edilmiştir. Analiz sonuçları şekil 4.16'daki gibidir.

Malzemelerin yüzey yükü ortamın pH değerinden etkilendiğinden zeta potansiyel sonuçları pH 1-6 aralığında ölçülmüştür. pH 4'ten sonra ZrO₂ ilk defa pozitif yüzey yükünden negatif yüzey yüküne geçiş yapmıştır. TiO₂ ve SiO₂ ise pH 2'den sonra negatif yüzey yüküne sahip olmuştur. pH 5 civarında SiO₂ ve ZrO₂'nin yüzey yükleri birbiri ile benzer değerlere sahiptir.



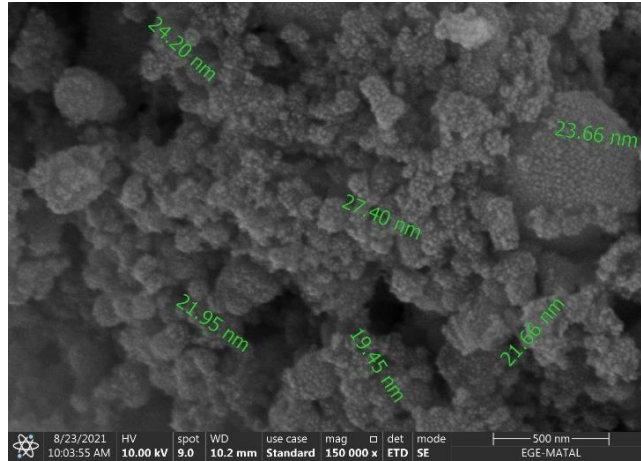
Şekil 4. 16 Pluronic F-127 içeren TiO₂, ZrO₂, SiO₂ zeta potansiyel sonuçları

4.3.3 SEM analizi

Soft templating yöntemi ile elde edilen ve 400°C sıcaklıkta 2 saat kalsine edilen metal oksitler SEM analizine gönderilmiştir.

TiO₂

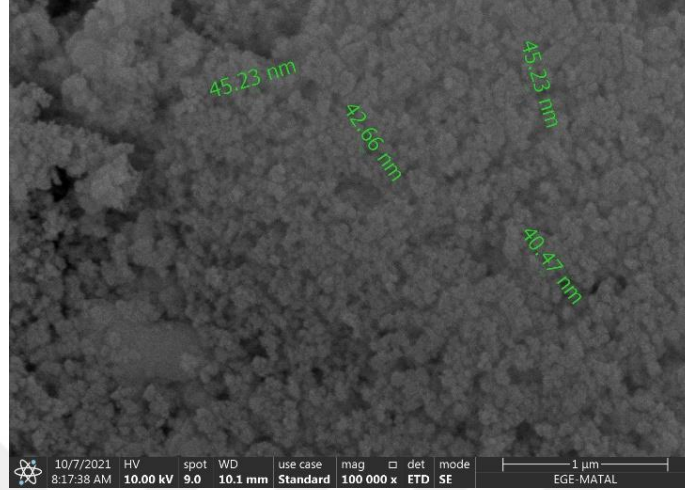
Elde edilen malzemenin çok ince bir toz olduğu ve partikül boyutunun zeta sizer'da ölçülen aksine 20 nm civarında olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 17 TiO₂ nano oksit SEM görüntüsü

ZrO₂

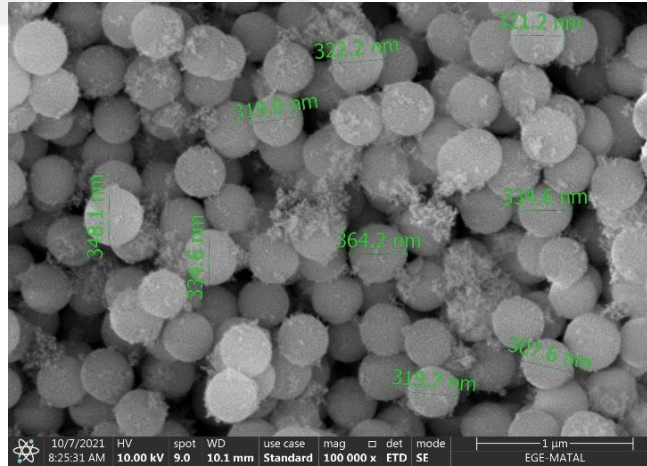
Elde edilen malzemenin partikül boyutu 40 nm - 45 nm aralığındadır. Zeta sizer ölçümlerine etki eden aglomerasyon SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 18 ZrO₂ nano oksit SEM görüntüsü

SiO₂

TiO₂ ve ZrO₂'in aksine SiO₂'in partikül boyutları 300 nm civarındadır. Partikül boyutlarının büyük olmasına karşın partikül şekillerinin küresel olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 19 SiO₂ nano oksit SEM görüntüsü

4.3.4 Nano oksit ve nano kompozitlerin BET yüzey alanı analizi

Tezde sentezlenen nano metal oksit ve nano kompozit malzemelerin yüzey alanları BET yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4. 4 Nano metal oksit ve nano kompozitlere ilişkin yüzey alanı ve porozite sonuçları

Malzeme	Yüzey Alanı (m ² /g)	Pore Hacmi (cm ³ /g)
TiO ₂ Nano oksit	176.0	0.68
ZrO ₂ Nano oksit	203.2	0.84
SiO ₂ Nano oksit	197.0	1.06
TiO ₂ -PAN Nanokompozit	65.91	0.39
ZrO ₂ -PAN Nanokompozit	58.87	0.38
SiO ₂ -PAN Nanokompozit	69.88	0.39

Hem nano oksitler hem de metal oksit/PAN küreciklerinin yüzey alanları ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde nano partiküllerin yüzey alanlarının PAN ile kombine edildiklerinde azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni PAN moleküllerinin nano kompozit sentez aşamasında nano oksit porlarını doldurması veya nano oksitleri enkapsüle etmesinden kaynaklanmaktadır. Porlar erişilemez hale geldiği için malzemelerin yüzey alanları ve por hacimlerinde düşüş gerçekleşmiştir.

4.4 Adsorpsiyon Denemeleri

Sentezlenen TiO₂, SiO₂ ve ZrO₂ nano metal oksit tozları DMF içerisinde PAN ile kombine edilerek küresel adsorban haline getirilmiştir. Malzemelerin sentez yöntemi önceki bölümde detaylı olarak anlatılmıştır. Sentezlenen adsorbanlar adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Cevherden hazırlanan liç likörünün art arda çöktürülmesi ile elde edilen saf çökelek hidroksit formuna dönüştürülüp sülfürik asit içerisinde çözülmüş ve adsorpsiyon denemelerinde kullanılmak üzere 1/5 oranında saf su ile seyreltilmiştir. Çözeltinin derişimi Tablo 4.5'teki verilmiştir.

Adsorpsiyon denemelerinde sonuçlar, q (adsorpsiyon kapasitesi) (mg / g) ve K_D (dağılma katsayısı) (mL / g) olarak verilmiştir.

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$$

$$K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

- q: adsorbe edilen iyon miktarı (mg/g)
- V: Çözelti hacmi (L)
- m: çözücü emdirilmiş reçine miktarı (g)
- C₀: Çözeltideki iyonların başlangıç derişimi (mg/L)
- C_e: Çözeltideki iyonların denge derişimi (mg/L)
- K_D: Dağılma katsayısı (mL/g)

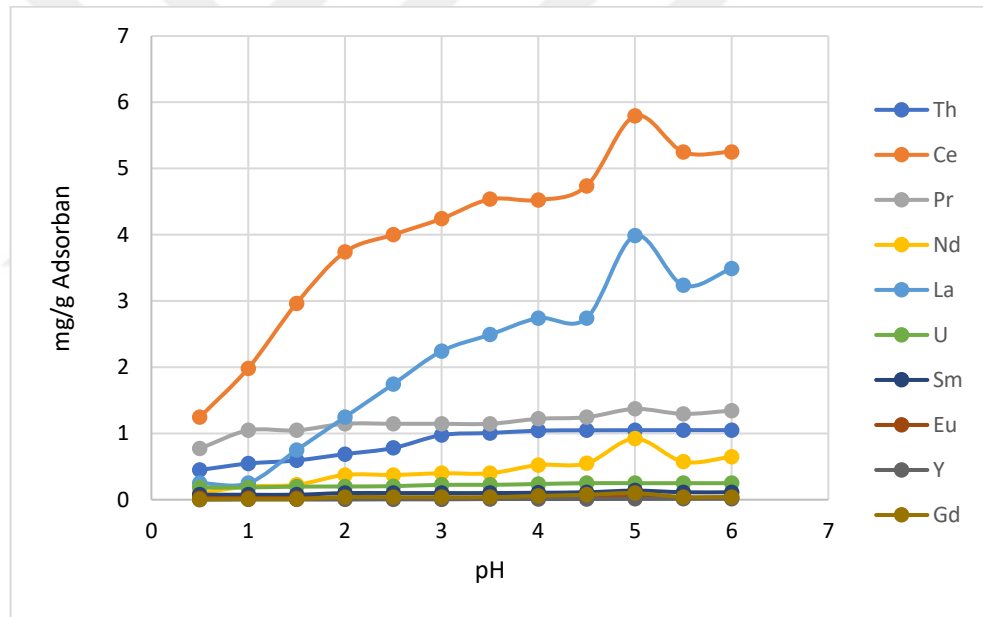
Tablo 4. 5 Adsorpsiyon çözeltisinin elementel içeriği

Element	Th	Ce	Pr	Nd	La	U	Sm	Eu	Y	Gd	Zr	Sr	Ca
Derişim (mg/L)	6.75	335	31.7	59.6	265	2.75	4.96	0.74	2.10	0.60	ND	ND	ND

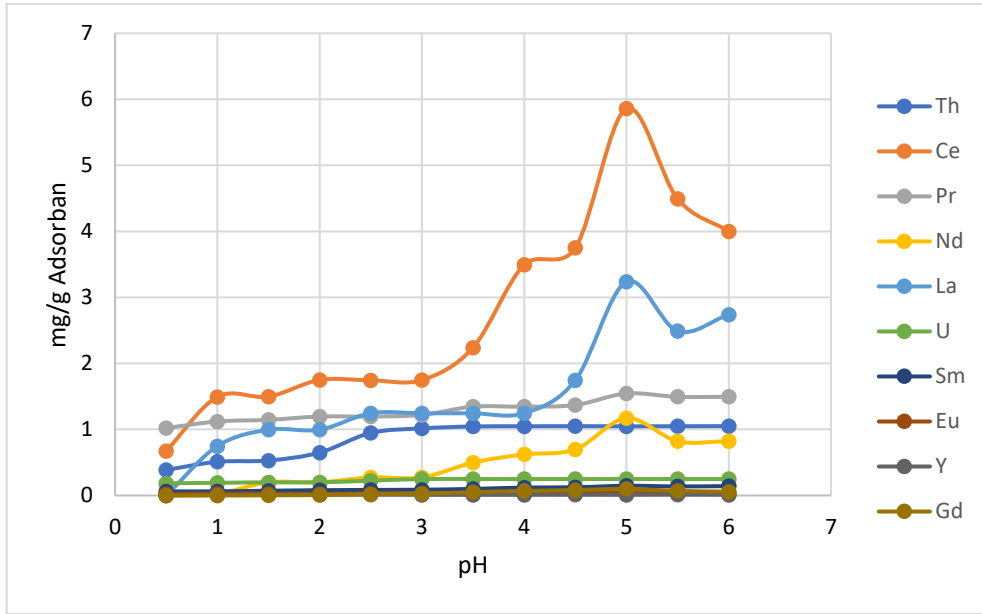
4.4.1 pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmiştir. Denemede koşullar; V/m (50mL çözelti / 1g adsorban), 25°C sıcaklık ve 2 saat temas süresi olarak belirlenmiştir.

TiO₂-PAN

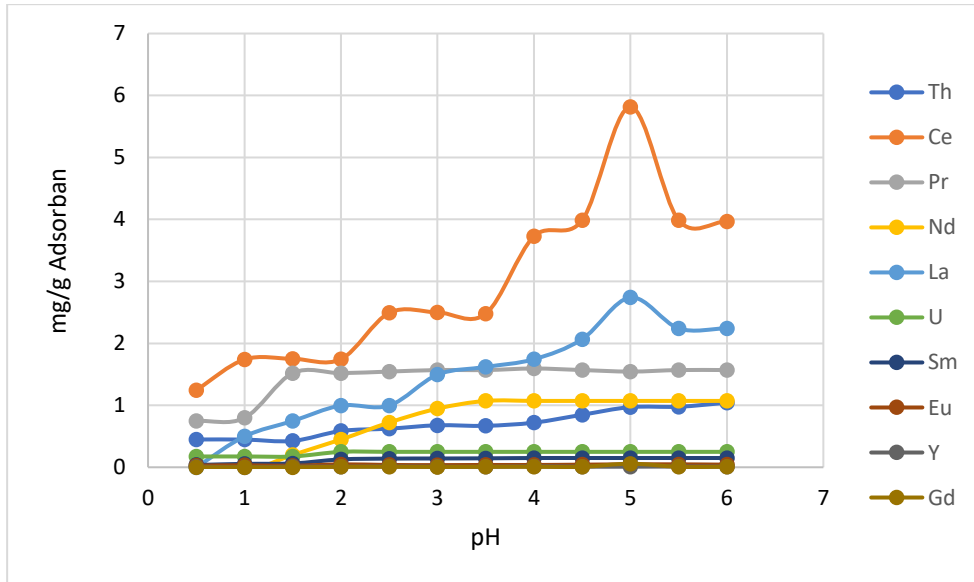
Şekil 4. 20 TiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH sinin etkisi

pH artışı ile metal iyonları ile H⁺ arasındaki yarış azalttığı için özellikle pH:5’te La ve Ce için adsorpsiyon kapasitesi en üst seviyeye ulaşmıştır.

ZrO₂-PAN

Şekil 4. 21 ZrO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH' sinin etkisi

pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Ce için pH 4 ve 5'te ani sıçramalar görülürken La için bu sıçrama sadece pH 5'te olmuştur.

SiO₂-PAN

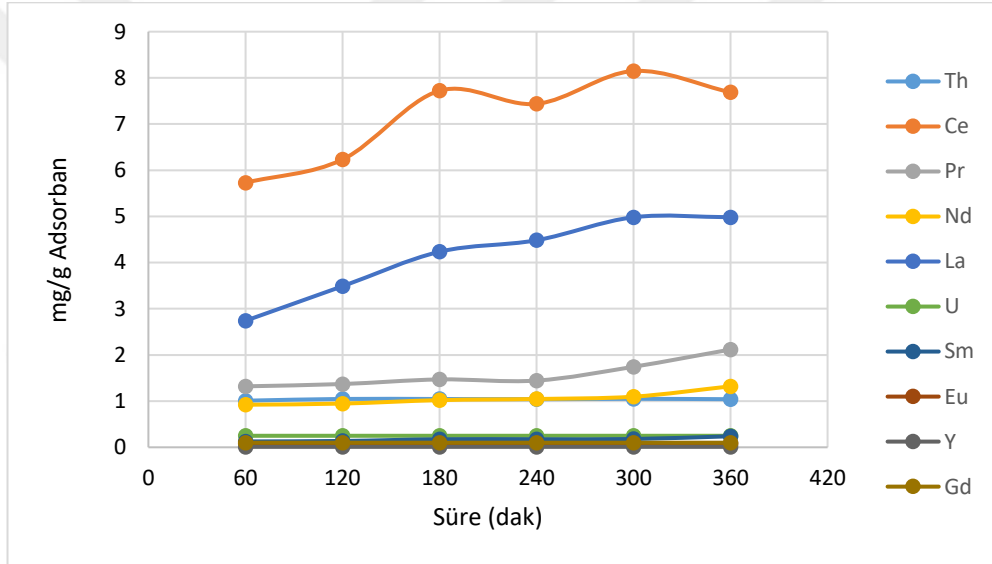
Şekil 4. 22 SiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç pH' sinin etkisi

SiO₂ için adsorpsiyon kapasitesi- pH grafiği incelendiğinde pH artışı ile kapasitenin attığı görülmektedir. TiO₂ ve ZrO₂'de olduğu gibi Ce ve La için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5'de olmasına rağmen La için adsorpsiyon kapasitesi ZrO₂ ve TiO₂'e göre daha düşüktür.

4.4.2 Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilmiştir. Denemede koşullar; V/m (50mL çözelti/ 1g adsorban), 25°C sıcaklık ve pH: 5,00 olarak belirlenmiştir. Temas süresinin etkisi 60 dak ile 360 dak arasında incelenmiştir.

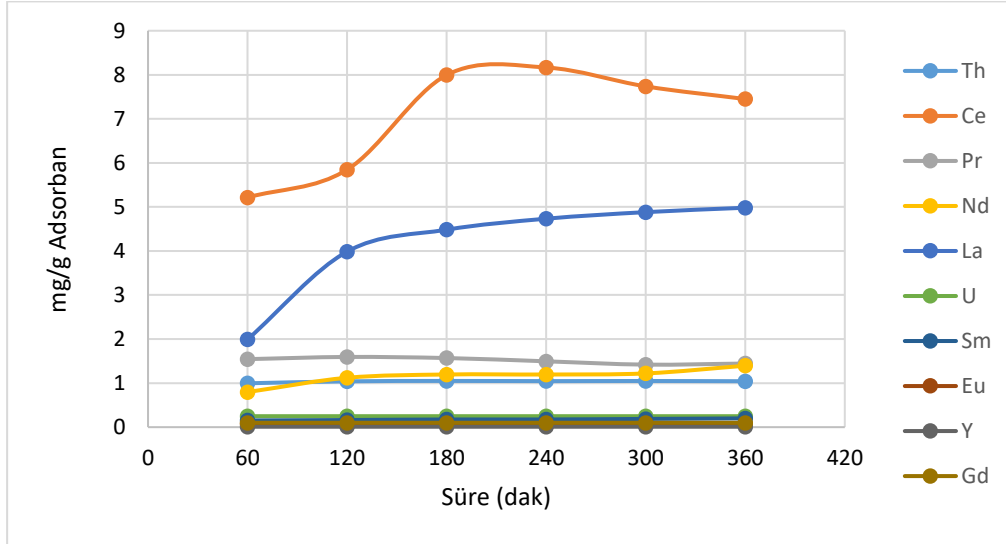
TiO₂-PAN



Şekil 4. 23 TiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi

Temas süresi arttıkça kapasitenin arttığı görülmektedir. Por'ların PAN tarafından kapatılması nedeniyle adsorpsiyon hızı oldukça yavaştır. Ce ve La için adsorpsiyon kapasitesi diğer metal iyonlarına göre çok daha yüksektir. Adsorpsiyon kapasitesi olarak incelendiğinde elementler üç grupta toplanabilir; La, Ce // Pr, Nd, Th // U, Sm, Eu, Y, Gd.

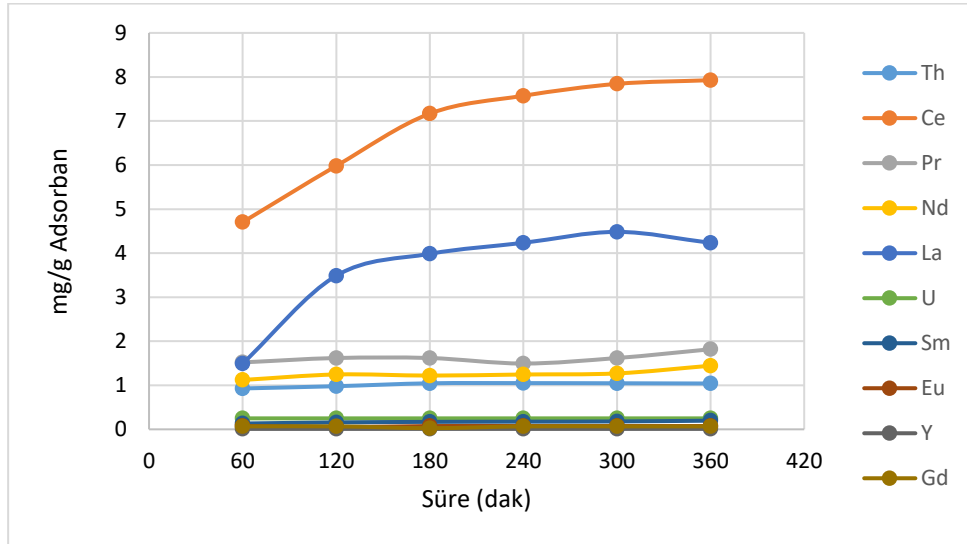
ZrO₂-PAN



Şekil 4. 24 ZrO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi

Ce için adsorpsiyon kapasitesi 240 dakika sonrasında düşmeye başlarken La için düzenli bir artış söz konusudur. 240 dakikadan sonra Ce // La, Nd arasında bir çekişme olduğu yorumu yapılabilir.

SiO₂-PAN



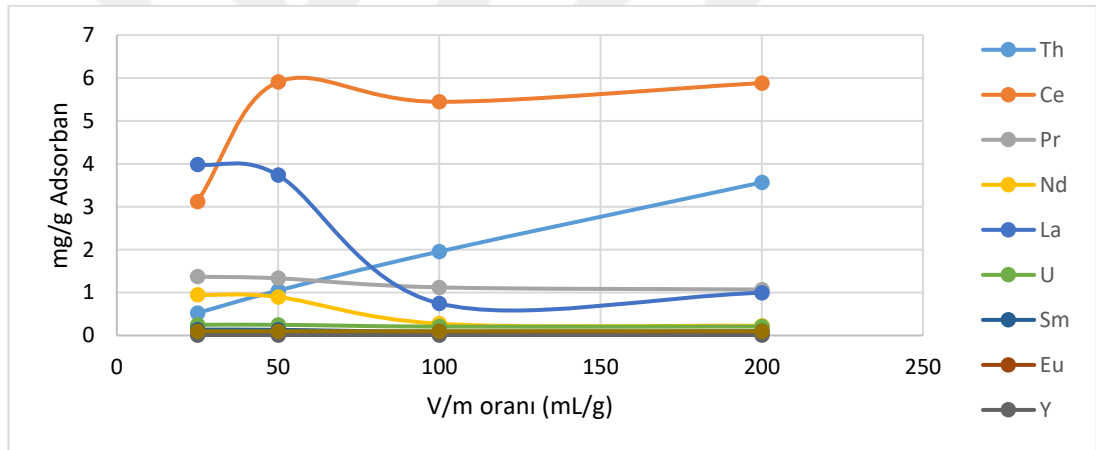
Şekil 4. 25 SiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi

Ce için 360 dakika boyunca artış görünürken La için 300 dakika sonra adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Burada La ile Pr ve Nd arasında bir yarış söz konusu olabilir.

4.4.3 V / m oranının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

V / m oranının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’da verilmiştir. Denemede koşullar; 25 °C sıcaklık ve pH 5,00 ve temas süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. V/m oranı etkisi gram adsorban başına 200 ml çözelti ile 25 mL çözelti aralığında incelenmiştir.

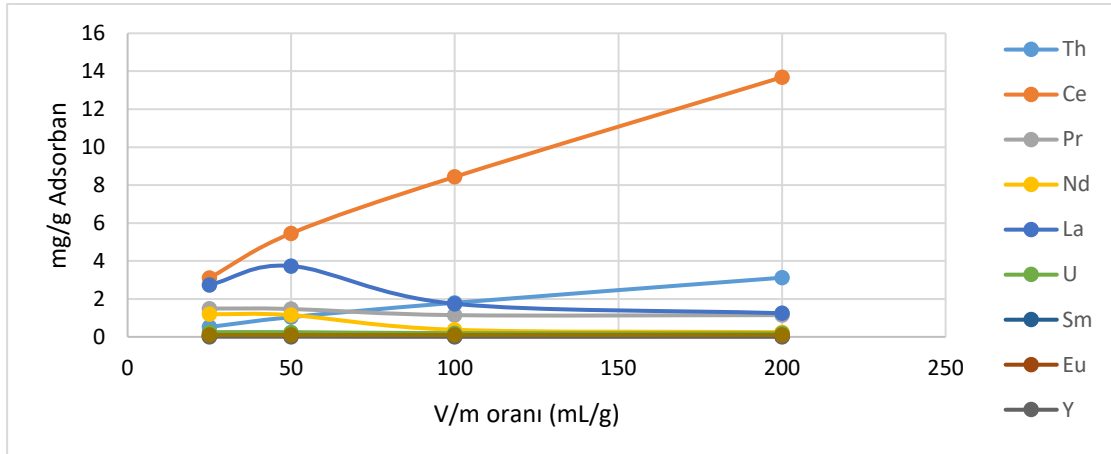
TiO₂-PAN



Şekil 4. 26 TiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V / m oranının etkisi

Çözelti miktarı azaldıkça La, Nd ve Pr için adsorpsiyon kapasitesi artarken Ce için adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Çözelti miktarı azaldıkça Ce ile La, Pr, Nd arasında bir yarış olduğu görülmektedir. Th için adsorpsiyon kapasitesi çözelti hacmi arttıkça artarken U için adsorpsiyon kapasitesi çözelti hacmi arttıkça hafifçe azalmıştır.

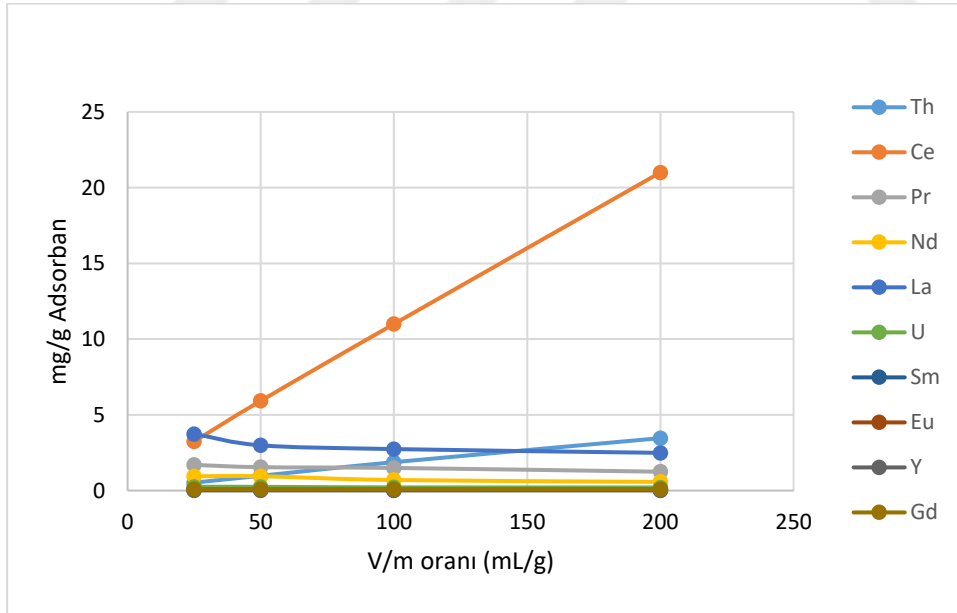
ZrO₂-PAN



Şekil 4. 27 ZrO₂-PAN nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V / m oranının etkisi

ZrO₂-PAN grafiğinde Ce ile diğer elementler arasındaki yarış TiO₂-PAN grafiğinde olduğu kadar şiddetli değildir. Çözelti miktarı azaldıkça toplam malzeme kapasitesinin azaldığı görülmektedir.

SiO₂-PAN



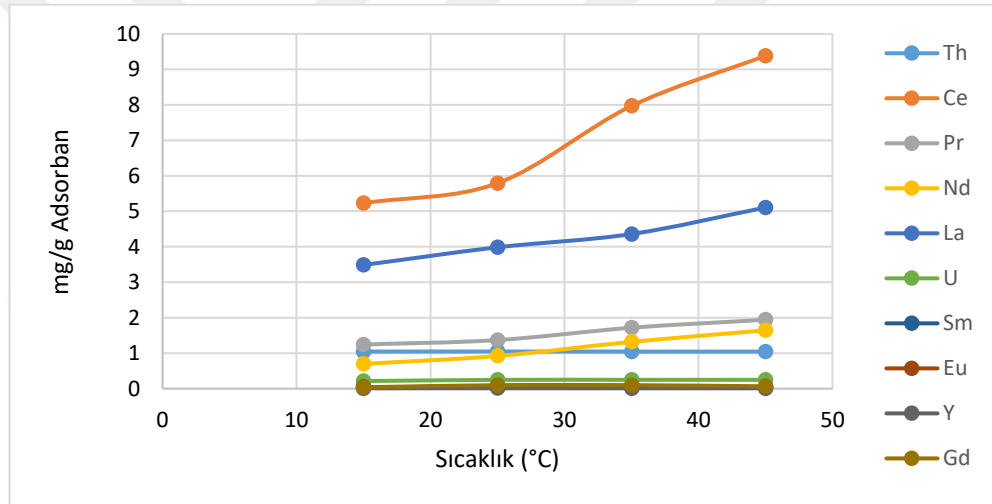
Şekil 4. 28 SiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine V / m oranının etkisi

SiO₂-PAN grafiğinde de şiddetli bir yarış söz konusu değildir ancak TiO₂-PAN'a göre toplam adsorpsiyon kapasitesinin Ce için 20 mg/g mertebesine kadar yükseldiği görülmektedir.

4.4.4 Ortam sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Ortam sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'da verilmiştir. Denemede koşullar; pH: 5,00 temas süresi 2 saat ve V/m oranı 50 (50 mL çözelti/ 1 g adsorban) olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisi 15 °C ile 45 °C aralığında incelenmiştir.

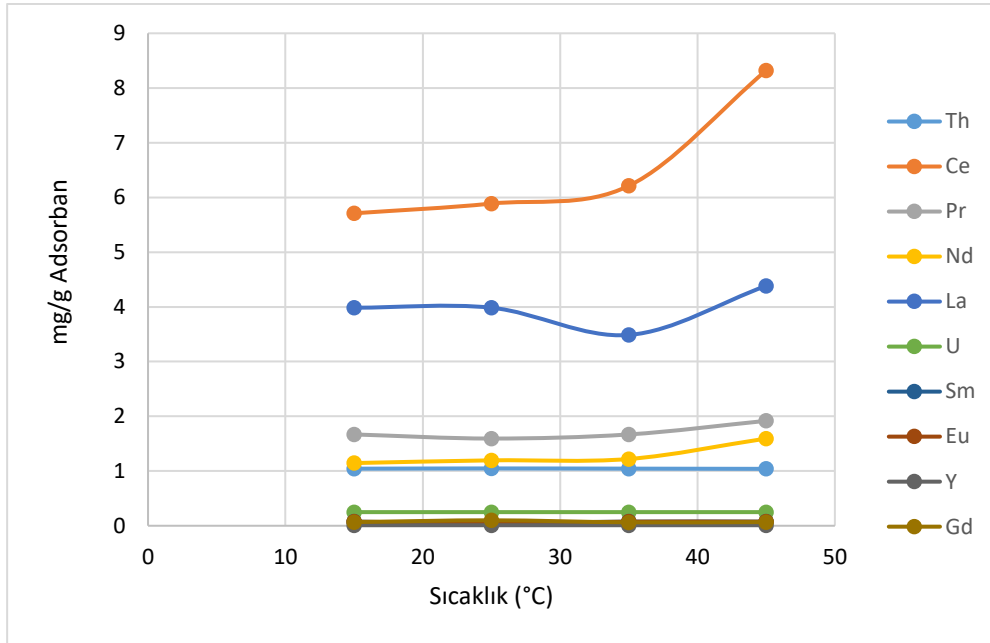
TiO₂-PAN



Şekil 4. 29 TiO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi

Th, U ve Gd hariç diğer tüm elementler için sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Özellikle 25°C'den sonra Ce için kapasite oldukça hızlı artmıştır.

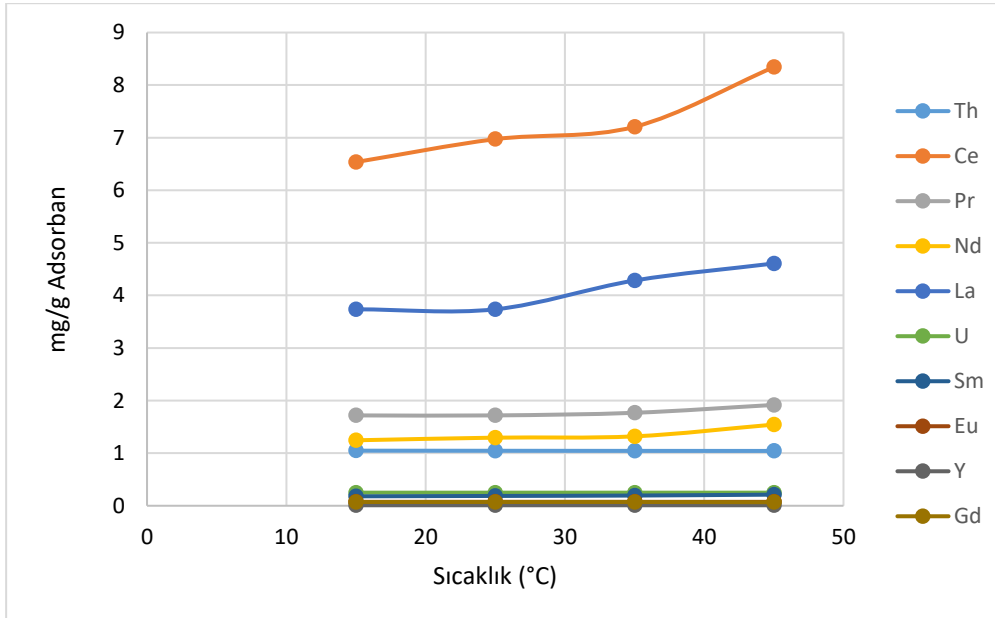
ZrO₂-PAN



Şekil 4. 30 ZrO₂-PAN nano kompozitinin adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi

ZrO₂-PAN için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde olan artış TiO₂-PAN'da olduğu kadar belirgin olmamıştır. Kapasitedeki sıçrama 35°C sıcaklıktan sonra olmuştur.

SiO₂-PAN



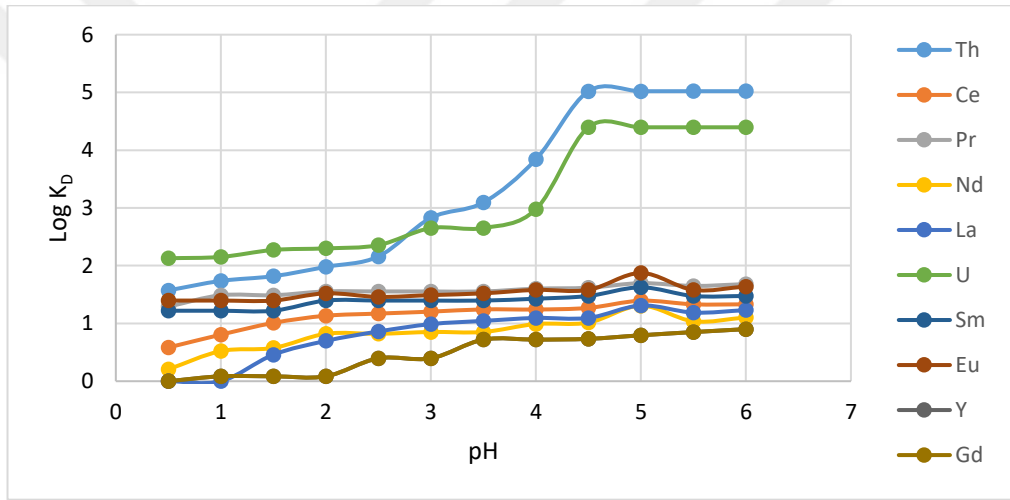
Şekil 4. 31 SiO₂-PAN ın adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ile stabil bir şekilde artmış ZrO_2 -PAN ve TiO_2 -PAN'da olduğu gibi ani sıçramalar gözlenmemiştir.

4.4.5 Başlangıç çözelti pH' sinin dağılım katsayısına etkisi

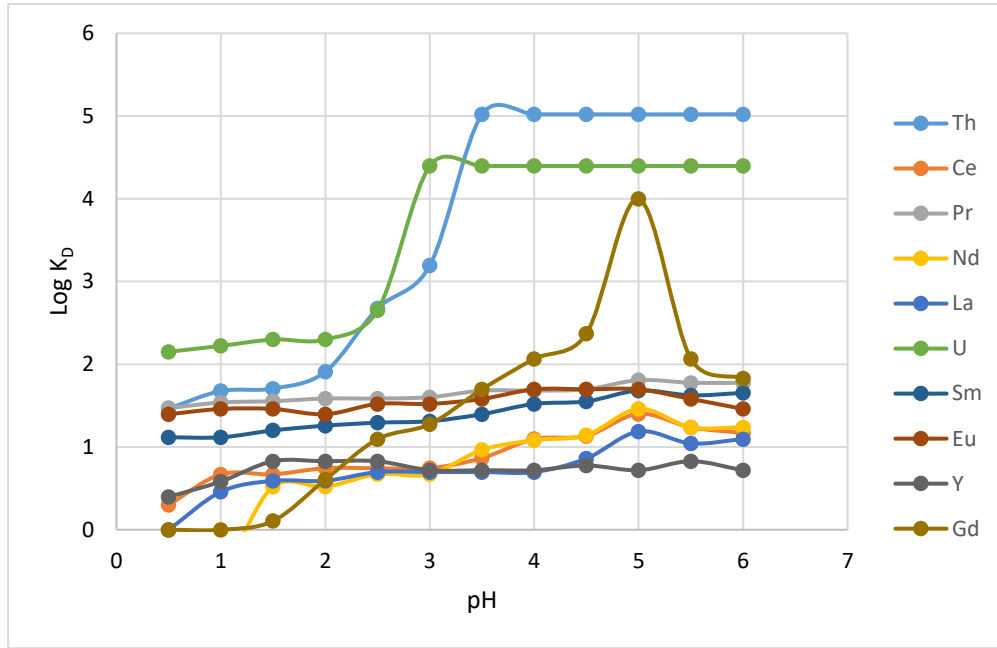
Adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç pH sine göre, TiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN ve SiO_2 -PAN nano kompozitler ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan dağılım katsayıları Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'de verilmiştir.

TiO_2 -PAN



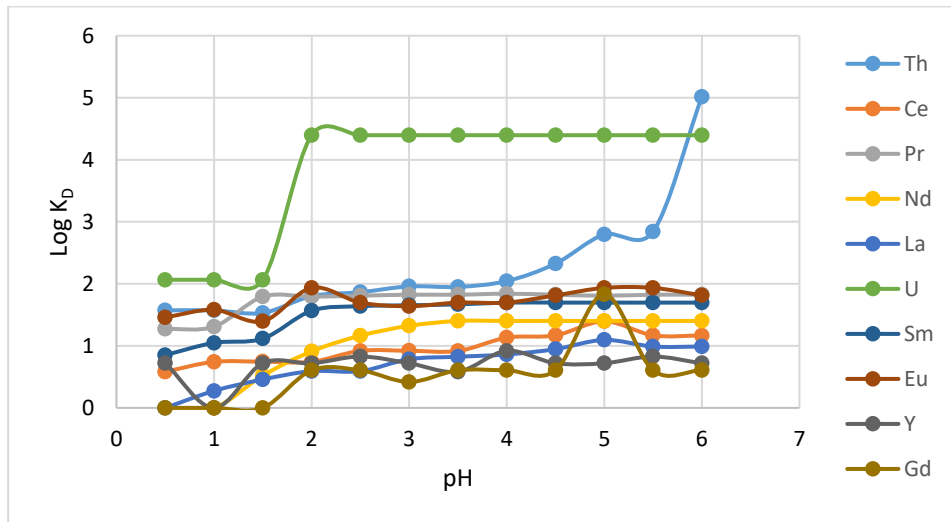
Şekil 4. 32 TiO_2 -PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri

pH artışı ile tüm elementler için olan dağılım katsayısı yükselmiştir. pH 3'den sonra Th ve U dağılım katsayısı olarak NTE' lerden ayrılmıştır. Çözeltideki elementlerin iki farklı grup halinde hareket ettiği görülmektedir.

ZrO₂-PAN

Şekil 4. 33 ZrO₂-PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri

pH 2.5’den sonra U ve Th, NTE’lerden ayrışmaya başlamıştır. Özellikle pH 3.5-5.0 aralığında elementlerin aktinit ve lantanitler olarak iki gruba ayrıştığı görülmektedir. pH 5’de Gd için dağılım katsayısı pik yapmıştır, bu davranış pH 5’de ZrO₂’nin ilk defa yüzey yükünün “ – ” değere ulaşması ile açıklanabilir.

SiO₂-PAN

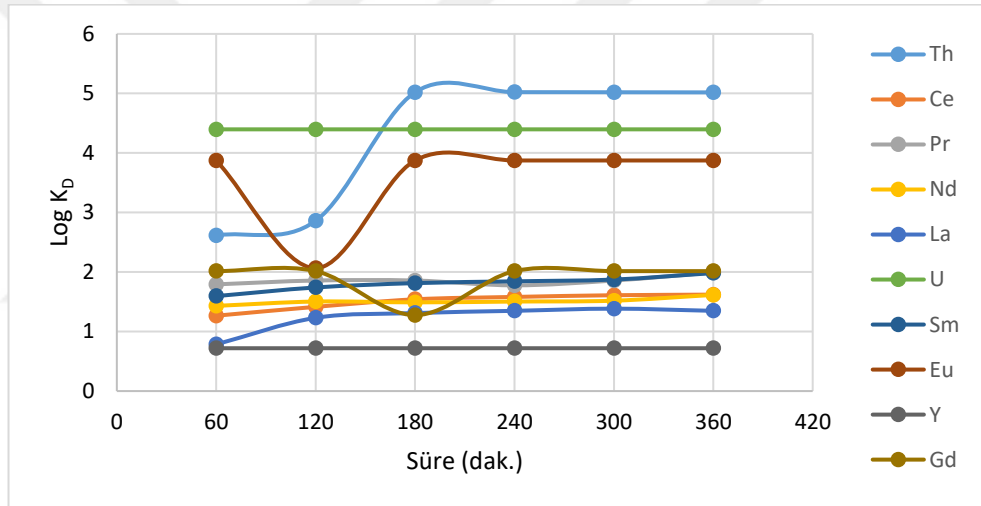
Şekil 4. 34 SiO₂-PAN ile adsorpsiyonda, başlangıç pH si ile değişen KD değerleri

pH değişiminin özellikle NTE'lerin dağılım katsayıları üzerinde etkisi görülmemiştir. pH 2'den itibaren U diğer elementlerden ayrılmaktadır. Th ise pH 6'da U ile NTE'lerden ayrıştığı görülmektedir. pH 5'te Gd için dağılım katsayısı hafifçe yükselmiştir, pH 5'de ZrO_2 ve SiO_2 benzer yüzey yüklerine sahiptir.

4.4.6 Temas süresinin dağılım katsayısına etkisi

TiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN ve SiO_2 -PAN nano kompozitler ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan dağılım katsayılarının temas süresine bağlı değişimleri Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37'da verilmiştir.

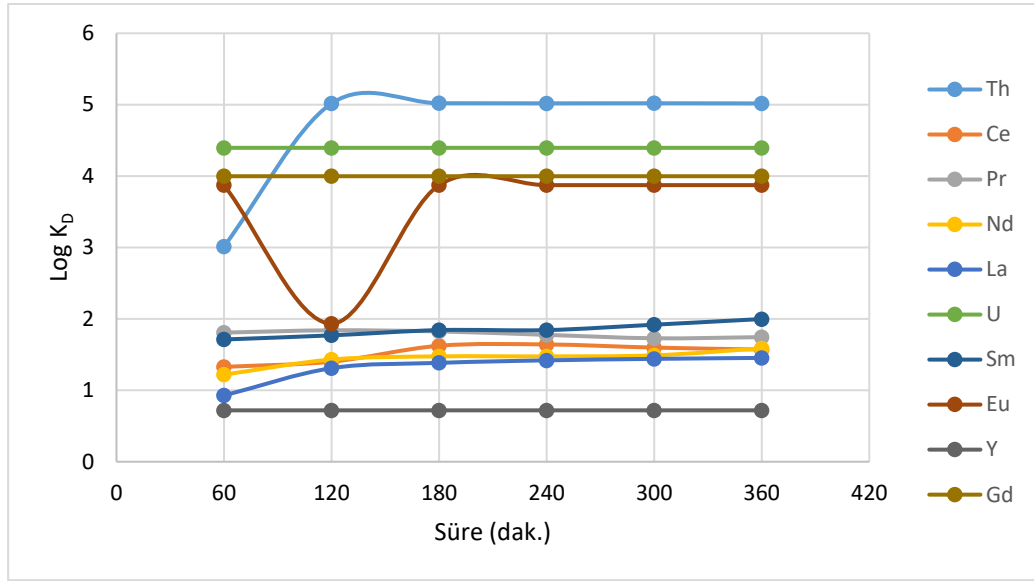
TiO_2 -PAN



Şekil 4. 35 TiO_2 -PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen K_D değerleri

Temas süresinin artması ile dağılım katsayısında çok küçük artışlar görülmektedir. Eu için 120. dakikada K_D değeri sert bir şekilde düşmekte ancak temas süresi arttıkça Eu için K_D tekrardan yükselmektedir. Özellikle 180 dakika ve sonrasında elementlerin iki grup halinde ayrıldıkları görülmektedir.

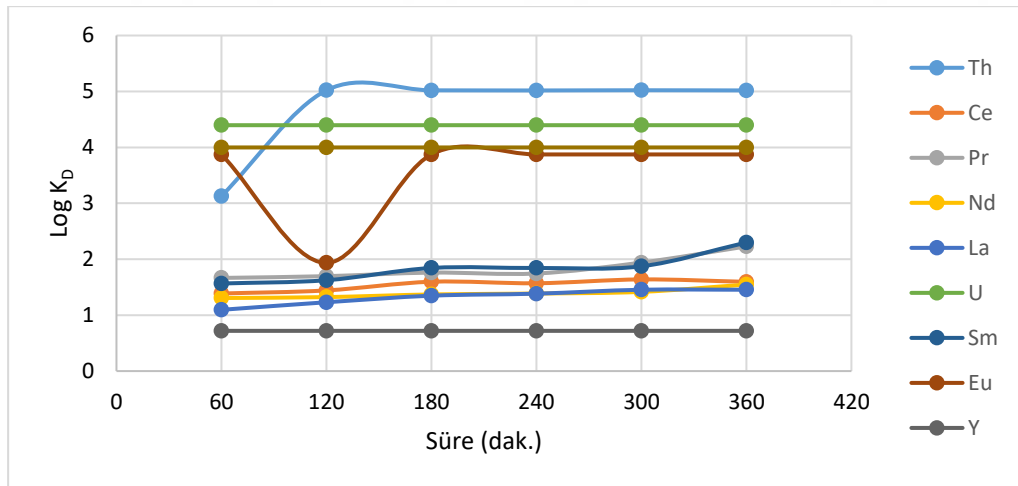
ZrO₂-PAN



Şekil 4. 36 ZrO₂-PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen KD değerleri

Eu için 120 dakika temas süresinde dağılım katsayısında sert bir düşüş gözlemlenmektedir. ZrO₂-PAN nano kompozit Gd, Eu, U, Th - Y, Sm, Pr, Ce, La, Nd olarak elementleri iki gruba ayırmaktadır.

SiO₂-PAN



Şekil 4. 37 SiO₂-PAN ile adsorpsiyonda temas süresi ile değişen KD değerleri

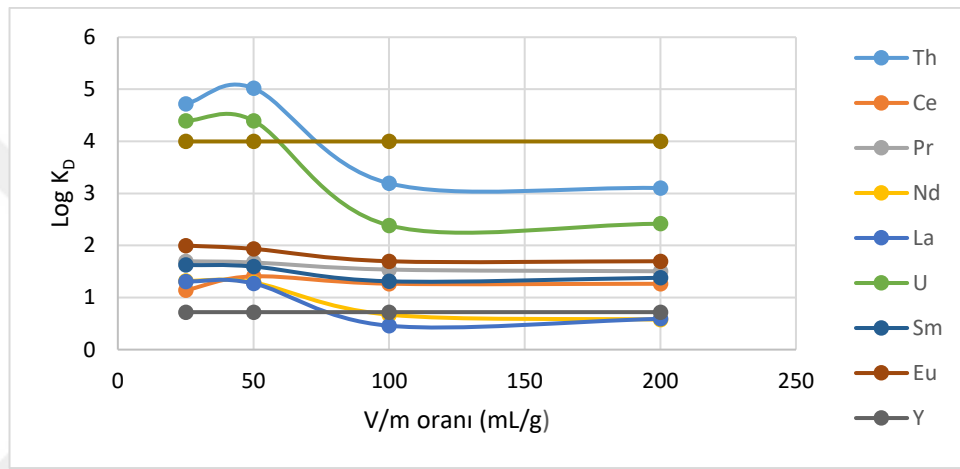
Her üç nano kompozitte Eu için 120 dakikalık temas süresinde dağılım katsayısında sert düşüşler gözlemlenmiştir, bu süre içerisinde Th için dağılım katsayısı benzer oranda artmaktadır. Her malzeme için 60-120 dakika arasında Eu ve Th

arasında bir yarış olduğundan bahsedilebilir. SiO₂-PAN nano kompozit malzemesi de ZrO₂-PAN gibi elementleri benzer şekilde iki gruba ayırmaktadır.

4.4.7 V / m oranının dağılım katsayısına etkisi

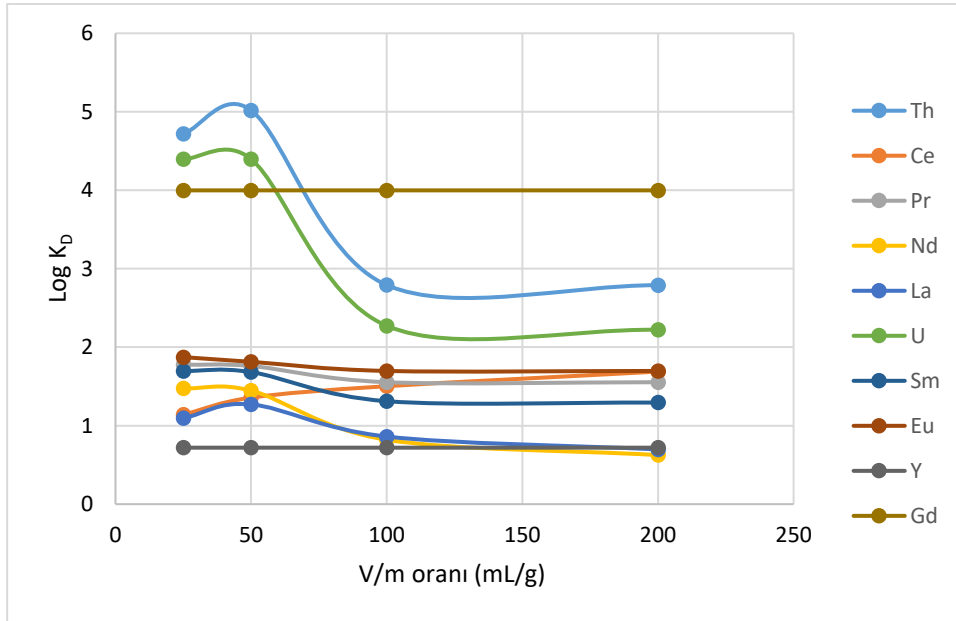
TiO₂-PAN, ZrO₂-PAN ve SiO₂-PAN nano kompozitler ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan dağılım katsayılarının V / m oranına bağlı değişimleri Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40’da verilmiştir.

TiO₂-PAN

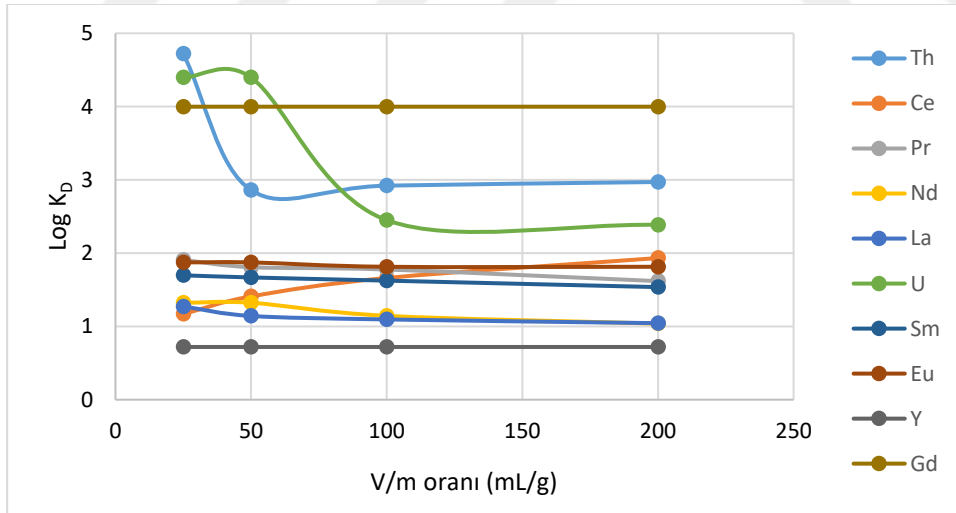


Şekil 4. 38 TiO₂-PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri

Gd hariç çözeltideki geriye kalan tüm elementler için dağılım katsayısı çözelti hacmi arttıkça azalmıştır. 100mL ile 200mL çözelti hacmi arasında dağılım katsayısında kayda değer bir değişim görülmemiştir.

ZrO₂-PANŞekil 4. 39 ZrO₂-PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri

Th ve U için 25-50 mL aralığında dağılım katsayıları kısmen yükselirken, 50-100 mL çözelti hacimleri arasında dağılım katsayılarında büyük bir düşüş görülmüştür.

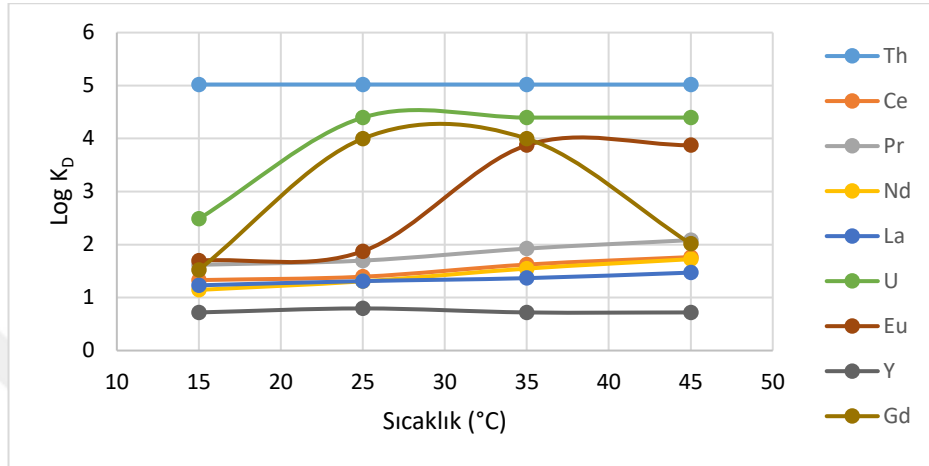
SiO₂-PANŞekil 4. 40 SiO₂-PAN ile adsorpsiyonda V /m oranı ile değişen KD değerleri

Çözelti miktarı arttığında toryum ve uranyum için sert düşüşler görülmüştür. Ce için dağılım katsayısı çözelti miktarı ile artmıştır. Gd' un dağılım katsayısı üç malzeme için de çözelti hacminden etkilenmemiştir.

4.4.8 Ortam sıcaklığının dağılım katsayısına etkisi

TiO₂-PAN, ZrO₂-PAN ve SiO₂-PAN nano kompozitler ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan dağılım katsayılarının ortam sıcaklığına bağlı değişimleri Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43’de verilmiştir.

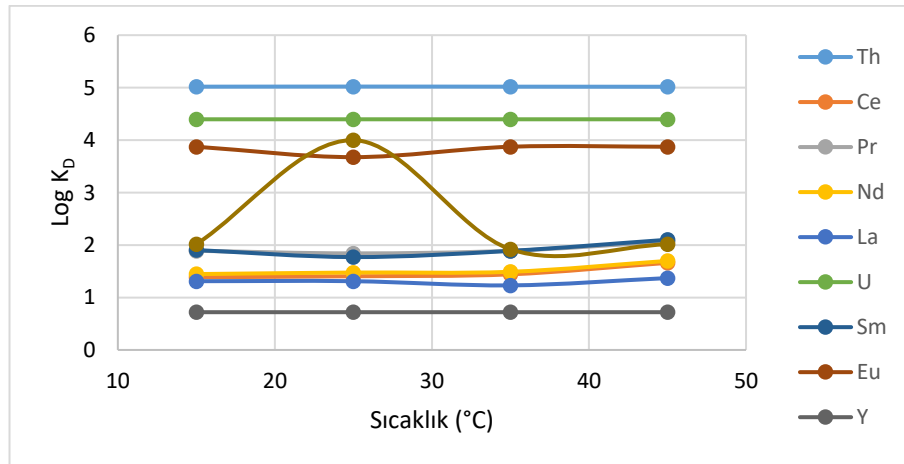
TiO₂-PAN



Şekil 4. 41 TiO₂-PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri

TiO₂ –PAN kompoziti ile adsorpsiyonda; Th için dağılım katsayısının sıcaklıkla değişmediği, Gd için sıcaklığın 15 °C den 25 °C’ye çıkması ile dağılım katsayısında hızlı bir artış, 35 °C’den sonra ise hızlı bir düşüş olduğu. Eu için sıcaklığın 25 °C den 35 °C’ye arttırılması ile dağılım katsayısının iki katına ulaştığı, diğer tüm elementler için sıcaklık artışının dağılım katsayılarını olumlu etkilediği belirlenmiştir.

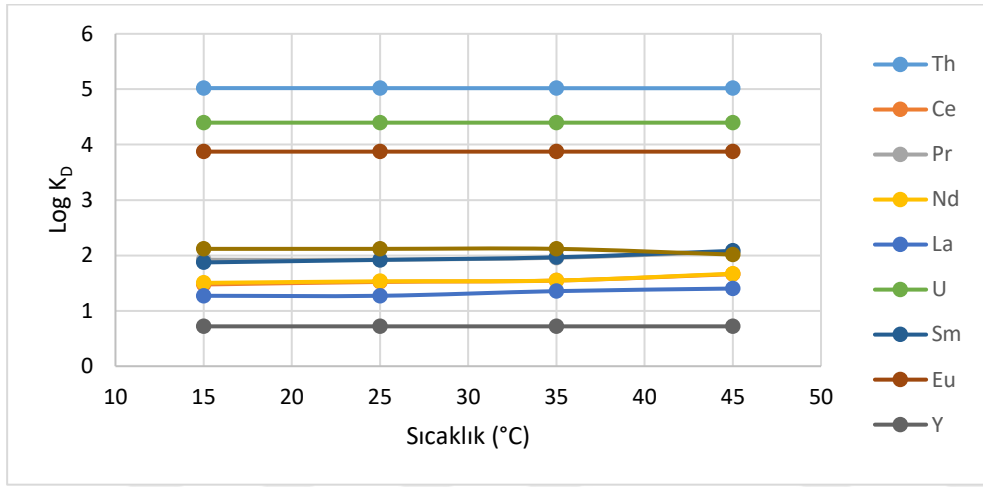
ZrO₂-PAN



Şekil 4. 42 ZrO₂-PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri

ZrO₂-PAN kompoziti ile adsorpsiyonda Şekil 4.41 incelendiğinde; Th, Eu ve U için hesaplanan dağılım katsayılarının diğer elementler için hesaplanarlardan daha yüksek olduğu, incelenen elementler için dağılım katsayılarının hemen hemen her ortam sıcaklığında aynı davranışı göstererek iki farklı grup olarak ayrıştığı görülmektedir. Gd için dağılım katsayısı değeri 25°C sıcaklıkta en yüksek seviyeye ulaşmış sonrasında ani bir düşme göstermiştir.

SiO₂-PAN



Şekil 4. 43 SiO₂-PAN ile adsorpsiyonda sıcaklık ile değişen KD değerleri

SiO₂-PAN için sıcaklık parametresi incelendiğinde, sıcaklık değişiminin elementlerin dağılım katsayıları üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı görülmektedir. İncelenen elementlere ilişkin dağılım katsayılarının ZrO₂-PAN kompoziti ile adsorpsiyonda olduğu gibi iki grup olarak ayrıştığı görülmektedir.

4.4.9 Termodinamik özelliklerin incelenmesi

TiO₂-PAN, ZrO₂-PAN ve SiO₂-PAN nano kompozitler ve adsorbsiyon çözeltisi ile gerçekleştirilen denemelerde her bir element için standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edilmiştir:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ$$

Denklemlerde R, evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T, mutlak sıcaklıktır (K°). Termodinamik parametreleri elde etmek için $\ln K_D$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesişim noktasından ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

TiO₂-PAN, ZrO₂-PAN ve SiO₂-PAN nano kompozitler için adsorplanan her bir elemente ilişkin hesaplanan termodinamik veriler Tablo 4.6, 4.7 ve 4.8' de özetlenmiştir.

Tablo 4. 6 Nanokompozit malzemeler ve adsorpsiyon çözeltisindeki elementlere ilişkin $\ln K_D$ - $1/T$ grafiklerinin doğru denklemleri

	TiO₂-PAN R²	ZrO₂-PAN R²	SiO₂-PAN R²
Th	y = 4.5832x + 11.543 R ² = 0.2533	y = 4.5832x + 11.543 R ² = 0.2533	y = 15.86x + 11.505 R ² = 0.9855
Ce	y = -3294.6x + 14.414 R ² = 0.9597	y = -1826.7x + 9.4331 R ² = 0.7454	y = -1246x + 7.6921 R ² = 0.8901
Pr	y = -3492.3x + 15.767 R ² = 0.9683	y = -1214.2x + 8.4405 R ² = 0.5456	y = -977.46x + 7.7631 R ² = 0.7614
Nd	y = -4261.6x + 17.389 R ² = 0.9947	y = -1628.9x + 8.9041 R ² = 0.7245	y = -1089x + 7.2018 R ² = 0.7936
La	y = -1668.9x + 8.6162 R ² = 0.9808	y = -193.03x + 3.6442 R ² = 0.0411	y = -1022.7x + 6.4337 R ² = 0.8941
U	y = -12481x + 50.303 R ² = 0.6147	y = 10.123 R ² = #N/A	y = 10.123 R ² = #N/A
Sm	y = -4270.7x + 18.288 R ² = 0.9409	y = -1491.9x + 9.3455 R ² = 0.4276	y = -1442.8x + 9.2861 R ² = 0.9274
Eu	y = -18442x + 67.512 R ² = 0.8393	y = -418.68x + 10.19 R ² = 0.0642	y = -2E-10x + 8.9189 R ² = #N/A
Y	y = 158.58x + 1.1758 R ² = 0.0642	y = 1.657 R ² = #N/A	y = 1.657 R ² = #N/A
Gd	y = -3621.8x + 18.618 R ² = 0.0278	y = 4407.6x - 8.852 R ² = 0.0687	y = 655.88x + 2.6487 R ² = 0.5775

Tablo 4. 7 TiO₂-PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri

<i>TiO₂-PAN</i>	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG 288K (kJ/mol)	ΔG 298K (kJ/mol)	ΔG 308K (kJ/mol)	ΔG 318K (kJ/mol)
<i>Th</i>	-0.04	0.10	-27.67	-28.63	-29.59	-30.55
<i>Ce</i>	27.39	0.12	-7.11	-8.31	-9.51	-10.70
<i>Pr</i>	29.03	0.13	-8.68	-9.99	-11.30	-12.61
<i>Nd</i>	35.43	0.14	-6.24	-7.68	-9.13	-10.58
<i>La</i>	13.87	0.07	-6.72	-7.44	-8.15	-8.87
<i>U</i>	103.77	0.42	-15.95	-20.11	-24.27	-28.43
<i>Sm</i>	35.50	0.15	-8.32	-9.84	-11.36	-12.88
<i>Eu</i>	153.33	0.56	-8.30	-13.91	-19.52	-25.13
<i>Y</i>	1.32	0.01	-1.48	-1.58	-1.67	-1.77
<i>Gd</i>	30.11	0.15	-14.45	-15.99	-17.54	-19.09

Tablo 4. 8 ZrO₂-PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri

<i>ZrO₂-PAN</i>	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG 288K (kJ/mol)	ΔG 298K (kJ/mol)	ΔG 308K (kJ/mol)	ΔG 318K (kJ/mol)
<i>Th</i>	-0.04	0.10	-27.57	-28.53	-29.49	-30.44
<i>Ce</i>	15.19	0.08	-7.56	-8.35	-9.14	-9.93
<i>Pr</i>	10.09	0.07	-10.12	-10.82	-11.52	-12.22
<i>Nd</i>	-13.54	0.07	-34.85	-35.59	-36.33	-37.07
<i>La</i>	1.60	0.03	-7.11	-7.41	-7.72	-8.02
<i>U</i>	0.00	0.08	-24.24	-25.08	-25.92	-26.76
<i>Sm</i>	12.40	0.08	-10.10	-10.88	-11.67	-12.45
<i>Eu</i>	3.48	0.08	-20.95	-21.80	-22.64	-23.49
<i>Y</i>	0.00	13.78	-3967.57	-4105.34	-4243.10	-4380.86
<i>Gd</i>	-36.64	-0.07	-15.45	-14.71	-13.98	-13.24

Tablo 4. 9 SiO₂-PAN adsorpsiyon denemeleri, elementlere ilişkin ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri

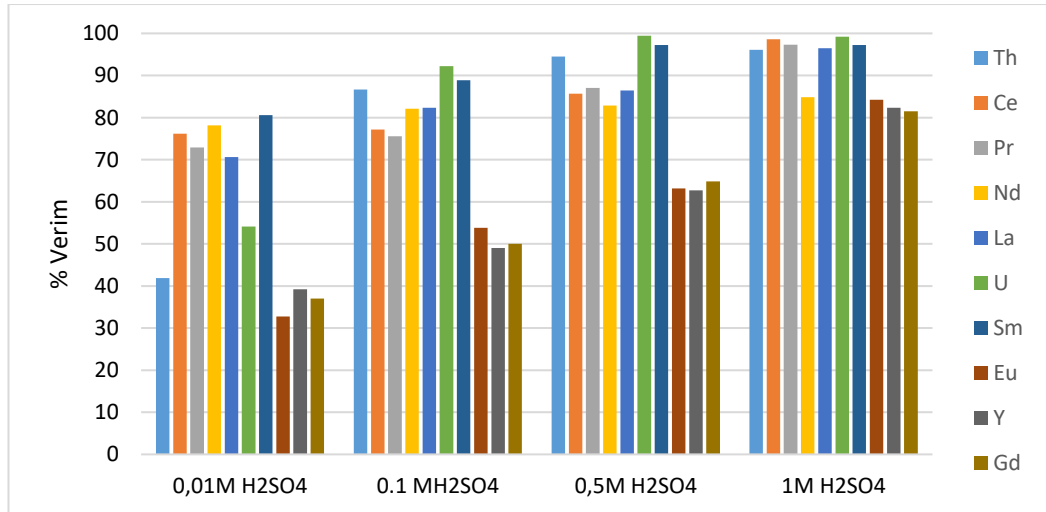
<i>SiO₂-PAN</i>	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG 288K (kJ/mol)	ΔG 298K (kJ/mol)	ΔG 308K (kJ/mol)	ΔG 318K (kJ/mol)
<i>Th</i>	-0.13	0.10	-27.67	-28.62	-29.58	-30.54
<i>Ce</i>	10.36	0.06	-8.05	-8.69	-9.33	-9.97
<i>Pr</i>	8.12	0.06	-10.46	-11.10	-11.75	-12.39
<i>Nd</i>	9.05	0.06	-8.19	-8.78	-9.38	-9.98
<i>La</i>	8.50	0.05	-6.90	-7.43	-7.97	-8.50
<i>U</i>	0.00	0.08	-23.94	-24.78	-25.61	-26.44
<i>Sm</i>	11.99	0.08	-10.28	-11.05	-11.83	-12.60
<i>Eu</i>	0.00	0.07	-21.36	-22.10	-22.84	-23.58
<i>Y</i>	0.00	13.78	-3967.57	-4105.34	-4243.10	-4380.86
<i>Gd</i>	-5.45	0.02	-11.79	-12.01	-12.23	-12.45

Pozitif $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını, sıcaklık arttıkça git gide azalan negatif $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri elementin adsorpsiyonunun kendiliğinden ve istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entropi değeri ΔS° , katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon süresince arttığını ifade etmektedir. 4.6 numaralı tabloda R^2 değeri 0.90'dan küçük olan elementler için anlamlı bir veri elde edilemeyeceği için yorum kısmında yer verilmemiştir, değerlendirilmeye alınmayan noktalar tabloda koyu renk ile işaretlidir.

4.5 Desorpsiyon

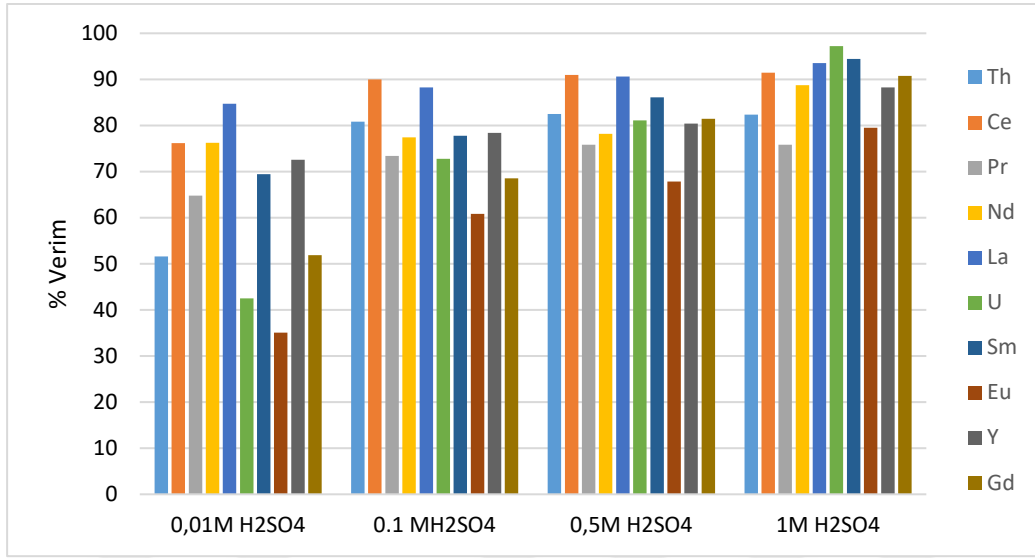
Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra metal iyonlarının adsorbe olduğu yüklü adsorbanlar ile desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada sadece asit derişiminin (0,01 M - 0,1 M - 0,5 M - 1,0 M) desorpsiyon verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Ortam sıcaklığı 25°C, temas süresi 60 dakika ve V/m oranı 25mL/1g olarak sabitlenmiştir. Her bir malzeme ve element için verimler hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.44, 4.45 ve 4.46'te verilmiştir.

TiO₂-PAN



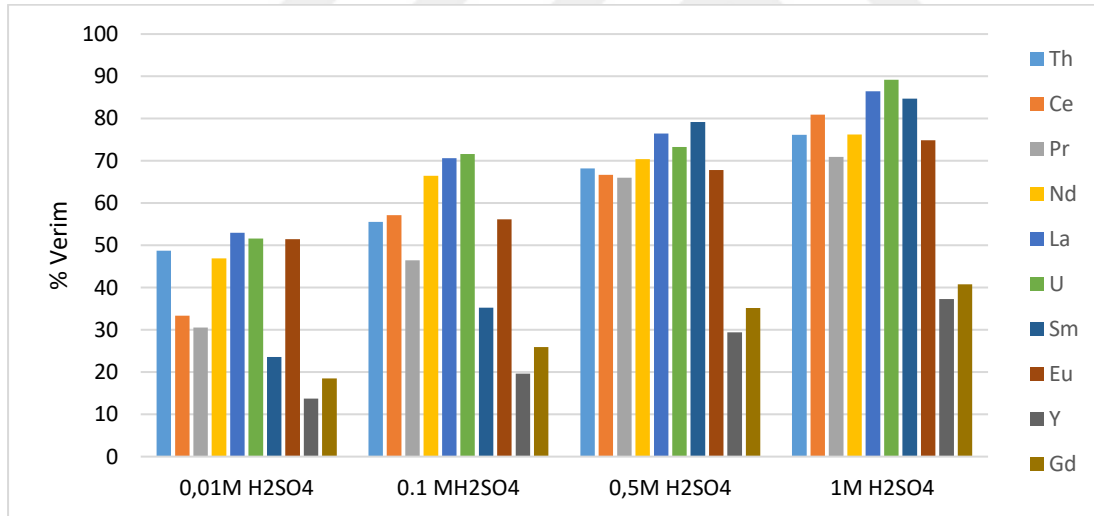
Şekil 4. 44 Yüklü TiO₂-PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi

ZrO₂-PAN



Şekil 4. 45 Yüklü ZrO₂-PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi

SiO₂-PAN



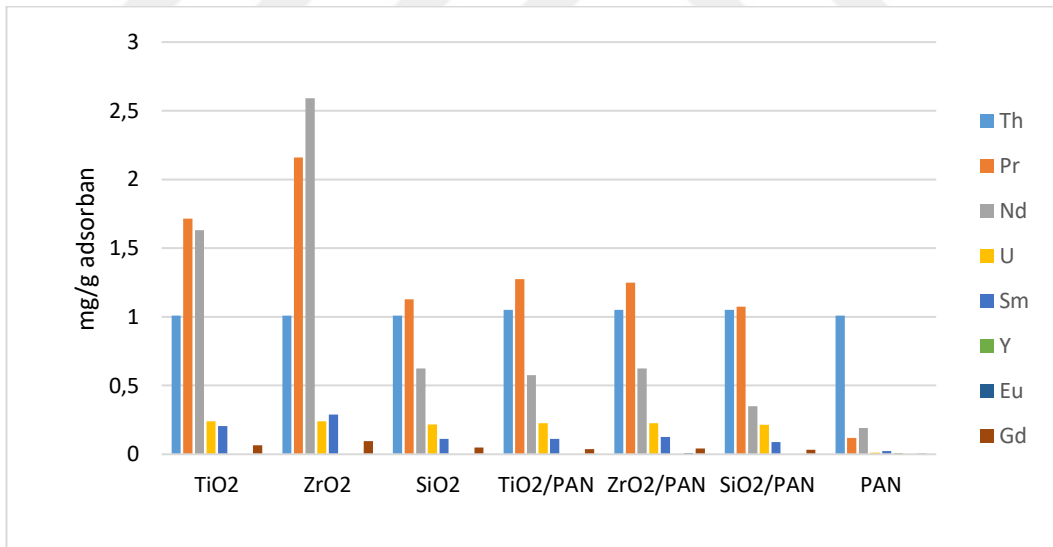
Şekil 4. 46 Yüklü SiO₂-PAN nano kompozitinin desorpsiyon verimine asit derişiminin etkisi

Her bir malzemede asit derişimi arttıkça sıyırma veriminin arttığı görülmektedir. 1 M asit derişiminde en yüksek sıyırma verimleri elde edilmiştir. Malzemeler açısından incelendiğinde en yüksek sıyırma verimleri TiO₂-PAN > ZrO₂-PAN > SiO₂-PAN şeklindedir.

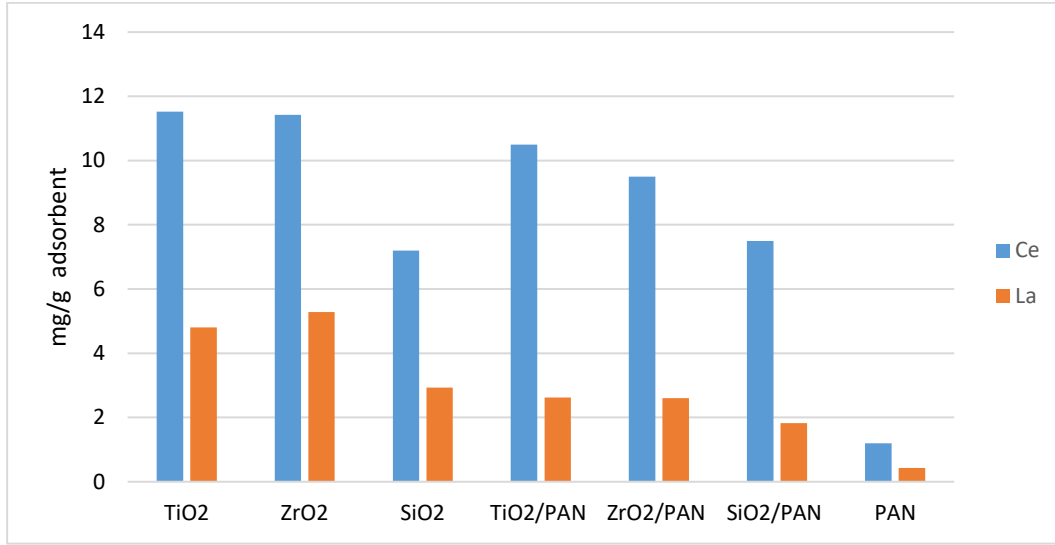
4.6 Metal Oksitler ve PAN'ın Adsorpsiyona Katkısı

Sentezlenen TiO_2 -PAN, ZrO_2 -PAN ve SiO_2 -PAN nano kompozitler ile nano metal oksitlerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak ve PAN'ın katkısını belirlemek için nano metal oksitler, nanokompozitler ve PAN ile ayrı ayrı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Elementler için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri birbirlerinden çok farklı olduğu için grafiklerin daha iyi yorumlanması amacı ile minör ve majör elementler ayrı grafiklerde verilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinin sonuçları toryum, proseodimyum, neodimyum, uranyum, samaryum, itriyum ve gadolinyum için Şekil 4.47, seryum ve lantanyum için Şekil 4.48* da verilmiştir. Denemeler optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları;

- Temas Süresi: 300 dakika
- Ortam sıcaklığı: 45°C
- Ortam pH değeri: 5
- V/m Oranı: 200mL/g olarak seçilmiştir.



Şekil 4. 47 Nano metal oksitler, metal oksit-PAN nano kompozitler ve PAN ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri



Şekil 4. 48 Nano metal oksitler, metal oksit-PAN nano kompozitler ve PAN ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri (Ce ve La için)

PAN'ın tek başına adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşüktür, ancak toryuma karşı oldukça seçici olduğu görülmektedir. Nano metal oksitler incelendiğinde adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile $ZrO_2 > TiO_2 > SiO_2$ şeklindedir. Nano kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise; $TiO_2\text{-}PAN > ZrO_2\text{-}PAN > SiO_2\text{-}PAN$ şeklindedir. PAN ile kombine edildiğinde adsorpsiyon kapasitesi en az etkilenen nano oksit SiO_2 olmuştur. PAN kapasiteyi görece düşürse dahi nano kompozit malzemelerin nano oksitlere göre özellikle endüstriyel uygulamalarda daha kullanışlı olduğu tecrübe edilmiştir.

4.7 Gözlemler ve Öneriler

Bu bölümde deneysel kısımda bazı teknik sorunlara ve bu sorunların çözümlerine değinilmiştir.

4.7.1 Liç işlemi

Liç işleminde özellikle katı-sıvı oranının liç verimine etkisi incelenirken asit çözeltisi ile çalışıldığı için mekanik karıştırıcı (metal şafta sahip olduğundan) tercih edilmemiş teflon (PTFE) kaplı manyetik bar ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Küçük manyetik barlar özellikle yüksek cevher oranına sahip noktalarda etkin karıştırma sağlamayacağından yaklaşık 5cm uzunluğa sahip manyetik barlar tercih

edilmiştir. İdeal bir karıştırma ve büyük ölçek üretimi simüle edebilmek için teflon şafta sahip mekanik karıştırıcılar tercih edilebilir.

4.7.2 Ardışık çöktürme işlemi

Ardışık çöktürme işleminde okzalit çökeleğini hidroksit formuna dönüştürdükten sonra elde edilen hidroksit kekini sıcak saf su ile yıkayarak $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (sodyum okzalit) tuzunu ortamdan uzaklaştırarak çevrime geri kazandırmak büyük önem taşımaktadır. Tezde her hidroksit dönüşümü sonrası hidroksit keki 1L sıcak saf su ile yıkanmıştır. Çalışmada sodyum okzalitin tamamen ortamdan uzaklaşıp uzaklaşmadığını belirlemek için yıkama suyunda Na veya C_2O_4 analizi yapılabilir.

4.7.3 Nano metal oksitlerin sentezi

Nano metal oksitlerin sentezinde çalışmada ön deneme olarak sol-jel ve hidrotermal sentez karşılaştırmalı olarak yapılmıştır. Sol-Jel metodu hidrotermale göre daha basit kaplarda ve daha düşük sıcaklıklarda yapıldığından genel olarak hidrotermal yöntemle göre daha ucuz ve daha az enerji harcayan bir yöntemdir. Tezde karşılaştırmalı olarak yapılan denemede elde edilen partiküllerden sol-jel yöntemi ile elde edilenlerin flokülasyon ve aglomerasyona daha yatkın olduğu görülmüştür. Özellikle kalsinasyon sonrasında hidrotermal sentez ile elde edilen malzeme çok küçük taneli ve kolay disperse olurken sol-jel ile elde edilmiş malzeme daha sert ve topak topak olarak kalmıştır.

4.7.4 Nano kompozit malzemelerin sentezi

Nano kompozit malzemelerin sentezinde en önemli noktalardan biri PAN-DMF çözeltisinin içerisinde nano oksitleri homojene yakın bir şekilde disperse etmektir. Bu stabil dispersiyonu sağlamak için ortamın viskozitesinin yüksek olması, dispersiyon ajanının kullanılması (Tween-80), nano metal oksit partiküllerinin iyi bir şekilde ezilmiş olması ve karışımın şiddetle karıştırılması gerekmektedir. Elde edilen karışım saf su içerisine damlatılırken de manyetik bar ile karıştırma işlemine devam edilmesi homojen küreciklerin elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

4.7.5 Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon işleminde iyonların ve moleküllerin adsorban yüzeyine göçünü etkin hale getirmek için konveksiyon etkinin güçlü olması gerekmektedir. Konveksiyonun etkili olması için çalkalama/karıştırmanın etkin yapılması gerekmektedir. Tezde kullanılan adsorpsiyon kapları çözelti hacminin en az iki katı olacak şekilde seçilmiştir. Böylece çalkalama ile oluşacak dalga erlenin bir yanından öteki yanına daha yüksek dalga boyları ile daha hızlı çarpmış ve ideal bir konveksiyon sağlanmıştır.

4.7.6 ICP-OES ölçümleri

ICP-OES cihazı daha doğrusu ICP-Dedektör cihazı, dedektör kalitesi ve türüne göre farklı örnek hazırlama teknikleri gerektirebilir. Dedektörün her element için farklı bir derişim aralığında “ideal doğrulukla” ölçüm yapma yeteneği vardır. Örnekteki elementlerin derişiminin yaklaşık olarak bu aralıkta tutulması önemlidir. Ayrıca karışık örnekler için düşük derişime sahip elementler 1/10 gibi düşük seyreltme katsayıları ile seyreltilerek ölçülürken yüksek derişime sahip elementler 1/1000 gibi yüksek katsayılarla seyreltilerek ölçülebilir. Tezde Ce ve La 1/100 oranında seyreltilerek ölçülürken diğer elementler 1/10 seyreltilerek ölçülmüştür. Çok düşük derişime sahip Gd ve Eu gibi elementler seyreltilmeden doğrudan ölçülerek de analiz edilmiştir.

5. Sonuçlar ve Tartışma

Tez çalışmasında, Eskişehir-Beylikova cevherinden yola çıkılarak cevherin fiziksel ön işleminden geçirilmesi ardından sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi mineral asitlerle liç işlemi yapılması, elde edilen liç likörlerinden okzalit çöktürme ile toryum ve NTE'lerin ayrılması basamakları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toryum ve NTE içeren okzalit çökeleğinden yola çıkılarak art arda çöktürme ile liç likörüne göre daha saf bir çözelti hazırlanmıştır. Hidrotermal “soft templating” yöntemi ile elde edilen SiO_2 , ZrO_2 ve TiO_2 nano partikülleri poli akrilo nitril (PAN) ile kombine edilerek nano kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon çözelti ve nano kompozit malzemeler ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüş ve nano kompozit malzemelerin ayırma-saflaştırma performansları incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları başlıklar altında aşağıda özetlenmiştir.

Liç işlemi

- Cevherin tane boyutu ile liç veriminin ters orantılı olduğu ve 125 mikronluk tane boyutunda en yüksek çözünme veriminin elde edildiği belirlenmiştir.
- Liç işlemlerinde çözücü olarak kullanılan HCl ve H_2SO_4 liç verimleri arasında büyük bir farka rastlanılmamış, iki asit türü ile de yüksek liç verimi elde edilmiştir. Sülfürik asidin, hidroklorik aside göre daha düşük maliyete sahip olması sülfürik asit kullanımını ön plana çıkarmıştır.
- Liç verimleri incelendiğinde H_2SO_4 için optimum liç verimi Th, Sm, Pr, Nd, Ce, La ve U için sırası ile %43.9, %67.6, %68.5, %66.9, %84.3, %82.7, %45.6 şeklindedir. Maliyet göz ardı edildiğinde verimler Th, U ve NTE'ler için %10-15 daha yüksek olacaktır.

Okzalik asit çöktürmesi

- HCl ve H_2SO_4 ile elde edilen liç likörlerinde okzalik asit ile çöktürme yapıldığında elde edilen karışık okzalit çökeleklerinde, sülfürik asitli likörden elde edilen çökeleklerin daha düşük safsızlık içerdiği belirlenmiştir.

Liç likörü eldesinde sülfürik asidin hidroklorik aside göre daha saf liç likörü oluşturmamasının, SO_4^{2-} anyonunun Ca^{+2} ve Ba^{+2} gibi metal iyonları ile düşük çözünürlüklü tuzlar oluşturmamasından kaynaklandığı, Ca^{+2} ve Ba^{+2} 'un klorür tuzlarının çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle, likörde daha yüksek safsızlığa sebep olduğu düşünülmektedir.

➤ Okzalik asit ile yapılan çöktürme işleminde 0.5 M okzalik asit derişimi verimli bir çöktürme sağlamazken, okzalik asit derişimi 1.5 M olduğunda çökelekte istenmeyen metal iyonlarının çökmesi artmıştır.

Çöktürme işleminin kantitatif, çökeleğin mümkün olduğunca saf olması ve ayrıca maliyet göz önüne alındığında, 1 M okzalik asit derişimi likörden Th ve NTE'leri çöktürmek için ideal derişim olarak belirlenmiştir.

➤ Tezde uygulanan liç ve çöktürme yöntemlerine göre üç defa art arda çöktürme ile çökelek yeterli oranda saflaştırılmıştır (%98.6).

Nano metal oksitlerin sentezi ve adsorbanların hazırlanması

➤ Metal oksitlerin sentezinde TiO_2 ve ZrO_2 nano oksitlerin tane boyutları SiO_2 'e göre daha küçüktür. TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 için tanecik boyutları sırası ile 20-27 nm, 40-45 nm ve 320-370 nm aralığındadır.

➤ Kompozitler hazırlandıktan sonra yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kompozitlerin fiziksel ve kimyasal olarak yapısını koruduğu görülmüştür.

➤ Zeta potansiyel ölçümleri incelendiğinde elde edilen doğru denklemleri TiO_2 için $y = -7.1623x + 16.098$, ZrO_2 için $y = -5.1694x + 23.138$ ve SiO_2 için $y = -1.6203x + 2.7793$ şeklindedir.

➤ TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 için yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerleri ise sırası ile 2.25, 4.47 ve 1.71'dir.

➤ Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenen metal oksit-PAN kompozitlerin sentez aşamasında nano metal oksit partiküllerinin aglomere olmaması için DMF-PAN-Metal Oksit karışımının şiddetli bir şekilde karıştırılması sentezlenen kompozit küreciklerin homojen bir yapıda olmasını sağlar. Sentez aşamasında metal oksit-PAN-DMF karışımı suya damlatılmadan önce olabildiğince homojenize hale getirilmelidir.

Adsorpsiyon çalışmaları

- Adsorpsiyon çözeltisi hazırlanırken elde edilen son çökelek çözeltiye alınmış ve bu stok çözeltide yapılan analizde Ca, Zr ve Sr iyonlarına rastlanılmamıştır.
- Her bir malzeme ve iyon için ideal adsorpsiyon kapasitesinin pH'ı 5 ile 5.5 aralığında olduğu görülmüştür.
- Sentezlenen adsorbanların, adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ile artış göstermiştir.
- Adsorpsiyon çalışmalarında metal oksit-PAN nano kompozitlerin, kendisini oluşturan metal oksitlerden daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- SiO₂, ZrO₂, TiO₂, PAN, SiO₂-PAN, ZrO₂-PAN ve TiO₂-PAN' ın incelenen elementler için toplam adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 13.30 mg/g, 23.27 mg/g, 21.28 mg/g, 2.99 mg/g, 12.18 mg/g, 15.40 mg/g, 16.45 mg/g dır.
- K_D değerleri incelendiğinde Eu, Gd, U, ve Th elementlerinin diğer elementlerden belirli koşullarda tek tek, belirli koşullarda ise grup halinde ayrılabilceği görülmüştür.
- Th ve U çözeltide nte'lere göre daha düşük derişimde bulunmasına rağmen adsorbanların bu elementler için seçiciliği nte'lere göre daha yüksektir.
- Adsorbanların nte'lere olan ilgileri incelendiğinde ağır nte'lerin hafiflere göre daha yüksek K_D değerlerine sahip olduğu görülmüştür.
- Genel olarak değerlendirme yapıldığında çözeltideki elementlere ilişkin dağılım katsayıları; Th, U> Gd, Eu> Sm, Pr> Ce, Nd> La> Y şeklinde sıralanabilir.

Kesikli yöntem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, sentezlenen nano kompozit malzemeler ile nano oksitler kıyaslandığında nano oksitlerin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum nano kompoziti oluşturan PAN'ın nano partikülleri "enkapsüle" ederek yüzey alanlarını ve porlarının bir kısmını kapatarak adsorpsiyon kapasitesini düşürmesinden kaynaklanmaktadır.

Oksit tozları genellikle çok ince taneli olduğundan basınç düşmesi ve süzülme güçlüğü gibi sorunlara yol açmakta, büyük kapasiteli kolon uygulamaları için uygun olmamaktadır. Metal oksitlerin granülometrik ve mekaniksel özelliklerini iyileştirmek üzere metal oksit-PAN nano kompozitlerin homojen ve uniform küreciklerinin hazırlanması, endüstriyel ölçekte kolon kullanımına uygun hale getirilmesi önemlidir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen metal oksit - PAN kompozit kürecikleri ile toryum ve NTE' ler için kesikli yöntem ile saptanan verilerden yararlanılarak, adsorpsiyon çalışmalarının kolon tekniği kullanılarak yürütülmesi, yeni bir çalışma konusu olarak önerilebilir. Böylece çalışmada sentezlenen metal oksit-PAN küreciklerinin söz konusu iyonlar için dinamik kapasitesi saptanabilir.

Karışık metal oksitlerde, yeni asidik ve bazik yüzey özelliklerinin oluştuğu, yapısal (yüzey alanı, por hacmi gibi) ve kimyasal (asitlik, bazlık gibi) özelliklerin karışık oksitin kompozisyonuna bağlı olduğu bilinmektedir (Sahibed-Dine et al., 1998; Gürboğa, 2004). Titanyum, zirkonyum ve silisyumun çeşitli kombinasyon ve oranlarında karışık metal oksit-PAN nanokompozitlerin üretilmesi, toryum ve NTE' leri için adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi konusunda yeni çalışmalar önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altas, Y., Tel, H., İnan, S., Sert, Ş., Çetinkaya, B., Sengül, S., & Özkan, B.,** 2018, An experimental design approach for the separation of thorium from rare earth elements, *Hydrometallurgy*, vol. 178, 97-105pp.
- Azlina, H., Hasnidawani, J., Norita, H., & Surip, S.,** 2016, Synthesis of SiO₂ nanostructures using sol-gel method. In *Acta Physica Polonica A* (Vol. 129, pp. 842– 844). Polish Academy of Sciences.
- Battsengel, A., Batnasan, A., Narankhuu, A., Haga, K., Watanabe, Y., & Shibayama, A.,** 2018, Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy*, 179, 109s.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.,** 1981, *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, 2p.
- Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J. V.,** 2003 Preparation of TiO₂ nanoparticles by Sol-Gel route. *International Journal of Photoenergy*, 5(3), 153–158.
- Cakir, P., Inan, S., & Altas, Y.,** 2014, Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) composite using experimental design,
- Dubey, R. S., Rajesh, Y. B. R. D., & More, M. A.,** 2015 Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. In *Materials Today: Proceedings* (Vol. 2, pp. 3575–3579)
- Ergün, S., ve Atay, P.,** 2012, ‘NÜKLEER ENERJİ VE TÜRKİYE’YE YANSIMALARI’, *İnönü Üniversitesi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi*, İstanbul, 2, 58s.
- Eroğlu, G., Şahiner, M.,** 2017, Dünya’da ve Türkiye’de Uranyum ve Toryum, *Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü*, 30s.
- IAEA,** 2019, ‘World gross electricity production by source, 2019’, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-gross-electricity-production-by-source-2019> (Erişim tarihi: Eylül 2022)

- IAEA**, 2023, “ Nuclear Power in the World 2023”, <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (Erişim tarihi: Eylül 2022).
- IAEA**, TECDOC-1450, 2005, Thorium fuel cycle-Potential benefits and challenges, Vienna, 105s.
- IAEA**, **TECDOC-1892**, 2019, Thorium Resources as Co- and By-products of Rare Earth Deposits, Vienna, 82s.
- IAEA**, **World-Nuclear**, 2011, “The Nuclear Fuel Cycle From the Mining of Uranium to the disposal of Nuclear Waste, Austria, 24s.
- İnan, s., Altaş, Y.**, 2011, Preparation of zirconium–manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr–Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design, *Chemical Engineering Journal*, 168:13, 1271s.
- Kadhim Y.**, 2016, Synthesis and Characterization of ZrO₂ and TiO₂ Nanoparticles, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, Bağdat, 1024s.
- Kursunoglu, S., Hussaini, S., Top, S., Ichlas, Z. T., Gokcen, H. S., Ozsarac, S., & Kaya, M.**, 2021, Production of mixed rare earth oxide powder from a thorium containing complex Bastnasite ore, *Powder Technology*, 379, 654s.
- Lapidus, G.T and Doyle, F.M.**, 2015, Selective thorium and uranium extraction from monazite: 1.Single – Stage oxalate leaching, *Hydrometallurgy*, 154, 102-110, University of California, Department of Materials Science and Engineering, Berkeley, CA95720, USA.
- 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
- Layton, B. E.**, **2008**, A COMPARISON OF ENERGY DENSITIES OF PREVALENT ENERGY SOURCES IN UNITS OF JOULES PER CUBIC METER, Taylor and Francis, Philadelphia, 5, 455s.

- Manicone, P. F., Iommetti, P. R., & Raffaelli, L.,** 2007, An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *Journal of dentistry*, 35(11), 826s.
- Masroor, S.,** 2022, Basics of metal oxides: properties and applications, *Inorganic Anticorrosive Materials*, Panta, 94s.
- Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Abd Hamid, S. B., & Juan, J. C.,** 2016, Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *Rsc Advances*, 108754.
- Öztürk H., Hanilçi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C.,** 2019, ‘‘ Türkiye’nin nadir yer element (NYE) kaynakları: Özelliklerine ve kökenlerine genel bir bakış ’’ *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, İstanbul, 159, 148s.
- Richardson, J. F., Harker, J. H.,** 2003, Particle Technology and Separation Processes, *Chemical Engineering*, vol.2, Newcastle, 837s.
- Rubinstein, M., Colby, R. H.,** 2003, Polymer Physics, Oxford University Press, ISBN-13: 978-0-19-852059-7, North Carolina, 457s.,
- Schulz, K. J. (Ed.).** 2017, Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, U.S. Department of the Interior, California, 44s.
- Singh, N. B.,** 2023, Nanocomposites, Taylor and Francis, ISBN 978-1-003-31447-9, Singapore, 514s.
- Statista,** Rare Earth Elements Statistics and Facts, ‘
<https://www.statista.com/topics/1744/rare-earth-elements/#topicOverview>’’
(Erişim Tarihi: Eylül 2022).
- Suzuki, M.,** 1990, Adsorption Engineering, Elsevier, Tokyo, 278s.
- Tilli, M., Paulasto-Krockel, M., Petzold, M., Theuss, H., Motooka, T., & Lindroos, V. (Eds.)** 2010, Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, William Andrew Applied Science Publishers, ISBN : 978-0-8155-1594-4, 636s.
- World Nuclear,** 2021, ‘‘Nuclear Fuel Cycle Overview’’, <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/nuclear-fuel-cycle-overview.aspx>, (Erişim tarihi: Ağustos 2022).

- World-nuclear** , 2020, ‘‘Thorium’’, <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/thorium.aspx#:~:text=Thorium%20is%20more%20abundant%20in,various%20kinds%20of%20nuclear%20reactors>. (Erişim tarihi: Eylül 2022)
- World-nuclear**, 2020, ‘‘Outline History of Nuclear Energy’’, <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/outline-history-of-nuclear-energy.aspx>, (Erişim tarihi: Eylül 2022).
- Yan, F., Jiang, J., Chen, X., Tian, S., & Li, K.**, 2014, Synthesis and characterization of silica nanoparticles preparing by low-temperature vapor-phase hydrolysis of SiCl_4 . *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(30), 11884–11890.

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında yanımda olan ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ' a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım. En az danışmanım kadar bana destek olan, yol gösteren Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL' e teşekkür eder, sevgilerimi ve saygılarımı sunarım. Tez dönemimde beni bir arkadaş gibi gören ve bununla birlikte çalışmalarına dahil eden Sayın Prof. Dr. Süleyman İnan'a destekleri adına teşekkürü bir borç bilirim.

Bana verdiği değeri; yorumlarında, sözlerinde ve tavırlarında gösteren, her zaman yapıcı olan, akademik hayatım boyunca bana öğretisini sunan Sayın Prof. Dr. Müşerref ARDA' ya teşekkür ederim.

Nükleer Bilimler Enstitüsünde akademik kariyere başlamamda bana destek olan ve bu yolculuğun temellerini atmamda en az benim kadar emeği olan sayın Dr. Emine NOSTAR ASLAN' a ne kadar teşekkür etsem azdır. Desteklerini esirgemeyen, yeri geldiğinde moralimi düzeltten Sayın Alper YILMAZER ve Sayın Dr. Mehmet Bahadır ACAR' a bana verdikleri destek için teşekkür ederim.

Doktora ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana konulara farklı açılardan bakmayı ve doğru sorular sormayı öğreten Sayın Doç. Dr. Şenol SERT' e teşekkür ederim. Nükleer Bilimler Enstitüsünde geçirdiğim süre boyunca benden desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Berkan ÇETİNKAYA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca tanıştığım, birlikte deneyler yaptığım, tüm arkadaşlarıma ve özellikle de İbrahim ÖZTÜRK, Cansu ENDES, Buşra KARATAY, Emine Derviş, Emre KARTAL ve Selcan SENGÜL ve Mert ŞENER'e teşekkür ederim.

Tezim ve eğitimim için altyapı sağlayan Ege Üniversitesi'ne ve Nükleer Bilimler Enstitüsü'ne, doktora tezim süresince maddi olarak bana destek olan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak benim için hayatta en önemli üç kişi; annem Sayın Güler ÖBEK' e, eşim ve en yakın arkadaşım Sayın Şeyma ÖZKAN' a ve ablam Pelin ÖZKAN METİN' e bana olan inançları, maddi ve manevi yönden destekleri için ne kadar mutlu ve müteşekkirdiğimi kelimeler ile anlatmam. Kendilerine teşekkür eder ve onlara sahip olduğum için ne kadar şanslı olduğumu bilmelerini isterim.

ÖZGEÇMİŞ

Eğitim Bilgileri

Doktora: Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü (2017 -)

Yüksek Lisans: Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü (2016 – 2017)

Lisans: Ege Üniversitesi Kimya Bölümü (2011 - 2016)

Ege Üniversitesi Hazırlık (2010 - 2011)

Lise: İzmir Anadolu Lisesi (2006 - 2010)

İş Deneyimi

Akdeniz Chemson Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge Uzmanı (Mayıs 2023-)

Kansai – Altan Boya Sanayi A.Ş., Ar-Ge Mühendisi (Kasım 2021 – Mayıs 2023)

Viking Temizlik ve Kozmetik A.Ş., Ar-Ge Uzmanı. (Ağustos 2019 – Kasım 2021)

Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Bursiyer/Araştırmacı. (2016 - 2019)

Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Staj. (2014 - 1 Ay)

Projeler, Akademik Çalışmalar ve Makaleler

Projeler ve Akademik Çalışmalar

- Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2014- 2015, “Bitkisel ve Hayvansal Atıkların Piroliz Yöntemiyle Toprak İyileştiricilere Dönüştürülmesi (Karbonizasyon)” Lisans Çalışması.
- Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2014- 2015, “Atık Araba Lastiklerinden Elde Edilen Piroliz Yağlarının Hidrojenasyon ile Kullanılabilir Yakıtlara Dönüştürülmesi” Lisans Bitirme Tezi.
- Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 2016-2017, “Toryumun Cevherden Amonyum Oksalat ile Çözeltiye Alınma Koşullarının İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi.
- Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 2016-2018, “Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılma ve Saflaştırma Proseslerinde Organik Çözücü Emdirilmiş Reinelerin Etkinliğinin İncelenmesi” TÜBİTAK 1001 Projesi.
- Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 2018-2019, Cyanex 272 Emdirilmiş Reçinelerle Kobalt ve Nikelin Sulu Çözeltilerden Ayrılması, BAP Projesi.
- Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 2018-, Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılma-Saflaştırma işlemlerinde Nano Kompozit Malzemelerin Etkinliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi.

- Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 2019-2020, Uranyum Dioksit Küreciklerinin İç Jelleşme Prosesi ile Sentezlenmesi, BAP Projesi.
- Hazır Betonlarda Kullanılmak Üzere Süper Akışkanlaştırıcı Polimerlerin Geliştirilmesi, 2019-2020, Teknoloji ve Sanayi Bakanlığı, Ar-Ge Merkezi Projesi.
- Kolloidal Nano Gümüş Sentezi ve Dezenfektan Olarak Kullanılması, 2020-2021, Teknoloji ve Sanayi Bakanlığı, Ar-Ge Merkezi Projesi.
- Proje Adı Kimyasal Kalıntı Bırakmayan Bulaşık Makinesi Parlaticısı Geliştirilmesi, 2020-2021, Teknoloji ve Sanayi Bakanlığı, Ar-Ge Merkezi Projesi.

Makaleler

- **Y.Altaş, H.Tel, S.İnan, Ş.Sert, B.Çetinkaya, S.Sengül, B.Özkan**, 2018, An experimental design approach for the separation of thorium from rare earth elements, Hydrometallurgy, vol.178 7) S.İnan H.Tel Ş.Sert B.Çetinkaya S.Sengül B.Özkan Y.Altaş 2018, Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin, Hydrometallurgy, 181
- **S.İnan, H.Tel, Ş.Sert, B.Çetinkaya, S.Sengül, B.Özkan, Y.Altaş**, 2018, Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin, Hydrometallurgy, 181
- **Ş.Sert, Y.Altaş, H.Tel, S.İnan, B.Çetinkaya, S.Sengül, B.Özkan**, 2019, Investigation of sorption behaviors of La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd on D2EHPA-impregnated XAD7 resin in nitric acid medium, Separation Science and Technology.
- **S.İnan, B.Özkan**, 2019, Biosorption of Eu(III) onto Narcissus Tazetta L. Leaf Powder, Dokuz Eylul University Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering.
- **S.İnan, B.Özkan**, 2021, Sorption of Cobalt and Nickel on Narcissus tazetta L. Leaf Powder, Journal of the Turkish Chemical Society.
- **B. Özkan, Y. Altaş, S. İnan**, 2023, Investigation of nanocomposites efficiency on the separation and purification processes of thorium and rare earth elements, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.