



EGE ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TBP EMDİRİLMİŞ AMBERLİTE XAD-2 REÇİNEDE
TORYUM, SERYUM VE LANTANIN SORPSİYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

ÜMİT EMRE KARTAL

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 16.08.2018

Bornova-İZMİR

2018

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN FİİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**TBP EMDİRİLMİŞ AMBERLİTE XAD-2 REÇİNEDE
TORYUM, SERYUM VE LANTANIN SORPSİYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

ÜMİT EMRE KARTAL

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 16.08.2018

Bornova-İZMİR

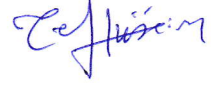
2018

Sayın Ümit Emre Kartal tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “TBP Emdirilmiş Amberlite XAD-2 Reçinede Toryum, Seryum ve Lantanın Sorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 16.08.2018 Tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL



Raportör Üye : Doç. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ



Üye : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARINA UYGUNLUK BEYANI

E. Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "TBP Emdirilmiş Amberlite XAD-2 Reçinede Toryum, Seryum ve Lantanın Sorpsiyon Davranışlarının 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.



İmzası

Adı-Soyadı

Ümit Emre KARTAL

ÖZET

TBP EMDİRİLMİŞ AMBERLİTE XAD-2 REÇİNEDE TORYUM, SERYUM VE LANTANIN SORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

KARTAL, Ümit Emre

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Ağustos 2018, 57 Sayfa

Çalışmada, TBP emdirilmiş Amberlite XAD-2 reçinesi kullanılarak toryum, seryum ve lantanın sorpsiyon davranışlarının incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Amberlite XAD-2 reçinesi üzerine TBP ilave ederek kuru impregnasyon yöntemi ile reçine hazırlanmıştır. Solvent İmpregne Edilmiş Reçine(SIR); Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Toryum, seryum ve lantan iyonlarının sorpsiyon davranışları; sıcaklık, süre, konsantrasyon, katı-sıvı oranı etkileri incelenerek araştırılmıştır. Elde edilen sorpsiyon verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Toryum, Seryum, Lantan, TBP emdirilmiş reçine, Sorpsiyon, XAD-2 reçine



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THORIUM, CERIUM AND LANTHANUM'S ADSORPTION BEHAVIOR WITH TBP IMPREGNATED XAD-2 RESINS

KARTAL, Umit Emre

Msc Thesis, Institute of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin TEL

August 2018, 57 Pages

In this thesis, thorium, cerium and lanthanum's adsorption behaviour was investigated with TBP impregnated Amberlite XAD-2 resin. XAD-2 resins have been prepared by direct adsorption of solvent into the Amberlite XAD-2 resins by using dry impregnation method. Solvent impregnated resins were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The sorption behaviour of thorium, cerium and lanthanum examined with temperature, time, concentration, ratio of solid-liquid's effect. Sorption data have been interpreted in terms of Freundlich, Langmuir and Dubinin-Raduschkevich equations.

Keywords: Thorium, Cerium, Lanthanum, TBP impregnated resins, Sorption, XAD-2 resin



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, desteğini hiçbir konuda esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e büyük bir minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanı olduğu öğrencisiyle ilgilenircesine benimle ilgilenen ve beni her konuda destekleyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca kendilerinden çok şey öğrendiğim, beni birçok konuda farklı düşünmeye yönlendirerek kendimi geliştirmem konusunda büyük emekleri olan saygı değer hocalarım E.Ü Nükleer Bilimler Enstitüsü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Şule AYTAS'a, Doç. Dr. Şenol SERT'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince, yardım ve desteklerinden dolayı Sayın Dok. Öğr. Selcan SENGÜL'e, Dok. Öğr. Bekir ÖZKAN'A ve Yük. Lis. Öğr. İbrahim ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başlamak için beni cesaretlendiren ve destek olan aileme, bu zorlu süreçte her türlü destek olan ve yalnız bırakmayan arkadaşlarıma teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER	xvi
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Nükleer Enerji	4
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi	5
2.3 Toryum ve Özellikleri	7
2.3.1 Toryum kaynakları	8
2.3.2 Toryum kullanım alanları	10
2.4 Seryum ve Özellikleri	12
2.4.1 Seryum kullanım alanları	12
2.5 Adsorpsiyon	13
2.5.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler	13
2.5.2 Adsorpsiyon türleri	16
2.5.3 Adsorpsiyon izotermi	17
2.5.4 Adsorbanların genel özellikleri	20
2.6 İyon Değişimi	21
2.6.1 İyon değiştirici türleri	22
2.6.2 XAD reçineleri	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1 Kullanılan Materyaller	27
3.1.1 Kullanılan kimyasallar	27
3.1.2 Kullanılan cihazlar	27

İÇİNDEKİLER(DEVAM)Sayfa

3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri	28
3.2.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	28
3.2.2 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)	29
3.3 XAD-2 Reçinelerinin Hazırlanması	30
3.3.1 XAD-2 reçinelerinin yıkanması	30
4. BULGULAR VE YÖNTEM	32
4.1 XAD-2 Reçineye TBP Emdirilmesi	32
4.2 Toryum	33
4.2.1 Toryum adsorpsiyonu	33
4.2.2 Toryum adsorpsiyon izotermi	36
4.2.3 Toryum adsorpsiyonu termodinamik incelemesi	39
4.2.4 Toryumun reçineden sıyırılması	40
4.3 Seryum	41
4.3.1 Seryum adsorpsiyonu	41
4.3.2 Seryum (IV) adsorpsiyon izotermi	46
4.3.3 Seryum (IV) adsorpsiyonu termodinamik incelemesi	48
4.3.4 Seryum (IV) çöktürmesi	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR DİZİNİ	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Çekirdek parçalanması	4
2.2 Hafif sulu reaktörde nükleer yakıt çevrimi	5
2.3 Monazit	7
2.4 Torit	7
2.5 Ülke bazında monazit kumlarının konsantre içeriği	9
2.6 Ülkeler bazında toryum cevheri dağılımı	9
2.7 Th ²³² , nin fisil çekirdek olan U ²³³ 'e dönüşüm süreci	11
2.8 Polistiren divinilbenzen reçine yapısı	25
2.9 Poliakrilikester reçine yapısı	25
3.1 Kuru XAD-2 reçinesinin FT-IR analizi	28
3.2 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesinin FT-IR analizi	29
3.3 ICP-OES cihazı	30
3.4 XAD-2 reçine yıkama aşaması	31
4.1 Sürenin toryum verimi üzerindeki etkisi	34
4.2 Sıcaklık değişimine bağlı olarak toryum verim değişimi	35
4.3 Kademe sayısının toryum verimine etkisi	36
4.4 Toryum adsorpsiyonu Langmuir izotermi	37
4.5 Toryum adsorpsiyonu Freundlich izotermi	37
4.6 Toryum adsorpsiyonu Dubinin-Raduschkevich izotermi	38
4.7 Toryum adsorpsiyonu termodinamik incelemeleri	39
4.8 Sürenin seryum (IV) verimi üzerindeki etkisi	42
4.9 Sıcaklık değişimine bağlı olarak seryum (IV) verim değişimi	43
4.10 Kademe sayısının seryum (IV) verimine etkisi	44
4.11 Katı-sıvı oranının seryum (IV) verimi üzerindeki etkisi	45
4.12 Seryum (IV) adsorpsiyonu Langmuir izotermi	46
4.13 Seryum (IV) adsorpsiyonu Freundlich izotermi	46
4.14 Seryum (IV) adsorpsiyonu Dubinin-Raduschkevich izotermi	47
4.15 Seryum (IV) adsorpsiyonu termodinamik incelemeleri	48
4.16 Seryum (IV) çöktürme verimi	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Toryum elementi özellikleri	7
2.2 Seryumun genel özellikleri	12
2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	16
2.4 XAD reçinelerine ait özellikler	24
4.1 TBP-seyreltici oranı ve asiditenin verim üzerindeki etkisi	32
4.2 TBP impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile toryumun adsorpsiyonuna ait izoterm sayısal verileri	38
4.3 Toryum adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemeleri	39
4.4 Toryum, seryum (III) ve lantan sıyırma denemeleri verimleri	40
4.5 TBP impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonuna ait izoterm sayısal verileri.....	47
4.6 Seryum (IV) adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemeleri ...	48
4.7 Seryum (IV) hidroksit çökme pH değerleri	50

1.GİRİŞ

İkinci dünya savaşı sonrası, nükleer enerjinin barışçıl amaçlarla kullanımı çerçevesinde, ticari nükleer reaktörlerin tesis edilmesi gündeme gelmiş ve bu bağlamda nükleer güce sahip ülkeler nükleer yakıt üretimi ve çevrimi için çeşitli tesisler kurmuşlardır. Nükleer teknoloji yıllar boyunca gelişimini sürdürmüş, özellikle elektrik enerji üretiminde fosil, hidrolik ve yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, yoğun, kesiksiz ve ilk yatırımı fazla olmasına karşın ucuz işletme masrafı ile önem kazanmıştır. Günümüzde dünya elektrik üretiminin % 11'i nükleer kaynaklıdır (Nükleer Enerji Proje Uygulama Dairesi Başkanlığı, 2017).

Nükleer yakıt olarak önceleri metalik uranyum kullanılmasına rağmen, günümüzde yakıtların büyük kısmı uranyum dioksittir (doğal, hafif zenginleştirilmiş). Nükleer güç üretiminin başlangıcından bu yana toryum bazlı yakıtların kullanımı ve yakıt çevrimleri, her ne kadar uranyum ile birlikte düşünülmüş olsa da, bu konuda yapılmış çalışmalar uranyumun yanında çok küçük ölçekte kalmaktadır. Ancak uranyum kaynaklarının yetersiz olmasına karşın büyük ölçüde toryum rezervine sahip olan Hindistan gibi ülkeler, özellikle toryum bazlı yakıtlar ve bunların konvansiyonel reaktörlerde kullanımı konusunda önemli ilerlemeler sağlamışlardır (TAEK, 1997). Nükleer teknolojiye geçiş aşamasında olan ülkemizin uranyum kaynaklarının yetersiz olması (9129 ton), buna karşın Eskişehir-Beylikahır (Beylikova) yöresinde 374000 ton gibi önemli bir toryum rezervine sahip olması toryumun kazanılması ve yakıt olarak hazırlanması çalışmalarına önem kazandırmaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilmesi çok zor olan bu cevherin nadir toprak elementleriyle birlikte değerlendirilmesiyle ekonomik hale gelebileceği düşüncesi, toryumun nadir toprak elementlerinden ayrılması ve yan ürün olarak elde edilmesi proseslerinin geliştirilmesi gereğini ortaya koymaktadır (MTA, 2017).

Enerji üretiminde nükleer enerji oldukça güçlü bir seçenek olarak görülmektedir. Nükleer enerji üretimi için, nükleer yakıt çevrimi proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Nükleer yakıt çevrimi, cevherin maden ocaklarından çıkarılıp bir dizi fizikokimyasal işlemde sonra nükleer reaktörde kullanılması ve reaktör atıklarının sağlığa zararsız halde olmasını sağlayarak depolanmasını ve ayrıca kullanılan yakıtların geri dönüşümünü kapsamaktadır (Tel vd, , 2002).

Nükleer enerji üretimi için, enerji üretim amacıyla tasarlanmış olan reaktöre ve uygun özelliklere sahip yakıtı ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edilen cevherin ön zenginleştirme işlemlerine tabii tutulması gerekmektedir. Ön zenginleştirme işlemi olarak, kırma, eleme, öğütme gibi işlemlerden geçen cevher daha sonra konsantre etme ve kimyasal olarak saflaştırma işlemlerine gereksinim duymaktadır. (TAEK, 1997)

Cevherdeki en önemli sorun cevherin yapısından kaynaklanan çözündürme zorluğudur. Toryumun çözültüye alınması konusunda bu güne kadar süregelen çalışmalarda ton cevher başına yapılan asit sarfiyatları ekonomik olarak değerlendirilemeyecek kadar yüksektir (İpekoğlu, 1983). Bu olumsuzluğu tolere etmek yüksek asit sarfiyatı ile çözültüye alınmış toryum-NTE karışımının oksalik asit ile çöktürülmesi ve bundan elde edilecek konsantrenin bir dizi prodesten geçirilerek nadir toprakların toryumdan ve birbirlerinden ayrılması ile mümkün görülmektedir.

Son yıllarda, özellikle seyreltik sıvı fazda bulunan metallerin seçici olarak adsorbe edilmesine yönelik solvent emdirilmiş reçinelerin(SIR) kullanımı yaygınlaşmıştır. SIR' lar genellikle destek maddesi görevi gören bir reçine ile bunun gözenek yapısı içine emdirilen ayrılacak metale karşı seçici olduğu bilinen organik bir ekstraktantın bir bileşimi olarak hazırlanır. Dolayısıyla SIR' lar, iyon değiştirici reçinelerin seyreltik çözültülerden metalleri seçici olarak tutma ve işlem kolaylığı özellikleri ile solvent ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktantların yüksek dağılım oranları sağlama özelliklerinin bir kombinasyonu olarak ortaya çıkmaktadır. (Kabay, 2010)

Bu alışmada, Enstitümüzde yürütülmekte olan TÜBİTAK projesi çerçevesinde hazırlanan Toryum-Nadir Toprak Oksalatları ara konsantresinin nitrik asitte çözülmesi ile elde edilmiş, toryum, seryum ve lantan içeren zeltilerinden, söz konusu elementlerin ayrılmasına yönelik, Amberlite XAD-2 reçinesine tribtilfosfat (TBP) organik solventi emdirilerek hazırlanmış SIR' da metallerin sorpsiyon davranışları incelenmiştir.



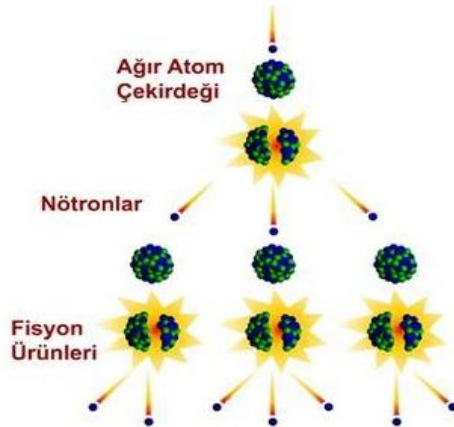
2.GENEL BİLGİLER

2.1 Nükleer Enerji

Ülkeler için enerji üretimi yaşamsal önem taşımaktadır. Enerji; siyasi, ekonomik ve buna benzer birçok alanda diğer ülkeler ile rekabet edebilme konusunda vazgeçilemez bir ihtiyaçtır. Özellikle sanayi devriminden itibaren artan enerji ihtiyacının dünya savaşına sebep olduğu da düşünülürse, enerjinin ülkeler için ne kadar kritik olduğu daha iyi anlaşılacaktır.

Nükleer enerji, atom çekirdeklerinin fisyon veya füzyonu sırasında açığa çıkan enerjidir. Günümüzde kullanılan nükleer reaktörler fisyon reaktörleridir. Reaktör yakıtı için kullanılan fissil maddeler U-235, U-233 ve Pu-239' dur. (TAEK, 1997)

Yakıt kaynağı olarak kullanılan elementin atom çekirdekleri, nötron bombardımanına tutulduklarında parçalanmakta ve kendisinden daha küçük kütleli en az iki çekirdek meydana getirmektedir. Meydana gelen çekirdeklerin toplam kütlesi ile ana çekirdeğin kütlesi arasında fark görülmektedir. Bu ağırlık farkı enerjiye dönüşmektedir. Tüm bu aşamaların sürekli olarak devam ettiği gözletilirse, ortaya çıkan enerjinin büyüklüğünün ne kadar fazla olduğu anlaşılacaktır. (Eral, 2011) Parçalanmakta olan çekirdeğin yeni çekirdekler meydana getirmesi şekil 2.1 de görülmektedir.



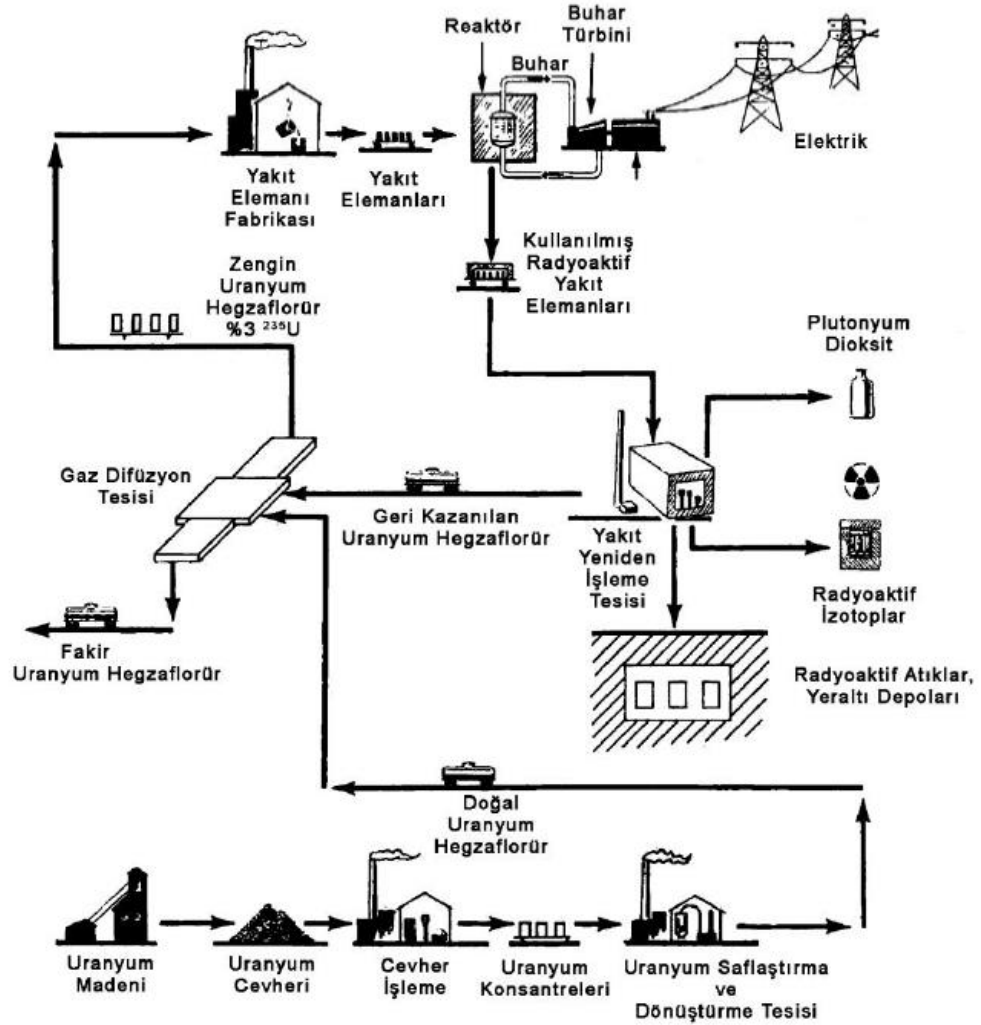
Şekil 2.1 Çekirdek parçalanması (www.nepud.enerji.gov.tr)

2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi

Nükleer enerji üretimi beraberinde nükleer yakıt çevrimini getirmektedir. Nükleer yakıt çevrimi temel olarak yedi aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- Yakıt hammaddesi elde edilmesi
- Saflaştırma ve dönüştürme işlemleri
- Zenginleştirme işlemleri
- Yakıt fabrikasyonu
- Reaktörde ışınlama
- Yeniden işleme
- Radyoaktif atıkların depolanması

Şekil. 2.2’de hafif sulu reaktörlerde nükleer yakıt çevrimi safhaları görülmektedir.



Şekil 2.2 Hafif sulu reaktörde nükleer yakıt çevrimi

Çeşitli madencilik üretim yöntemleri ile çıkarılan cevher, konsantrasyon tesislerinde kırma, öğütme ve eleme gibi işlemlere tabii tutulmaktadır. Belirli tane boyutuna getirilen cevhere liç işlemi uygulanmakta ve çözeltiliye alınan uranyum solvent ekstraksiyonu ve geri ekstraksiyon işlemlerinin ardından amonyak ile ticari “Sarı Pasta” konsantresi olarak çöktürülmektedir. Sarı Pastanın “Nükleer Saflık” niteliği kazanması, rafinasyon tesislerinde TBP (Tri-n Bütül Fosfat) ile ekstraksiyonu, yıkama ve sıcak su ile geri ekstraksiyonu işlemleri sonrası ADU (Amonyum Diüranat) yada AUC (Amonyum uranil karbonat) olarak çöktürülmesiyle mümkün olur. Nükleer saflıkta elde edilen bu konsantre dönüştürme (conversion) tesislerinde metalik uranyuma ve UF_4 dönüştürülür. Metalik uranyum gaz-grafit reaktörlerde kullanılmak üzere hazırlanırken, UF_4 UF_6 'ya dönüştürülerek zenginleştirme tesisine gönderilir.

Zenginleştirilmiş uranyum ise dioksit yakıt olarak hazırlanmak üzere Nükleer Yakıt Fabrikasyon tesislerinde çeşitli işlemlerden geçilmektedir. Doğal uranyum kullanılan Kanada tipi CANDU reaktörleri için uranyum dioksit yakıtlar ADU ve AUC prosesleri ile elde edilen konsantrelerin kalsinasyonu, indirgenmesi ve sinterlenmesi ile elde edilirler. Daha sonra reaktörde ışınlama işlemleri ile enerji üretimi sağlanan yakıtlar, yeniden işleme veya atıkların depolanması aşamasında yer almaktadırlar. Nükleer yakıt çevrimi boyunca atık yönetimi çok önemli bir rol oynamaktadır. Gerek çevreye daha az zarar verilmesi gerekse kullanılan ancak yanmayan yakıtların yeniden kullanılarak yakıt gereksiniminin azaltılması hususunda oldukça avantaj sağlamaktadır. (Lamarsh J. R. , Baratta A. J. , 2011)

2.3 Toryum ve Özellikleri

Toryum 1828 yılında İsveçli kimyacı Baron Jons Jakob Berzellus tarafından ortaya çıkarılmıştır. 1885 yılına kadar Torina veya Torya adını taşıyan bu mineral pek kullanılamamıştır. 1885 yılında Vlyana'h Carl Auer von Weisbach, toryum oksitin ısıtıldığında akkor haline gelerek parlak ışık verdiğini gözlemlemiştir.

Bir çeşit toryum kaynağı olan monazitten toryum üretimi Karolina eyaletlerinde 1893 yılında başlamış olsada Brezilya 1895 yılında daha ön plana geçmiştir. 1911 yılında da Hindistan üretime başlamıştır. Aynı yıllarda Almanya'da Toryum Nitrat Enstitüsü kurulmuştur. Ancak, I. Dünya Savaşı nedeniyle kaynaklar kesilmiş ve enstitünün gelişmesi engellenmiştir.

Nükleer silahların ve santrallerin geliştirilmesinden sonra, 1946 yılında Th^{232} nin U^{233} e dönüşebildiği ve yakıt olarak kullanımının mümkün olduğu bulunmuştur. Bu durumun hemen ardından Brezilya, Güney Afrika ve Kanada gibi ülkeler toryum üretimine başlamışlardır. (Akar,1974)

Şekil 2.3 ve 2.4'te bazı toryum kaynakları görülmektedir. Çizelge 2.1'de toryum elementi özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.3 Monazit



Şekil 2.4 Torit

Çizelge 2.1 Toryum elementi özellikleri

Elementin Adı	Toryum
Sembolü	Th
Atom Numarası	90
Kütle Numarası	232,04
0 °C de maddenin hali	Katı
Erime Noktası °C	1750 ° C
Kaynama Noktası °C	4820 ° C
Yoğunluk (NŞA) (g/cm ³)	11,724

2.3.1 Toryum kaynakları

Toryum, torit ve torianitin esas bileşenidir. Toryum silikat olan torit, görünüm olarak zirkona benzer ve yeşil-siyah görünümde bir mineraldir. Ayrıca oranjit adını taşıyan turuncu-sarı biçimi de mevcuttur. Torit, % 62 toryum, farklı oranlarda uranyum, demir, manganez, bakır, magnezyum, kurşun, kalay, alüminyum, sodyum ve potasyum içeren silikatlardan oluşmaktadır. Başlıca torit yatakları Yeni Zelanda, Kaliforniya ve A.B.D.'nin batısındadır.

En zengin toryum kaynağı torianit olup % 90 toryum oksit, farklı oranlarda uranyum ve nadir toprak elementleri içermektedir. En çok bilinen torianit kaynağı ise Madagaskar'da bulunmaktadır.

Cevherleşme açısından toryum kaynaklarına bakıldığında monazit ve bastnazit olarak adlandırılan cevher türleri görülmektedir. Monazit cevheri en önemli toryum kaynağı olmakla birlikte, seryumlu nadir toprak elementlerinin fosfatları ve toryumdan oluşmaktadır. Monazit cevheri, pegmatit, granit ve gnaysların bileşiminden meydana gelmektedir ve ticari üretim için küçük kaynaklar halindedir. Bu kaynakların başkalaşım geçirmesi ve su ile taşınması sonucunda sahillerde ve nehir kenarlarında plaser yatakları oluşmaktadır. Bu yatakları, monazit, ilmenit, manyetit, grena ve zirkon bulundurmaktadır. Plaser yataklarda monazit içeriği % 46 ya kadar çıkabilir fakat genellikle çok daha düşük orandadır. Bu oran ortalama olarak % 1 civarındadır. Monazit yataklarının ilk zenginleşmesi, hafif bileşenlerin bünyesinden uzaklaşması ile başlamaktadır. Daha sonra yerçekimi, elektromanyetik ve elektrostatik ayrımlarla temiz konsantreler elde edilebilmektedir. Bu konsantrede ortalama olarak % 5-8 toryum bulunmaktadır.

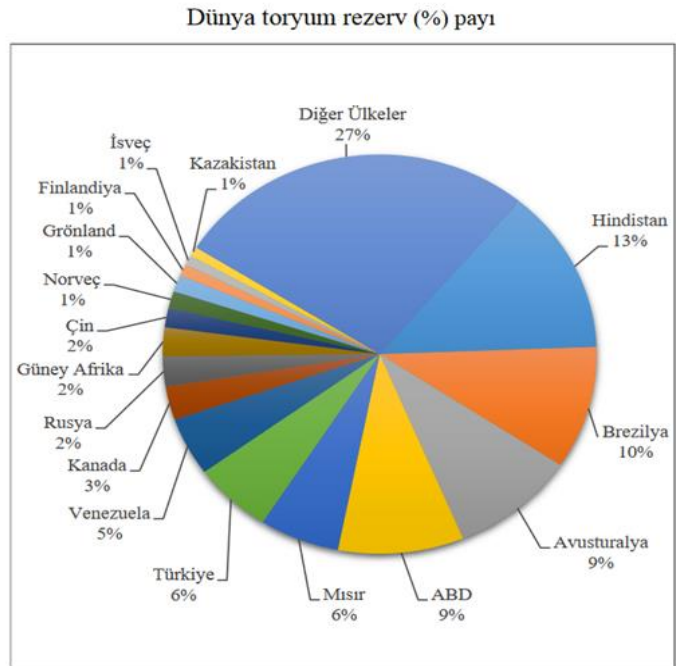
Monazit kumları altı büyük bölgede toplanmaktadır; Brezilya, Hindistan-Seylan, Endonezya, Avustralya, Birleşik Devletler ve Güney Afrika. En zengin monazit kumları ise % 9,9 toryum konsantrasyonu ile Hindistan'da bulunmaktadır. Hindistan'ı % 6,8 toryum içeriği ile Brezilya, % 3,4 toryum içeriği ile A.B.D. takip etmektedir. Şekil 2.5'te ülke bazında monazit kumlarının konsantre edildikten sonra mineralojik içeriği görülmektedir. (Akar, 1974)

Bileşen	Brezilya	Hindistan ve Seylan	A.B.D.	Malaya ve Avustralya
ThO ₂	1.1-10.0	7.9-10.8	1.2- 7.0	3.4- 8.4
Ce ₂ O ₃	31.2-32.5	26.7-31.9	31.4-37.3	25.5 - 33.7
P ₂ O ₅	25.5-29.3	24.6-27.7	18.4-29.3	23.7-27.9
SiO ₂	0-10.1	0.9- 2.5	0.3- 6.4	0.9- 2.2
ZrO ₂	0- 5.7		0- 3.2	
TiO ₂	0- 2.6		0- 4.7	
FejOj	0- 4.2	0.8- 1.5	0- 7.8	0.4- 2.8
Al ₂ O ₃	0- 0.8	0.1- 0.7	0- 2.5	0.03 - 0.8
(U, Dİ ^p ,	26.0-36.0	28.5 - 33.5	0-31.6	30;3-35.5
CaO	0- 1.1	0.1- 0.8	0- 1.2	0.2- 0.9
H ₂ O	0- 0.9	0.2- 2.2	0- 0.2	0.5- 1.3
Diğerleri	OH 1.2	0- 2.7	0- 7.7	

Şekil 2.5 Ülke bazında monazit kumlarının konsantre içeriği

Toryum, bastnazit cevherinde büyük oranda nadir toprak elementlerinin yan ürünü olarak bulunmaktadır. Nadir toprak oksitleri (NT₂O₃) bastnazit cevherinin % 75'ini oluşturmaktadır. Ülkemizde Eskişehir-Beylikova yöresinde bulunan, yaklaşık % 0,21 tenörlü 380000 ton ThO₂ ve yaklaşık % 2,78 tenörlü 4,5 milyon ton nadir toprak elementleri içeren bastnazit cevheri bulunmaktadır. Şekil 2.6'da ülkemizin, toryum cevheri açısından diğer ülkeler arasındaki konumu verilmiştir. (Sevinç, 2014)

Ülkeler	Ton
Hindistan	846.000
Brezilya	632.000
Avusturalya	595.000
ABD	595.000
Mısır	380.000
Türkiye	374.000
Venezuela	300.000
Kanada	172.000
Rusya	155.000
Güney Afrika	148.000
Çin	100.000
Norveç	87.000
Grönland	86.000
Finlandiya	60.000
İsveç	50.000
Kazakistan	50.000
Diğer Ülkeler	1.725.000
Toplam	6.355.000



Şekil 2.6 Ülkeler bazında toryum cevheri dağılımı (MTA, 2018)

2.3.2 Toryum kullanım alanları

Yıllardan beri toryumun tek başına birincil enerji kaynağı olarak kullanılması konusunda araştırmalar yapılmış, ancak bu araştırmalar, gerek yaklaşık olarak 200-250 yıl nükleer santrallere yetecek kadar uranyum rezervinin mevcut olması, gerekse ArGe maliyetlerinin yüksek oluşu nedeni ile geri planda kalmıştır. Fakat yine de toryum içeren kaliteli metal ve malzeme üretimine yönelik araştırma ve çalışmalar daha çok önemsenmiştir.

Toryum dioksit olarak toryum, 3300 °C gibi yüksek sıcaklıklara dayanıma sahiptir. Bu özelliklere sahip bir bileşik;

- Havacılık ve uzay araştırmalarında,
- Lamba fitili/gömlekleri, fener ve benzeri aydınlatma araçlarında,
- Pota ve seramik parça retiminde,
- Yüksek kaliteli mercek retiminde,
- Petrol damıtmada,
- Sülfürik asit retiminde,
- Amonyagın nitrik asite dönüştürülmesinde katalizör,

Toryum metal olarak;

- Tungsten lamba filamentleri kaplamasında,
- Elektronik cihazlarda ve tvlerde,

Th-Mg alaşımı olarak;

- % 2-3 toryum içerikli hafif Th-Mg alaşımlarının yüksek sıcaklıklara dayanımı ve çatlamaya karşı direnci yüksektir. Bu özelliği ile hava taşıtlarının retiminde,

Toryum nitrat olarak;

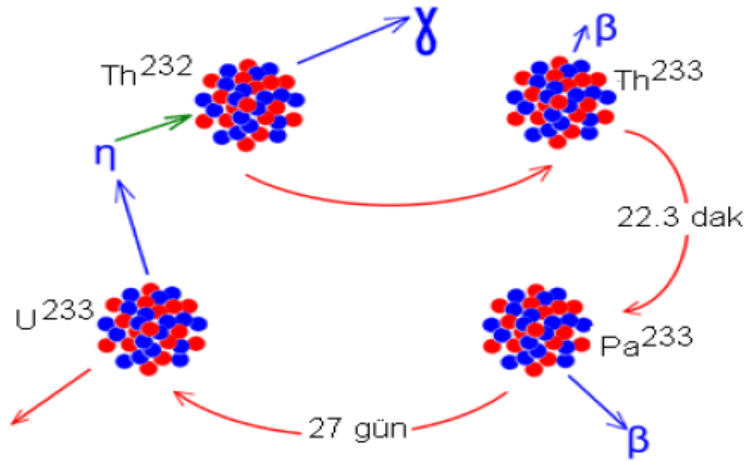
- Toryum ergime sıcaklığının yüksek olması ve bu sıcaklıklarda dengeli bir ark oluşturması nedeniyle gaz altında tungsten ark kaynaklarında,

- Magnetron katot tüpleri ve hareketli dalga tüpleri (TWT) üretiminde kullanılmaktadır. Bu tüplerin mikro dalga frekansında elektron yayma özelliği sayesinde hava trafik kontrolü, gözlem, hava tahmin radar sistemlerinde, silah sistemlerinde ve mikro dalga fırınlarında kullanılmaktadır. (Yıldız, 2016)

Nükleer yakıt olarak toryum kullanımı

Yapılan araştırmalar toryumun kendiliğinden bölünebilir bir element olmadığını göstermiştir. Bu durum toryumun nükleer reaktörlerde yakıt olarak tek başına kullanımının mümkün olmadığını ortaya koymaktadır. Günümüzde, Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, Romanya, Arjantin, İngiltere ve A.B.D’de toryumun yakıt olarak kullanımına yönelik Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir. Bu ülkelerde pilot boyutta tesis bulunmakta ve bu tesislerde çeşitli denemeler yapılmaktadır. (Yıldız,2016)

Toryumun doğada bulunabilen tek izotopu Th^{232} olup, yarılanma ömrü çok uzun olduğundan çok yavaş bozunmaktadır. Toryumun yakıt olarak kullanılması bu nedenle diğer yakıt kaynaklarına göre daha zordur. Th^{232} izotopu düşük enerjili nötronları absorbe ederek önce kararlılığı daha düşük olan Th^{233} ’e dönüşmektedir. Daha sonra bir beta ışıması yaparak Pa^{233} ’e dönüşmektedir. Pa^{233} ’e bir beta ve bir gama ışıması yaparak U^{233} ’e dönüşmektedir. Bu sayede, Th^{232} , U^{235} veya Pu^{239} gibi fisil çekirdeklerle birlikte kullanımı mümkün olmaktadır. Şekil 2.7’de Th^{232} ’nin fisil çekirdek olan U^{233} ’e dönüşüm süreci görülmektedir. (Vertes A. , Kiss I. , 1978)



Şekil 2.7 Th^{232} ’nin fisil çekirdek olan U^{233} ’e dönüşüm süreci (Yıldız, 2016)

2.4 Seryum ve Özellikleri

Seryum, nadir toprak elementleri içerisinde en çok bulunan elementtir. Genellikle diğer nadir toprak elementleri ile karışık olarak bulunmaktadır. Pek çok mineral içerisinde yer alabildiği, özellikle monazit ve bastnazit cevherleri içerisinde bulunduğu bilinmektedir. Çok kolay şekilde oksitlenebilmektedir, ayrıca suyu yavaş yavaş ayrıştırabilmekte ve seyreltik asitler ile çözülebilmektedir. (Sert, 2005) Çizelge 2.2’de seryumun fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2 Seryumun fiziksel özellikleri

Özellikleri	Değerleri
Atom numarası	58
Atom ağırlığı	140,11
Erime noktası °C	798
Kaynama noktası °C	3257
Yoğunluk (g/cm ³ , 300K)	6,77
Atomik yarıçap Å	2,70
Elektronik konfigürasyon, temel düzey	5d ¹ 6s ²

2.4.1 Seryumun kullanım alanları

Seryum birçok alanda kullanılabilir. Sahip olduğu farklı fiziksel ve kimyasal özellikler, ona birçok alanda yer edinebilmesi konusunda oldukça avantaj sağlamaktadır. Bazı kullanım alanları kısaca şu şekilde sıralanabilmektedir; (Sert, 2005)

- Metalurji
- Seramik
- Cam
- Petrokimya
- Nükleer
- Elektrik-elektronik
- Cyrogenik soğutma
- Tekstil

2.5 Adsorpsiyon

Elementlerin ayrıştırılma ve zenginleştirilme işlemlerinde solvent ekstraksiyonu (SX), elektrolitik zenginleştirme, beraber çöktürme, buharlaştırma, flotasyon ve adsorpsiyon teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tümünde amaç, element veya elementleri zenginleştirme ve özellikleri bilinen bir ortamda tutmaktır. (Temoçin, 2000)

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında C. W. Scheele tarafından gazlar için, 1785 yılında ise Lowitz tarafından sıvılar için gözlenmiştir. Günümüzde ise adsorpsiyonun kullanım alanı oldukça geniştir. Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-katı arayüzeylerde gerçekleşebilmektedir. Bir maddenin, fazları oluşturan maddelerden birinin yüzeyinde toplanmasına adsorpsiyon, yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, maddeyi tutan yüzeye ise adsorbent adı verilmektedir. Genel olarak maddenin bir ortamda tutulması sorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. (Robens, 1994)

2.5.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak birçok faktöre bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu faktörlerin değişimi, adsorpsiyon etkisinin yanında dolaylı olarak dahi olsa, sonrasındaki tüm kimyasal işlemlerin sonuçlarını etkilemektedir. Kısaca adsorpsiyona etki eden faktörler sıralamak istenirse;

- pH
- Süre
- Sıcaklık
- Adsorplanan madde doğası
- Adsorbanın doğası
- Konsantrasyon
- Adsorbanın yüzey alanı ve por genişliğine bağlıdır.

pH

pH değerini etkileyen faktör, hidrojen ve hidroksil iyon derişimidir. Bu durum beraberinde çeşitli sorunları da getirebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının kolay adsorplanabilir olması, diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. İyonlaşma derecesinin önemli rol oynadığı düşünülürse, pH değerindeki değişiklik oldukça farklı sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır. (Temoçin, 2000)

Süre

Adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleşmesi için belirli bir süre gerekmektedir. Bu sürenin çeşitli şekillerde değişimi olumlu veya olumsuz olarak adsorpsiyon sonuçlarını etkileyecektir.

Sıcaklık

Adsorpsiyon olaylarının genel olarak ekzotermik olarak gerçekleştiği düşünülürse, sıcaklığın artması durumunda olumsuz sonuçlar alınacağı ön görülebilmektedir. Bu işlemdeki entalpi değerinin değişmesi, gerçekleşen tepkimenin endotermik veya ekzotermik olmasına ya da kristallenme reaksiyonlarına bağlı olarak olmaktadır.

Adsorpsiyon hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi hesaplamaları ile incelenebilmektedir. Aktivasyon enerjisi, E_a ile gösterilmektedir. Ayrıca; standart entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°), entropi değişimi (ΔS°);

$$\log(k_1/k_2) = (-\Delta H^\circ/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

bağıntıları ile bulunur.

Adsorplanan madde doğası

Çözelti içerisinde bir maddenin adsorplanmasında, çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama derecesini etkilediği bilinmektedir. Bu bağlamda çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ile çözünürlüğü arasında ters orantı mevcuttur. Çözünürlük-sorpsiyon ilişkisinde, öncelikle çözünen madde ile çözücü madde arasındaki bağlar kırılmak zorundadır. Bu bağların kuvveti arttıkça, adsorpsiyon verimi düşmektedir.

Adsorbanın doğası

Adsorban maddenin özellikleri de tıpkı adsorplanan maddenin özellikleri kadar önemlidir. Adsorban maddenin hidrofilik veya hidrofobik olması, biçimsel ve kimyasal özellikleri olumlu veya olumsuz şekilde etki edebilmektedir. Ayrıca, her adsorban maddenin her koşulda kullanılabilirliğinin olmadığı da göz önüne alınarak seçim yapılmalıdır. (Bağ,1998)

Konsantrasyon

Adsorplanan maddenin konsantrasyonu adsorpsiyon verimini oldukça etkilemektedir. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için adsorban madde ile adsorpsiyon maddesinin buluşması gerekmektedir. Bu ihtimal ne kadar artarsa verim de aynı oranda artacaktır. Bu ihtimali artırmanın en temel yolu konsantrasyon değerinin artmasıdır. (Eral, 2012)

Adsorbanın Yüzey Alanı ve Por Genişliği

Adsorpsiyon materyali olarak kullanılan maddelerin en büyük özelliği gözenekli bir yapıda olmalarıdır. Katı maddelerin içerisindeki boşluk, çatlak, oyuk ve kanal gibi yapılara gözenek adı verilmektedir. Bu gözenekler ebatlarına göre mikro, mezo ve makro olarak sınıflandırılmaktadırlar. Genişliği 2 nm den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm ve üzerinde olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir. Gözeneklilik arttıkça yüzey alanı da artacaktır. Bu durum tutma kapasitesini artıracığı için adsorpsiyon verimliliğini de artıracaktır. (Bağ,1998)

2.5.2 Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yapılan Van der Waals bağlarının zayıf olması nedeniyle kararlı bir yapıda değildirler. Fiziksel adsorpsiyonda seçicilik düşüktür, katının tamamı sorpsiyonda rol oynar. Gerçekleşme ısı düşük olduğu için genellikle çoğu gaz için sıvılaştırma ısı düzeyindedir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekülün kalınlığı seviyesindedir.

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan arasında elektron alışverişi gerçekleşiyorsa, bir başka deyişle aralarında kimyasal bir bağ oluşuyor ise kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak, sıcaklık artışı ile artmakta, adsorplanmış tabaka genellikle monomoleküler kalınlıktadır. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyonun aksine katının sadece aktif kısmı adsorpsiyonda rol oynamaktadır. Çizelge 2.3'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun belirlenmesine yönelik incelenen parametreler verilmiştir. (Bağ,1998)

Çizelge 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Bağ,1998)

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ Kuvveti	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir.	Hızlı ve diffüzyonla denetimli
Entalpi Etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde

2.5.3 Adsorpsiyon izotermi

Her kimyasal reaksiyonda olduğu gibi adsorpsiyonda da denge olayı mevcuttur. İçerisinde çözülmüş iyonlar içeren sıvı ile adsorban madde arasında bir denge kurulmak zorundadır. Bu denge sağlanırken sıvı içerisindeki iyonlar adsorban madde içerisine geçiş yapar. Adsorpsiyon dengesinin kurulmasının ardından, çözelti içerisindeki iyon derişiminde değişme olmamaktadır. Sabit sıcaklıkta, bir adsorban madde yardımıyla tutulan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Bu izotermelere, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermelerini örnek vermek mümkündür. (Bağ, 1998)

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, 1918 yılında kimyasal adsorpsiyonlar için Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından türetilmiştir. Her ne kadar kimyasal adsorpsiyonlar için geliştirilmiş olsa da tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon içinde geçerli olduğu görülmüştür.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon sırasında gaz moleküllerinin katı ile elastik şekilde çarpışmadığı ve dolayısı ile tekrar gaz haline dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir. Langmuir izotermi şu denklem ile ifade edilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q \cdot b} + \frac{C_e}{q}$$

şeklinde yazılabilir.

q_e ; Adsorbanın birim kütlesi başına adsorpladığı madde miktarı ($\mu\text{mol/g}$)

q ; Doygunluk kapasitesini ($\mu\text{mol/g}$)

C_e ; Çözeltideki madde derişimi ($\mu\text{mol/L}$)

b ; Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini ($\text{L}/\mu\text{mol}$) ifade eder.

C_e değerine karşılık (C_e / q) değerleri şeklinde bir grafik çizilir. Bu grafiğin eğimi ve doğru kesim noktası $1/q$ ve $1/b \cdot q$ değerlerini vermektedir. Yani başka bir deyişle, b ve q değerlerini grafiğin eğimi ve doğrunun kesim noktaları sayesinde bulmak mümkündür. (Bağ, 1998)

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyonu deneysel olarak ifade etmek amacıyla geliştirilmiştir. Freundlich, bir adsorbanın sahip olduğu yüzeylerin homojen olmadığını düşünmüş ve bunu açıklamaya yönelik çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, 1906 yılında ilk olarak temiz ve heterojen yüzeyler için izoterm türetilmiştir. Bu izoterm;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{şeklindedir.}$$

q_e ; Birim kütle tarafından adsorplanan madde miktarı (mol/g)

C_e ; Çözeltideki metal derişimi (mol/L)

K_F ; Freundlich adsorpsiyon sabiti

n ; Freundlich izoterm sabitini ifade etmektedir.

Aynı eşitliği doğru denklemi olarak ifade etmek gerekirse;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{şeklinde ifade edilebilmektedir.}$$

Bu doğru denklemi ile çizilecek grafikte elde edilecek olan doğrunun eğimi ve doğru kesim noktasından gidilirse k ve $1/n$ değerleri elde edilmiş olur. K değeri adsorbanın adsorplanan madde türüne karşı mevcut olan ilgisi hakkında fikir sahibi olunmasını sağlarken $1/n$ değeri ise adsorpsiyon kuvvetleri ve buna ek olarak adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleşmiş olduğu aktif bölgelerin dağılımı hakkında bilgi vermektedir. $1/n$ değeri arttıkça yüzeydeki sorpsiyonun kuvvetli olduğu yorumu yapılabilmektedir. (Sarıkaya, 1997)

Dubinin-Radushkevich izotermi

1947 yılında Dubinin ve Radushkevich isimli iki bilim insanı tarafından bir teori öne sürülmüştür. Bu teori ile adsorban maddelerin dolan mikroporlarının adsorpsiyon üzerindeki rolü açıklanmaya çalışılmıştır. Teorinin asıl çıkış noktası, Eucken ve Polanyi tarafından öne sürülmüş olan adsorpsiyon potansiyel teorisidir. Bu teoriye göre, adsorpsiyon potansiyeli negatif yönlü bir iş olarak yani $A = (-)\Delta G$ olarak kabul edilmektedir. Bu durum, beraberinde adsorpsiyon ile termodinamik arasında bir ilişki kurmayı beraberinde getirmiştir. Özetlemek gerekirse, ileri sürülen teoriye göre, adsorbe olan katman çok katmanlıdır, bu nedenle Langmuir İzotermi'nde olduğu gibi iki boyutlu olarak ele alınmamaktadır. Yine aynı şekilde, yüzey heterojendir ve sorpsiyon potansiyeli sabit olarak kabul edilmez. Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliği şu şekildedir;

$$X = X_m \exp(-K\epsilon^2)$$

Eşitliği düzenlemek gerekirse;

$$\ln X = \ln X_m - K\epsilon^2 \text{ şekline dönüşmektedir. Bu eşitlikte;}$$

X; Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mol/g)

X_m ; Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

K; Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol² / kj²)

ϵ ; Polanyi potansiyeli, $\epsilon = R T \ln(1 + \frac{1}{C})$

C; Maddenin çözeltideki denge derişimi (mmol/L)

R; Gaz sabiti (8,314 J/Mol K)

T; Sıcaklık (K) ifade eder.

Ayrıca, ortalama sorpsiyon enerjisi E, bir mol maddenin çözeltiden katı yüzey üzerinde tutulduğunda serbest enerji miktarındaki değişimdir. Ortalama sorpsiyon enerjisi,

$$E = \sqrt{-2K} \text{ şeklinde hesaplanmaktadır.}$$

E değeri, adsorpsiyon boyunca adsorpsiyonun hangi şekilde olduğu hakkında bilgi sağlamaktadır. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol aralığında ise iyon değiştirme, $E < 8$ kJ/mol ise adsorpsiyon, $E > 16$ kJ/mol ise adsorpsiyonda partikül difüzyonu etkindir. (Kirk-Othmer, 1997)

2.5.4 Adsorbanların genel özellikleri

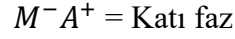
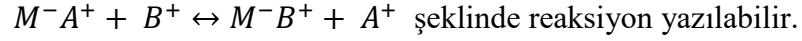
Adsorbanlar, çeşitli derişimlerde iyon içeren çözeltilerden iyonların tutulması amacıyla kullanılan, şekilsiz, granüler veya farklı geometrik şekillerde bulunabilen parçacıklardır.

İdeal adsorbanların sahip olması istenen özellikler şu şekildedir;

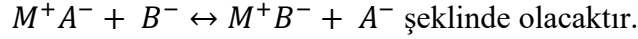
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi; Katı yüzeyin tutabileceği madde miktarıdır.
- Geniş yüzey alanı; Adsorpsiyon işleminde adsorbanların yüzey alanının geniş olması istenir. Bu sayede temas yüzeyi artacak, dolayısı ile daha efektif bir proses gerçekleşecektir.
- Gözenek yapısının uygunluğu; Adsorbanların gözenekleri tutulmak istenen moleküllere uygun olmalıdır. Uygun gözenek ebatının olmaması durumunda moleküller adsorban gözeneklerine nüfus edemeyecek ve doğal olarak adsorpsiyon olumsuz etkilenecektir.
- Rejenerasyon kolaylığı; Kullanılan adsorbanların içerisindeki moleküllerin kolaylıkla geri alınabilmesi oldukça önemlidir. Aksi durumda yapılan işlemler önemsizleşecektir.
- Mekanik dayanım; Adsorbanın dış etkenlere karşı dayanıklı olması ve mümkün oldukça fazla sayıda kullanıma uygun olması istenen bir özelliktir. (Sert, 2005)

2.6 İyon Değişimi

İyon derişimi, iyonların katı ve sıvı faz arasında yer değiştirdiği bir reaksiyondur. Ancak en büyük özelliği geri dönüşümlü olması bir reaksiyon olmasıdır. İyon değiştiriciler buldukları ortamda çözünmemelidir. Eğer iyon değiştirici M^-A^+ , A^+ katyonunu değiştirici olarak taşıyor ve çözelti fazı B^+ katyonunu içeriyorsa;



Yine benzer şekilde anyonlar anyonlarla yer değiştirebilir. Bu durumda oluşan reaksiyonlarda anyonlar tutularak bir anyon değişimi meydana gelmektedir. Bu durumda ise;



İdeal bir iyon değiştiricinin şu özellikleri taşıması istenmektedir;

- Hidrofilik yapının düzenli ve tekrarlı bir yapıda olması,
- Kontrol edilebilir ve verimli bir iyon değişimi kapasitesi,
- Hızlı değişim oranı,
- Kimyasal kararlılık,
- Bütün etkilere dayanıklı bir yapıda olması,
- Tutarlı bir taneboyu dağılımına sahip olması istenmektedir. (Rodrigues, 1986)

2.6.1 İyon değiştirici turleri

İyon değiştirici olarak kullanılan maddeler yapılarına göre gruplandırılmak istenirse, anorganik ve organik (polimerik reçineler) olmak üzere iki farklı grupta toplanabilmektedir.

Anorganik iyon değiştiriciler

Zeolitler

Zeolitler, periyodik tablonun bir ve ikinci grup metallerinin alümina silikat içeren bileşikleridir. Katyon değiştirici olarak kullanılırlar. Suyun sertliğinin giderimi gibi alanlarda kullanılırlar.

Zirkonyum fosfatlar

$ZrO(H_2PO_4)_x \cdot nH_2O$ genel formülü ile yazılıyor olsalar da, tam olarak yapıları hakkında kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Katyon değiştirici olarak kullanılmaktadırlar.

12-Heteropoliasitler

$H_3XY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ genel formülü ile yazılmaktadırlar. Alkali iyonların küçük iyonlar arasından seçici olarak ayırımını mümkün kılmaktadırlar.

Organik iyon değiştiriciler

Polimer yapıda bulunurlar, sabit fonksiyonel gruplar taşırlar. Bu gruplara bağlı olarak farklı türde reçine yapıları bulunmaktadır.

Katyon değiştirici değineler

Negatif yüklü sabit grup taşırlar, $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$ gibi grupların oluşturduğu bu reçineler için eğer $-COO^-$ grubu taşıyorsa zayıf asidik, $-SO_3^-$ grubu taşıyor ise kuvvetli asidik oldukları söylenebilmektedir.

Anyon değiştirici reçineler

Anyon değiştirici reçineler NH_3^+ , $= \text{NH}_2^+$, $= \text{NH}^+$ gibi gruplar iğerirler. Kuarter amonyum grubu iğerenler kuvvetli bazik, primer veya tersiyer amin iğerenler zayıf bazik anyon değiştiriciler olarak isimlendirilirler.

Amfoterik reçineler

Amfoterik reçineler sabit grup olarak her iki pozitif ve negatif grubu iğerebilen reğinelerdir.

şelatlanmış reçineler

Sabit grupların metal iyonları ile şelat halkası oluşturmuş olduğu reğinelerdir. İmidoasetik asit, tiol ve poliamid grupları en çok kullanılanlarıdır.

Çözücü emdirilmiş reçineler

Çözücü emdirilmiş reçineler, diğer klasik katı ve sıvı ekstraksiyon tekniklerine alternatif olarak tanımlanabilmektedir. Bu yöntem, diğer klasik yöntemlerin iyi yönlerinin birçoğunu kapsamaktadır. Bu özellikler;

- Reçine fazında kimyasalların yüksek mobiliteye sahip olması
- Yüksek kütle transfer oranına sahip olması
- Yüksek seçimliliğe sahip olmak
- Düşük miktarda kimyasal ihtiyacı
- Faz ayrımının kolay olması
- Kimyasal ve fiziksel stabilitenin yüksek olması gibi özellikleri sıralamak mümkündür.

Çözücü emdirilmiş reçinelerden ayrıca beklenen bazı özellikler vardır. Bu özellikler reçinelerin kullanılacağı prosesler için oldukça önemlidir. Reçinelerin porlarının homojene yakın hatta tercihen homojen bir dağılım göstermesi, çözücü emdirilmiş reçinelerin çözücü ve reçinenin bağımsız özelliklerini engellememesi, su veya çeşitli sıvılar içerisinde çözünürlük göstermemesi veya içerisindeki çözücüyü ortama serbest şekilde bırakmaması oldukça önemli ve aranan özelliklerdendir. (Fitzpatrick, 1997)

2.6.2 XAD Reçineleri

XAD reçinelerinin özellikleri

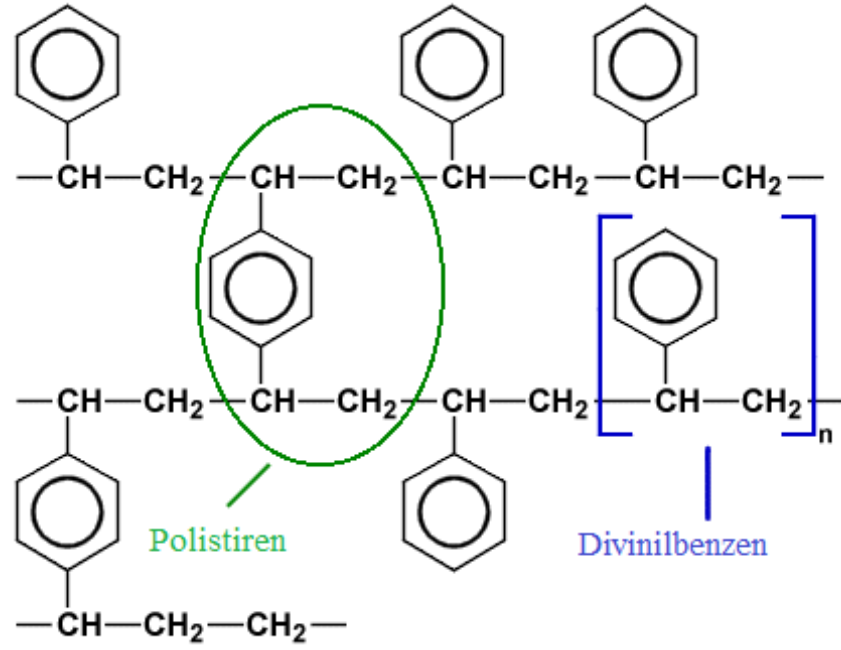
XAD reçineler ekstraksiyon işleminde katı faz olarak kullanılmaktadırlar. XAD reçineler, makropor içeren polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) ve poliakrilik asit esteri (PAA-E) şeklinde iki ana grup altında incelenebilmektedir. Çizelge 2.4'te reçine gruplarına ait örnekler ve özellikleri verilmiştir. (Ahmad, 2014)

Çizelge 2.4 XAD reçinelerine ait özellikler

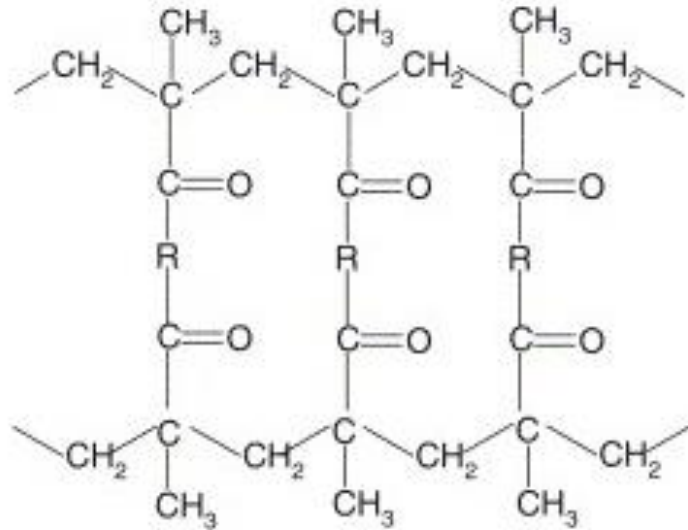
Amberlüt XAD Reçineleri	Por Çapı (Å)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Tane Boyutu (Mesh)
PS-DVB			
XAD-1	200	100	20-60
XAD-2	90	300	20-60
XAD-4	100	750	20-60
XAD-16	200	800	20-60
XAD-1180	400	500	20-60
XAD-2000	45	600	20-60
XAD-2010	280	660	20-60
PAA-E			
XAD-7	450	500	20-60
XAD-8	250	140	40-60
XAD-9	370	70	20-60
XAD-11	350	70	20-60

Ps-DVB reçineler hidrofobik ve polar olmayan bir yüzeye sahiptirler. Bu durum yapılarına çok düşük miktarda su almalarını ve doğal olarak daha fazla iyon tutma kapasitesini beraberinde getirmektedir. (Ahmad, 2014)

Şekil 2.8'de ps-dvb amberlit reçinelerin, şekil 2.9'da poliakrilikester reçinelerin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.8 Polistiren divinilbenzen reçine yapısı



Şekil 2.9 Poliakrilikester reçine yapısı

Amberlit XAD reçine kullanım yöntemleri

XAD reçineleri, metal iyonlarının giderimi, konsantre edilmesi gibi farklı amaçlar için kullanılabilir. Her ne kadar farklı amaçlar olsa da uygulanabilecek yöntemlerde farklılık görülmemektedir. Temel olarak üç farklı yöntem uygulanabilir. Bu yöntemler;

- İmmobilizasyon; Amberlit XAD reçineleri çeşitli organik kompleks oluşturucularla kimyasal bağ oluşturarak çeşitli proseslerde kullanılabilir hale gelmektedirler. Bu işlem sayesinde bünyelerinde metal iyonlarını tutabilmektedirler.
- Doyurma; Amberlit XAD reçineleri organik kompleks oluşturucularla doyurulurlar. Bu işlem sırasında reçineler kolonlara doldurulurlar ve ilgili kompleks oluşturucuyu içeren çözeltinin kolondan geçirilmesi ile doyurma işlemine başlanmış olur. Bu işlemin ardından çözelti içerisine eklenmiş olan çözücü ortamdan buharlaştırılarak doyurma işlemi tamamlanmaktadır.
- Adsorpsiyon; Genel olarak en çok kullanılan yöntemdir. Reçineler adsorplama yapabilmeleri için uygun hale getirilirler. Daha sonra adsorpsiyon işlemleri uygulanır ve reçinenin bünyesinde metal iyonu konsantrasyonu depolanır. Bu aşamadan sonra belirlenen sıyırma çözeltisi ile reçinelerde tutulan metal iyonları geri kazanılır ve böylece ayırım işlemi tamamlanmış olur. (Bozan, 2015)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Materyaller

3.1.1 Kullanılan kimyasallar

- Tri Bütil Fosfat (TBP) (Merck), $d=0,98 \text{ g/cm}^3$, $M=266,32 \text{ g/mol}$
- Sigma-Aldrich Amberlite XAD-2 reçine
- Toryum nitrat penta hidrat (Merck) $M=570,13 \text{ g/mol}$
- Seryum(III) nitrat hekza hidrat (Merck) $M=548,23 \text{ g/mol}$
- Amonyum seryum (IV) Nitrat (Merck) $M=434,23 \text{ g/mol}$
- Lantan nitrat hekza hidrat (Merck) $M=433,01 \text{ g/mol}$
- Nitrik asit (Merck), %65, $d=1,39 \text{ g/cm}^3$, $M=63 \text{ g/mol}$

3.1.2 Kullanılan cihazlar

- Ultra saf su 18.2 $M\Omega \cdot \text{cm}$ TOC 1-5 ppb (Millipore su arıtma sistemi)
- Sartorius CPS 224 analitik terazi
- Metroohm 654 pH metre
- Nüve vakum etüvü
- GFL 1086 termostatlı çalkalayıcı
- Perkin Elmer optima 2000 DV ICP-OES
- Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR perkin elmer spectrum 100)
- Yüzey alanı ve porozite tayin cihazı (Micromeritics ASAP 2020)
- Etüv
- Isıtıcı

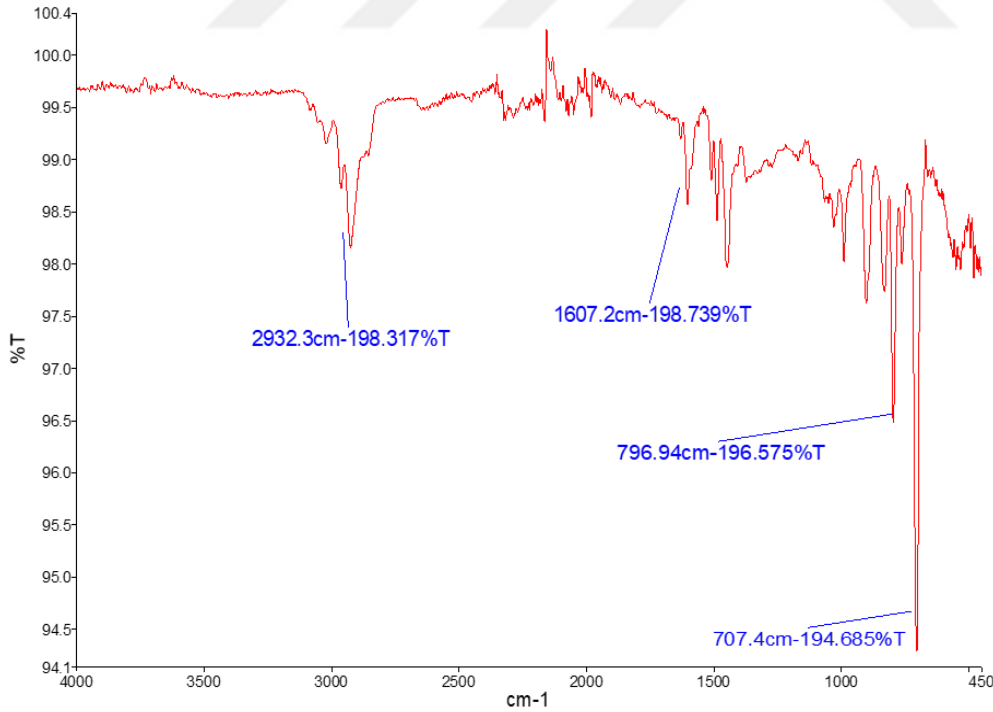
3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

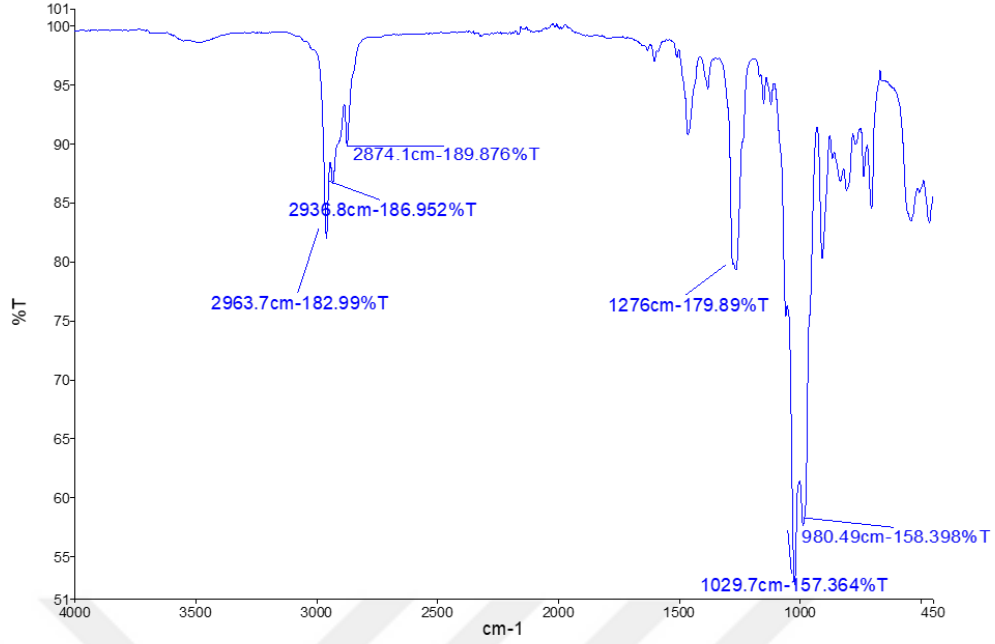
Fransız matematikçi olan Sean Fourier tarafından geliştirilmiş olan bu yöntem, temelinde bir dalga boyunun tanımlanması için sinüs ve cosinüs içeren çeşitli ifadelerin toplanmasından meydana gelmektedir. Bu işleme Fourier Dönüşümü adı verilmektedir.

Fourier transform spektroskopisi 1950'li yıllarda uzak yıldızlarla alakalı çalışmalar yapan astronomlar tarafından geliştirilmiştir. Uzak yıldızlardan alınan zayıf sinyallerin çeşitli çevresel gürültü sinyallerinden ayrılarak tanımlama işlemleri yapılmıştır. Bu sinyallerin birbirinden ayırımında da Fourier Dönüşümü kullanılmıştır. (Skog, 1981)

Şekil 3.1'de kuru XAD-2 reçinesinin FT-IR analiz sonuçları, şekil 3.2'de TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesinin FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.1 Kuru XAD-2 reçinesinin FT-IR analizi



Şekil 3.2 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesinin FT-IR analizi

3.2.2 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı, temel olarak mıknatıs veya manyetik alan kullanılarak elde edilen indüksiyon akımı ile çalışmaktadır. Bu manyetik alan, ICP cihazında bulunan su soğutmalı radyo frekans jeneratörü ile çalışan ve belirli frekanslarda güç oluşturabilen indüksiyon bobini ile oluşturulmaktadır.

ICP cihazına gönderilen argon gazı, öncelikli olarak Tesla bobininden çıkan kıvılcımlarla iyon ve elektrona dönüşmektedir. İndüksiyon bobininin meydana getirdiği manyetik alan içerisinde hız kazanan elektronlar argon atomları ile çarpışarak Ar^+ ve e^- ler meydana getirirler. Bu aşamada meydana gelen Ar^+ lar daha fazla e^- oluşumunda rol alırlar. Bu aşamanın zincirleme şekilde tekrarlanması ile ortaya çıkan plazma, manyetik alandan enerji adsorplayarak 6000 K ile 10000 K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır.

Bu noktadan itibaren, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıkta plazma içerisine püskürtülmesi sayesinde gaz fazına geçmesi ve atomlaşan elementlerin plazma içerisinde uyarılmış hale gelmesinin ardından yaydıkları ışının uygun bir dedektörle ölçülerek çözelti içerisindeki miktarlarının ölçülmesi sağlanmaktadır.

ICP-OES cihazlarında örnekler $\mu\text{g/ml}$ seviyesindeki derişimlerde ölçülebilmekle birlikte, çok sayıda elementin aynı anda tayini yapılabilmektedir. Tüm bu ölçümler sırasında analizi istenen numuneye bağlı olarak, çözünümü sağlamak adına asit kullanımı hatta bazı durumlarda filtrasyon işlemine ihtiyaç duyulabilmektedir. Bu durum, örnek çözeltinin cihazda püskürtülerek kullanılması ve doğal olarak çözelti içerisinde hiçbir katı maddenin bulunmamasının gerekliliğinden ileri gelmektedir. (Kaçar ve İnal, 2008)

Şekil 3.3'te ICP-OES cihazı görülmektedir.



Şekil 3.3 ICP-OES cihazı (www.arge.erdogan.edu.tr)

3.3 XAD-2 Reçinelerinin Hazırlanması

3.3.1 XAD-2 reçinelerinin yıkanması

Deneylerde kullanılmak amacıyla ticari olarak satılmakta olan XAD-2 reçine tedarik edilmiştir. Tedarik edilen reçinelerin doğrudan kullanımı mümkün değildir. Reçinelerin kullanılabilir olması için 500 ml 2 M nitrik asit (HNO_3), 500 ml 2 M sodyum hidroksit (NaOH) ve 500 ml aseton kullanılmıştır.

Reçineler, 500 ml 2 M HNO₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra pH değerinin düşmesi ve bu düşüşün istenmemesi nedeniyle nötralize etmek amacıyla pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir.

Reçineler, 500 ml 2 M NaOH çözeltisi ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra pH değerindeki değişimin giderilmesi için yine pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Son aşama olarak reçineler aseton ile yıkanarak yıkama işlemleri tamamlanmıştır.

Reçineler, yıkama işleminin ardından 40 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 24 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda ise yine 40 °C sıcaklığa ayarlanmış olan vakum etüvünde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Bu işlemin ardından reçine kullanılabilir hale gelmiştir.

Başlangıçta ham olarak tartılan 50 g reçinenin tüm bu işlemler sonucunda yaklaşık olarak 22 g kaldığı saptanmıştır. Bu durum ticari reçinelerin içerisindeki safsızlık miktarı hakkında da fikir vermektedir. Şekil 3.4'te XAD-2 reçinenin yıkama işlemi sırasında çekilmiş fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.4 XAD-2 reçine yıkama aşaması

4. BULGULAR VE YÖNTEM

4.1 XAD-2 Reçineye TBP Emdirilmesi

Yıkama işlemi uygulanmış XAD-2 reçineler TBP emdirilerek kullanılmaya uygundurlar. TBP'nin çok yoğun yapıda olması reçine içerisine yüklenmesinde zorluk yaratmakta, kendisi ile birlikte seyreltici kullanımını zorunlu kılmaktadır. Kullanılabilecek birçok seyrelticinin olması, seyreltici seçiminin de bir parametre olmasına yol açmaktadır. Deney aşamalarında kerozen, n-hekzan ve aseton seyreltici olarak denenmiştir. Ayrıca, TBP + seyreltici şeklinde yükleme yapılması, TBP ve seyreltici içinde oranların denenmesini zorunlu kılmıştır. Bunlara ek olarak asitlik değerinin öneminin de incelenmesi yapılmıştır. Çizelge 4.1 de seyreltici türü ve TBP-seyreltici oranının ortamdaki nitrik asit derişimine göre incelenmesine ilişkin toryum çözeltisi üzerinde yapılan denemeler görülmektedir.

Çizelge 4.1 TBP – seyreltici oranı ve asiditenin verim üzerindeki etkisi

	Ce (III) Verim (%)	La Verim (%)	Th Verim (%)
XAD 2 %20 TBP - %80 Kerozen, 5M	0,00	0,30	17,74
XAD 2 %50 TBP - %50 Kerozen, 5M	0,00	0,00	26,10
XAD 2 %80 TBP - %20 Kerozen, 5M	0,00	0,40	35,48
XAD 2 %20 TBP - %80 n-Hekzan, 5M	0,89	2,45	30,71
XAD 2 %50 TBP - %50 n-Hekzan, 5M	5,61	16,98	59,53
XAD 2 %80 TBP - %20 n-Hekzan, 5M	0,55	1,27	68,68
XAD 2 %20 TBP - %80 Aseton, 5M	1,39	3,89	23,39
XAD 2 %50 TBP - %50 Aseton, 5M	4,23	5,67	46,00
XAD 2 %80 TBP - %20 Aseton, 5M	0,00	0,21	39,27
XAD 2 %20 TBP - %80 Kerozen, 9M	8,34	7,67	40,09
XAD 2 %50 TBP - %50 Kerozen, 9M	5,27	4,49	65,96
XAD 2 %80 TBP - %20 Kerozen, 9M	7,32	5,99	68,00
XAD 2 %20 TBP - %80 n-Hekzan, 9M	2,99	3,44	25,02
XAD 2 %50 TBP - %50 n-Hekzan, 9M	3,72	3,36	31,51
XAD 2 %80 TBP - %20 n-Hekzan, 9M	0,00	0,00	39,03
XAD 2 %20 TBP - %80 Aseton, 9M	2,94	2,51	36,46
XAD 2 %50 TBP - %50 Aseton, 9M	1,30	0,54	62,33
XAD 2 %80 TBP - %20 Aseton, 9M	0,25	0,10	70,73

Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi en yüksek verim, TBP'nin hacimsel olarak %80 oranında olduğu ve asitlik değerinin ise 9 molar olduğu durumlarda elde edilmiştir. Toryum verimi üzerinde seyreltici nin etkisi çok fazla görülememiştir. Fakat, toryum çözeltisindeki diğer elementlerde düşük değerlerde de olsa reçinede tutulmaların olması, gerekse asetonun uçucu olması sebebi ile reçinedeki kullanılabilir por hacmindeki azalmanın minimumda olması nedeni ile 9 molar nitrik asit ortamında, hacimsel olarak %80 TBP - %20 aseton kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

4.2 Toryum

4.2.1 Toryum adsorpsiyonu

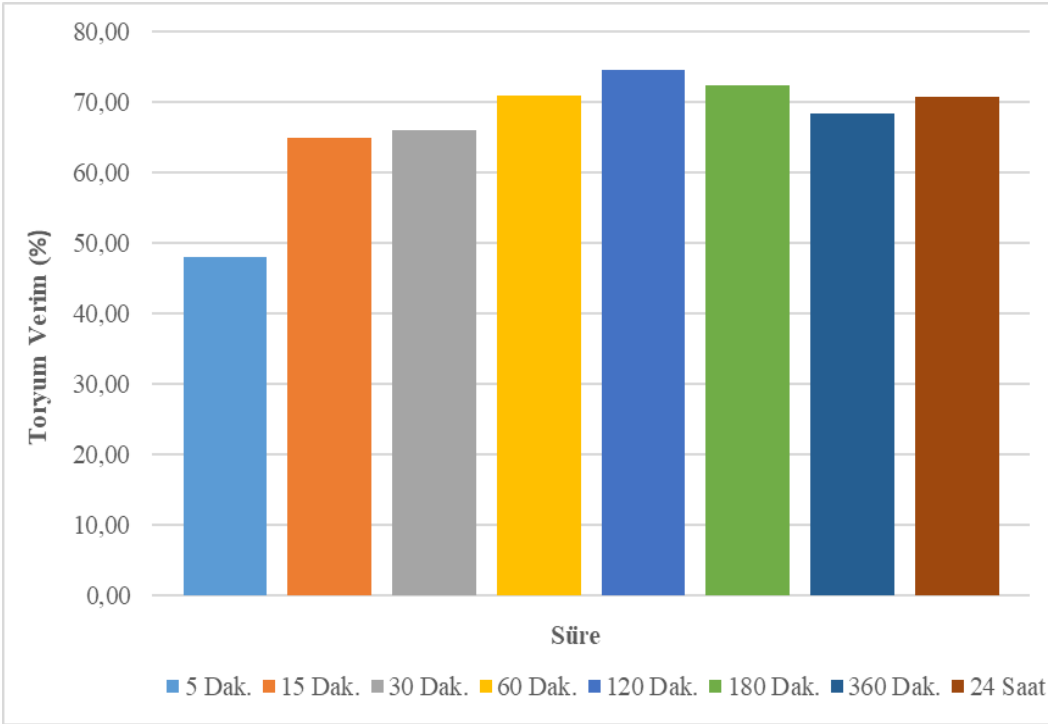
XAD-2 reçinesine hacimsel olarak %80 TBP - %20 aseton emdirilmiştir. Hazırlanan bu SIR lar ve belirli hacimde hazırlanmış olan, içerisinde 1500 ppm seryum (III) , 750 ppm lantan ve 25 ppm toryum içeren çözeltiler ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiş, daha sonra bu çözeltideki derişim değışimleri ICP-OES cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işle mi kesikli (batch) yöntem ile termostatlı çalkalayıcı kullanılarak 130 devir/dak hızda gerçekleştirilmiştir. Kesikli denemeler için 0,1 g TBP emdirilmiş reçine ile 5 ml hacimde hazırlanan karışım çözeltisi kullanılmıştır.

Toryumun adsorpsiyon davranışlarının incelenmesinde süre, sıcaklık, kademe denemeleri yapılmış ve adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için toryum konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Süre etkisi

Hacimsel olarak %80 TBP - %20 aseton emdirilmiş reçinelerden 0,1 g kullanılarak, daha önceden hazırlanmış olan toryum, seryum(III) ve lantan içeren çözeltiden 5 ml alınarak çeşitli sürelerde konsantrasyon değişimleri gözlenmiştir. Süre olarak, 24 saat, 360 dak. , 180 dak, 120 dak. , 60 dak. , 30 dak. , 15 dak. ve 5 dak. denenmiştir. Bu sürelerle ilgili olarak derişim değışikliklerine dayalı olarak elde edilen toryum verimleri şekil 4.1’de verilmiştir.

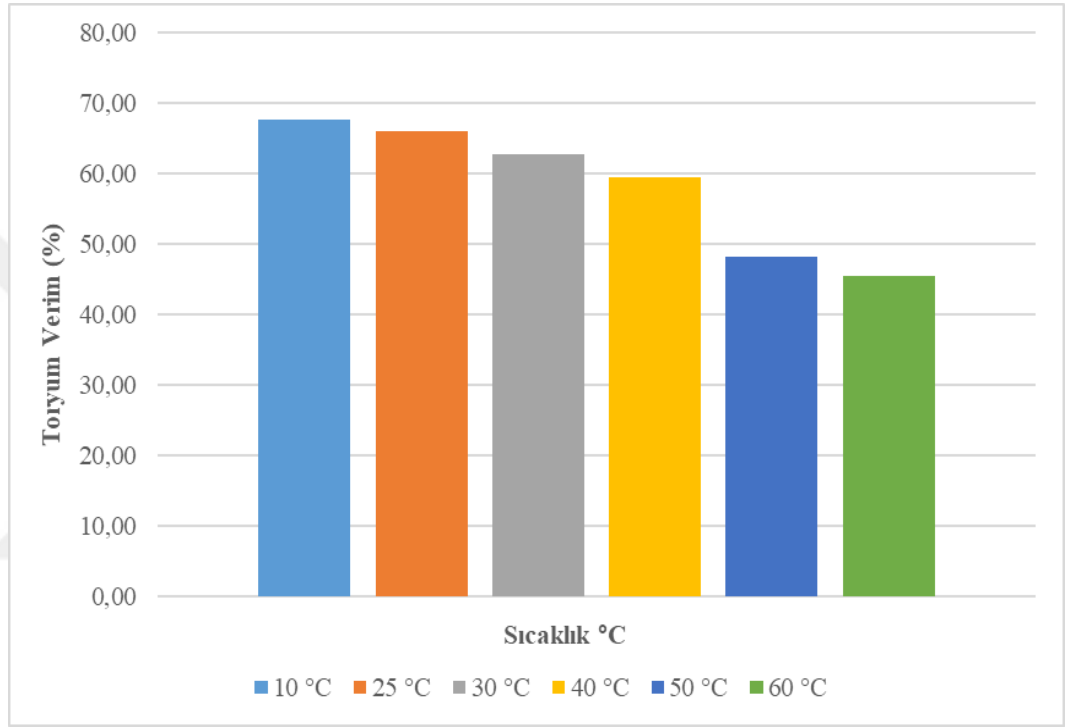


Şekil 4.1 Sürenin toryum verimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere sürenin toryum verimi üzerindeki etkisi özellikle ilk 5 dakika sonrasında belirgin olarak görülmektedir. Verimin en yüksek olduğu süre 120 dakika olmasına rağmen, istenmeyen şekilde, çözelti içerisinde bulunan seryum (III)’nde reçinede tutulmaya başlaması nedeniyle 30 dakikalık sürenin yeterli ve daha uygun olduğuna karar verilmiştir.

Sıcaklık etkisi

Hazırlanmış olan reçineden 0.1 g alınarak 5 ml hacmindeki karışım çözeltisi ile sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon verimindeki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sıcaklık olarak 10 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C denenmiştir. Bu denemeler neticesinde elde edilen toryum % verimleri şekil 4.2’de gösterilmiştir.

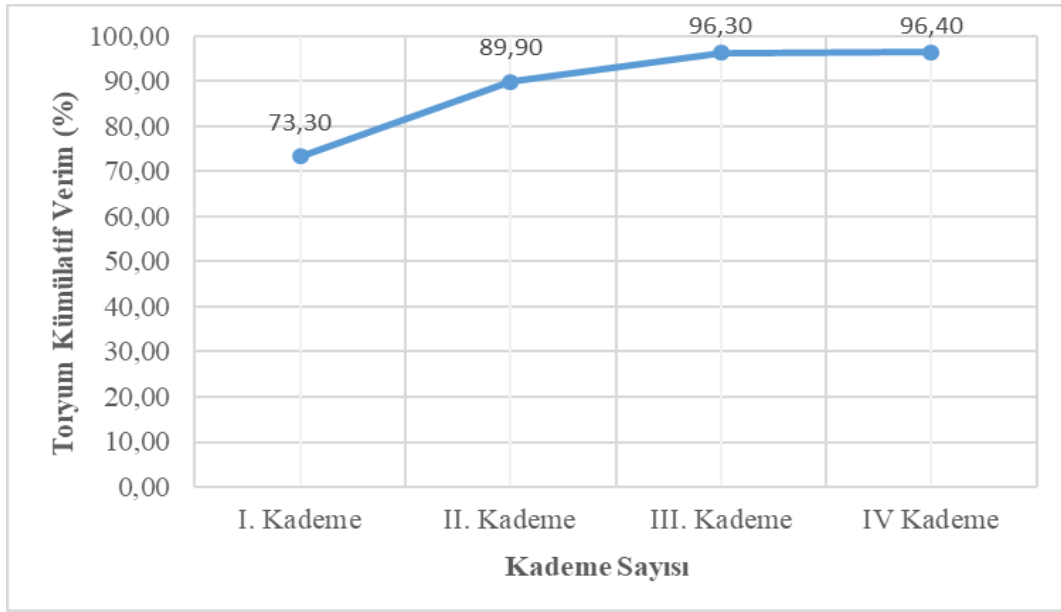


Şekil 4.2 Sıcaklık değişimine bağlı olarak toryum verim değişimi

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça verim değerlerinde düşüş görülmektedir. Gerek yüksek verim elde edilmesi gerekse çalışma koşullarında kolaylık sağlanması bakımından 25 °C sıcaklık uygun koşul olarak belirlenmiştir.

Kademe denemeleri

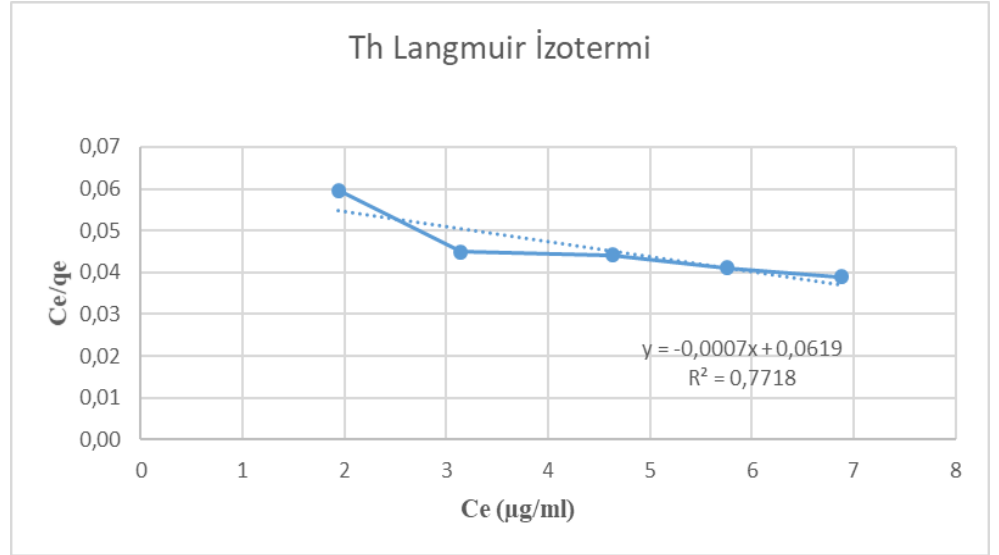
Daha önce belirlenmiş olan uygun süre ve sıcaklıkta, kademe denemesi uygulanmak üzere, hazırlanmış olan reçineden 1 gr alınarak 50 ml çözelti ile adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Daha sonra aynı çözelti için 1/50 katı-sıvı oranı bozulmayacak şekilde uygun miktarda taze reçine kullanılarak devam edilmiştir. Bu şekilde toplam dört kademe denenmiştir. Denemeler sonunda toplamda çözelti içerisindeki toryum miktarının %96,3'ü reçine içerisinde adsorbe edilmiştir. Şekil 4.3'te kademe sayısına bağlı olarak elde edilen toryum % verimi verilmiştir.



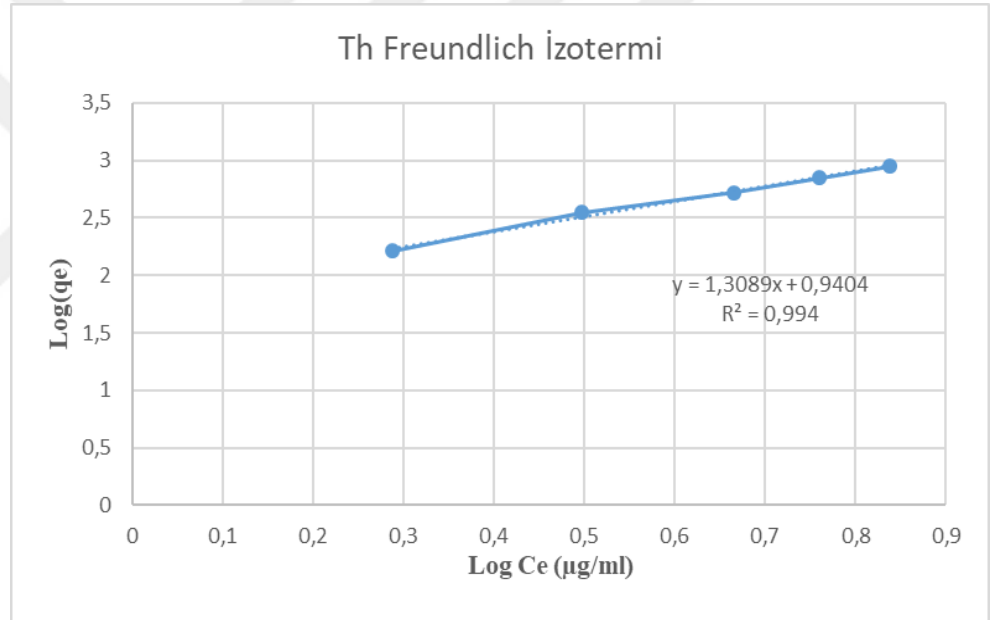
Şekil 4.3 Kademe sayısının toryum verimine etkisi

4.2.2 Toryum adsorpsiyon izotermleri

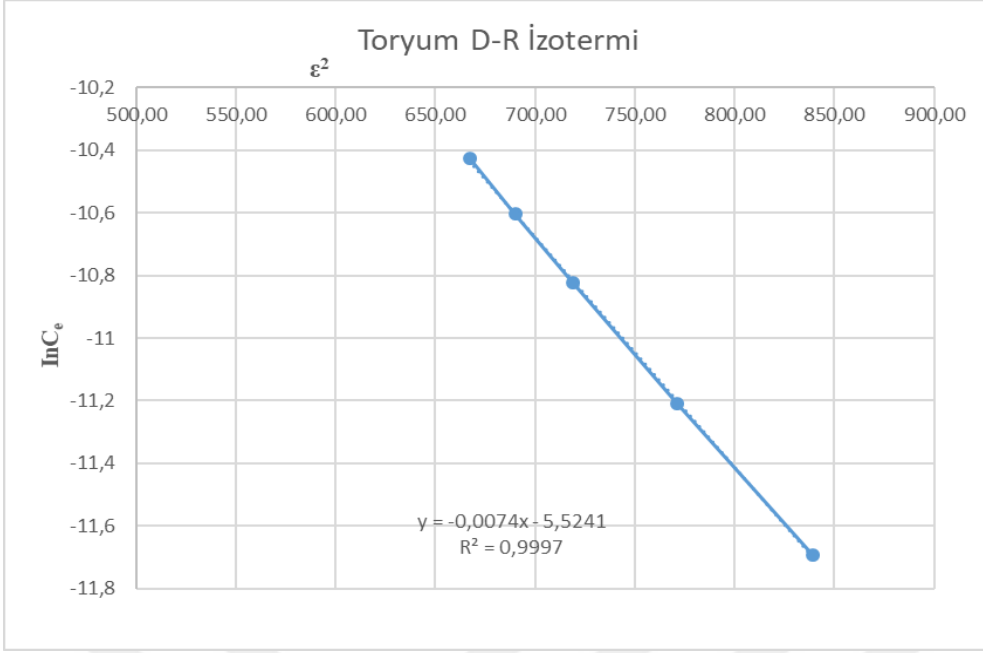
Adsorpsiyon karakterizasyonu için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu incelenmiştir. Bu uygunlukların incelenmesi için 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm olarak başlangıç derişimine sahip toryum içeren çözeltiler kullanılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi için C_e/q değerine karşılık C_e grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin eğiminden adsorpsiyon kapasitesi, grafik kesim noktasından ise K , yani adsorpsiyon enerji sabiti bulunmuştur. Freundlich adsorpsiyon izotermi için $\log(q_e)$ değerine karşılık $\log(C_e)$ değerinin grafiği çizilmiştir. Grafik eğiminden n yüzey bağlanma enerjisi sabiti, grafik kesim noktasından K_f yani adsorplama kapasitesi bulunmuştur.



Şekil 4.4 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda Langmuir izotermi



Şekil 4.5 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda Freundlich izotermi



Şekil 4.6 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda D-R izotermi

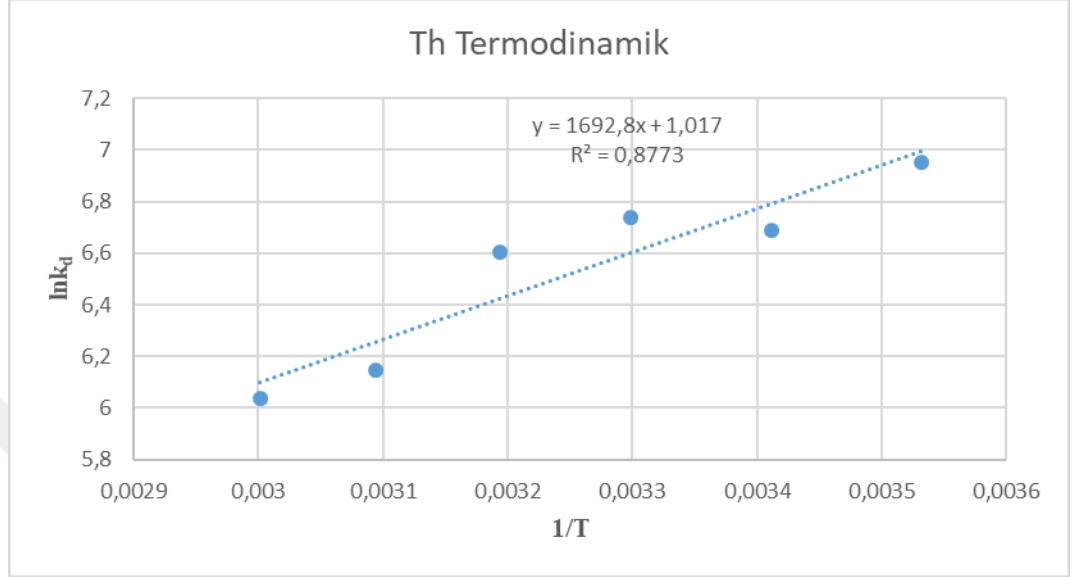
Çizelge 4.2 TBP impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile toryumun adsorpsiyonuna ait izoterm sayısal verileri

İzoterm Tipleri		Katsayılar	
Langmuir	R^2	q_e (mg/g)	b (ml/ μ g)
	0,7718	1,43	11,37
Freundlich	R^2	K_f (μ mol/g)	$1/n$
	0,994	17,75	1,31
D-R	R^2	E (kJ/mol)	
	0,9998	8,51	

Çizelge 4.2’de verilen R^2 değerleri göz önüne alındığında, toryum sorpsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.2.3 Toryum adsorpsiyonu termodinamik incelemesi

Şekil 4.7’de TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda $\ln k_d$ ve $1/T$ değerleri arasındaki değişimi gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.7 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda $\ln k_d$ ve $1/T$ değerleri arasındaki değişim

Çizelge 4.3’te TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemelerine ait veriler belirtilmiştir.

Çizelge 4.3 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile toryum adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemeleri

ΔH° , (kJ/mol)	ΔS° , (kJ/mol.K)	$-\Delta G^\circ$, (kJ.mol)					
		283K	293K	303K	313K	323K	333K
-14,07	0,00846	16,467	16,551	16,636	16,720	16,805	16,890

4.2.4 Toryumun reçineden sıyırılması

Toryum, seryum(III) ve lantan içeren çözeltiden TBP emdirilmiş XAD-2 reçinenin adsorpsiyonunun ardından reçinede tutulan toryumun geri alınması gerekmektedir. Bu amaçla değişik asit türleri ve derişimlerinde, farklı sürelerde denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde elde edilen toryum sıyırma verimleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Toryum, seryum (III) ve lantan sıyırma denemeleri verimleri

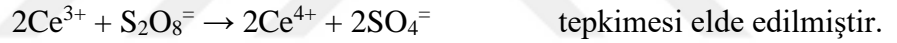
Uygulanan İşlem	Toryum Sıyırma Verim (%)	Seryum (III) Sıyırma Verim (%)	Lantan Sıyırma Verim (%)
0,3M H ₂ SO ₄ 30 Dak.	0,95	0,00	0,97
Sıcak Su 45 Dak.	1,13	0,00	0,08
0,25 M NO ₃ 30 Dak.	1,56	0,00	0,07
0,3M H ₂ SO ₄ 15 Dak.	1,58	0,00	0,82
0,015 M NO ₃ 30 Dak.	1,62	0,00	0,15
0,5 M HCl 30 Dak.	1,73	0,00	0,08
0,5M H ₂ SO ₄ 30 Dak.	1,76	0,44	0,65
1 M HCl 30 Dak.	1,89	0,00	0,12
0,5M H ₂ SO ₄ 15 Dak.	2,83	0,09	0,18
0,5M HCl 15 Dak.	4,26	0,03	0,13
0,5M HCl 30 Dak.	5,19	0,08	0,25
1M HCl 15 Dak.	6,98	0,63	3,14
1M HCl 30 Dak.	8,55	0,79	2,61
2 M HNO ₃ 30 Dak.	17,44	0,30	0,49
1 M HNO ₃ 30 Dak.	21,55	0,32	0,56
0,5 M HNO ₃ 30 Dak.	22,94	0,39	0,58
0,015 M EDTA- 0,5 M HNO ₃ 30 Dak.	24,76	0,00	0,39
XAD 7 0,5 M HNO ₃ 30 Dak.	57,86	2,02	2,46
XAD 7 0,015 M EDTA 0,5 M HNO ₃ 30 Dak.	47,56	4,51	3,04

Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere en yüksek verim 0,015 molar EDTA ve 0,5 molar HNO₃ karışımı ile 30 dakika çalkalama süresinde elde edilmiştir. Sıyırma aşamasında, adsorpsiyon aşamasında uygulanan katı-sıvı oranı, ideal çalışma sıcaklıkları ile denenmiştir. XAD-2 reçinenin hidrofobik bir reçine olması nedeniyle yüksek verim elde edilememektedir. Hidrofilik bir reçine olan XAD-7 reçinesi ile yapılan aynı denemelerde %57,86 verim elde edilmesi bu durumu desteklemektedir. Ayrıca literatür araştırmalarında XAD-2 reçinelerinin genellikle giderim amaçlı kullanılıyor olması, tabloda elde edilen verimleri onaylamaktadır.

4.3 Seryum

4.3.1 Seryum adsorpsiyonu

Toryum adsorpsiyonunda kullanılan ve içerisinde 1500 ppm seryum (III) , 750 ppm lantan ve 25 ppm toryum içeren çözülden 25 ppm toryumun ayrılmasının ardından 1500 ppm seryum (III) için yükseltgenmesi için çalışma yapılmıştır. Yükseltgenme işlemi için, persülfat kullanılmıştır. Kullanılan persülfat ile;



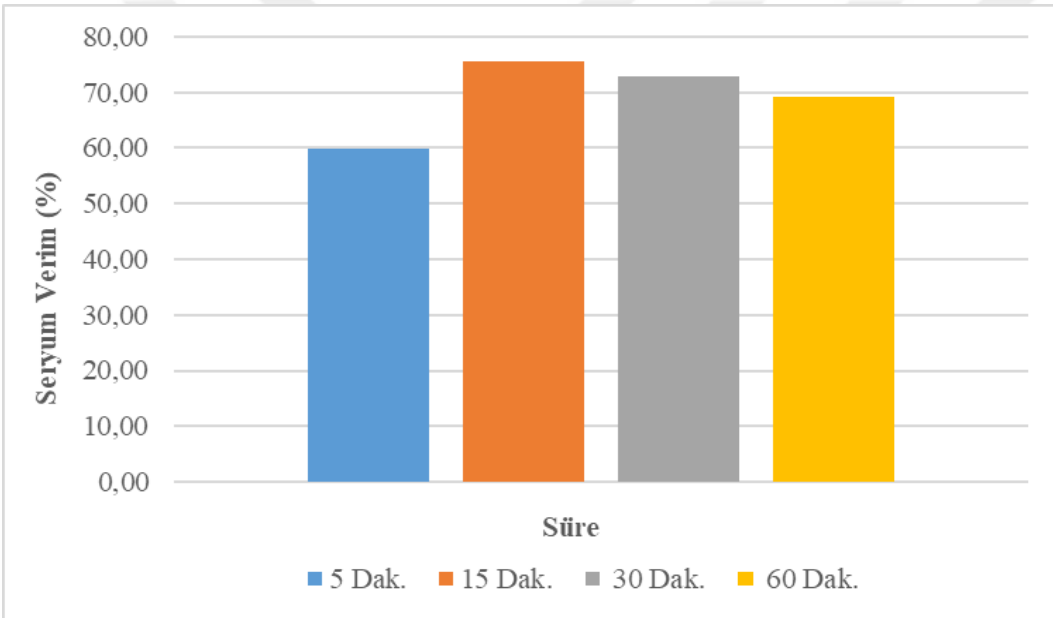
Yükseltgenme işleminin ardından adsorpsiyon çalışmalarına başlanmıştır. Adsorpsiyon işlemi sırasında kesikli (batch) yöntem ile 130 devir/dk'ya ayarlanmış termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır. Kesikli denemeler için 0,1 g TBP emdirilmiş reçine ile 5 ml hacimde hazırlanan karışım çözeltisi kullanılmıştır.

Seryumun adsorpsiyon davranışlarının incelenmesinde süre, sıcaklık, kademe denemesi, katı – sıvı oranları denenmiş, izoterm incelemeleri için ise konsantrasyon etkisine dair denemeler yapılmıştır.

Süre etkisi

Hacimsel olarak %80 TBP - %20 aseton emdirilmiş reçinelerden 0,1 g kullanılarak, daha önceden hazırlanmış olan seryum (IV) ve lantan içeren çözeltiden 5 ml alınarak çeşitli sürelerde çözeltideki konsantrasyon değişimleri ICP-OES cihazı kullanılarak ölçülmüş, seryum adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

Süre olarak, 60 dakika, 30 dakika, 15 dakika ve 5 dakika denenmiştir. Bu sürelerle ilgili olarak derişim değışikliklerine dayalı olarak elde edilen seryum verimleri şekil 4.8’de verilmiştir.

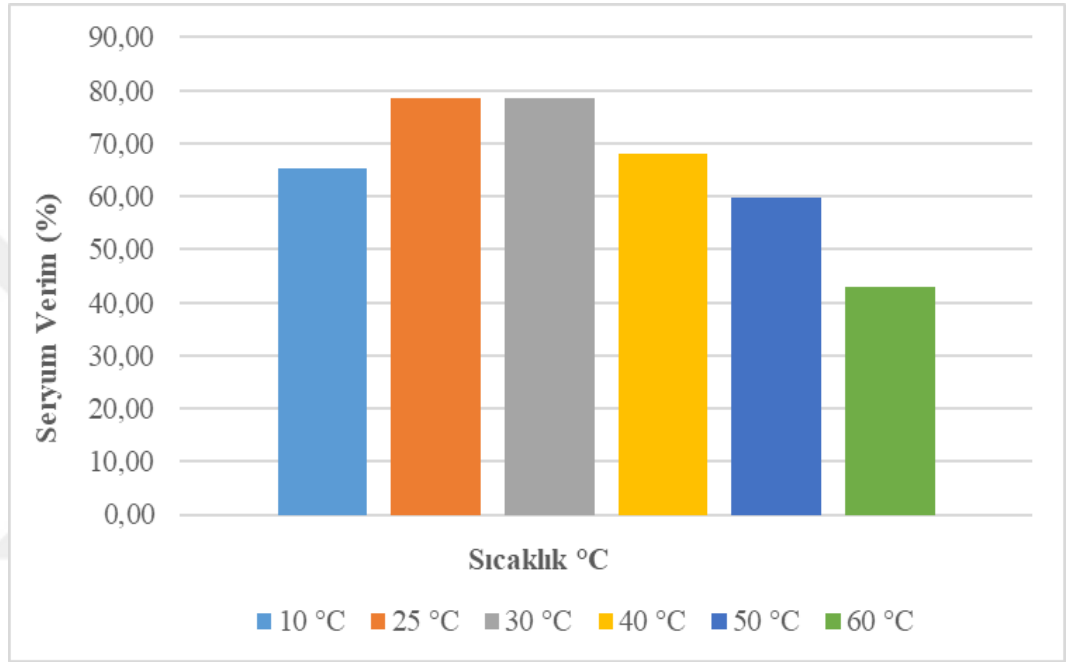


Şekil 4.8 Sürenin seryum (IV) verimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.8’de görüldüğü üzere 15 dakika üzerindeki sürelerde verimde çok büyük değışiklik olmamakla birlikte, yüksek verimin 15 dakikada elde edilmiş ve bu nedenle ideal süre olarak 15 dakika belirlenmiştir.

Sıcaklık etkisi

Hazırlanmış olan reçineden 0.1 g alınarak 5 ml hacmindeki karışım çözeltisi ile sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon verimindeki değişimin gözlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sıcaklık olarak 10 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C denenmiştir. Bu denemeler neticesinde elde edilen seryum (IV) verimleri şekil 4.9'da gösterilmiştir.

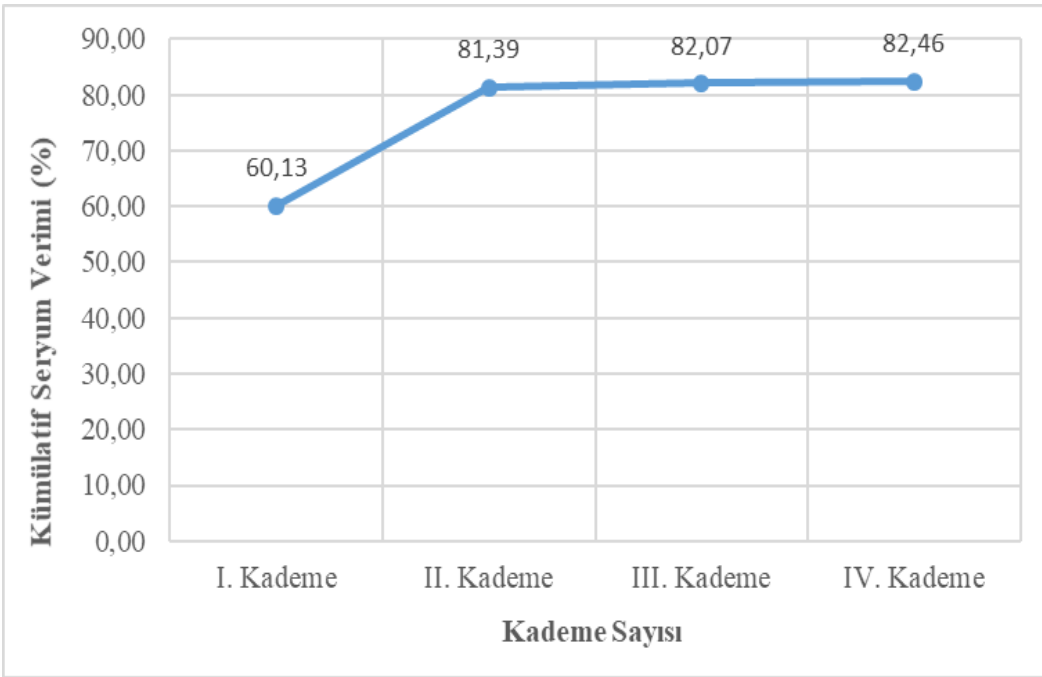


Şekil 4.9 Sıcaklığın seryum (IV) verimine etkisi

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere genel olarak sıcaklık arttıkça verim değerlerinde düşüş görülmektedir. Gerek yüksek verim elde edilmesi gerekse çalışma koşullarında kolaylık sağlaması bakımından 25 °C sıcaklık uygun koşul olarak belirlenmiştir.

Kademe denemeleri

Daha önce belirlenmiş olan uygun süre ve sıcaklıkta, kademe denemesi uygulanmak üzere, hazırlanmış olan reçineden 1 gr alınarak 50 ml çözelti ile adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Daha sonra aynı çözelti için 1/50 katı-sıvı oranı bozulmayacak şekilde uygun miktarda taze reçine kullanılarak devam edilmiştir. Bu şekilde toplam dört kademe denenmiştir. Denemeler sonunda toplamda çözelti içerisindeki seryum miktarının %82.07'si reçine içerisinde adsorbe edilmiştir. Şekil 4.10'da kademe sayısına bağlı olarak elde edilen seryum % verimi verilmiştir.

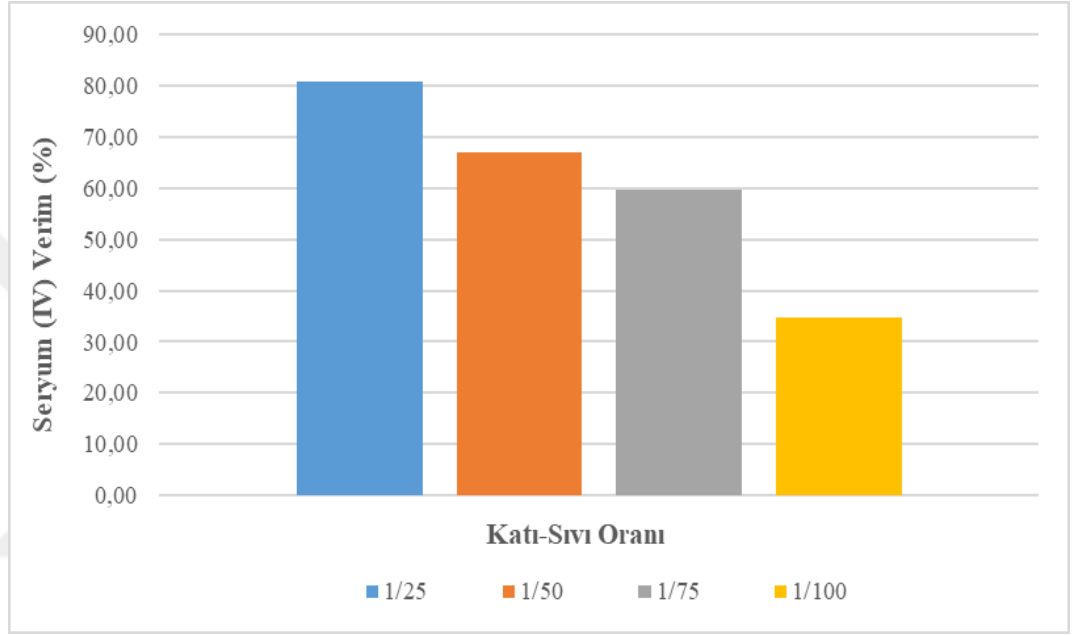


Şekil 4.10 Kademe sayısının seryum (IV) verimine etkisi

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere verim değerinin %82'den fazla olmaması nedeniyle alternatif olarak bir yöntem arama çalışmalarına gidilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda Seryum (IV) ve lantan için çöktürme yöntemi uygulanmıştır.

Katı-sıvı oranı etkisi

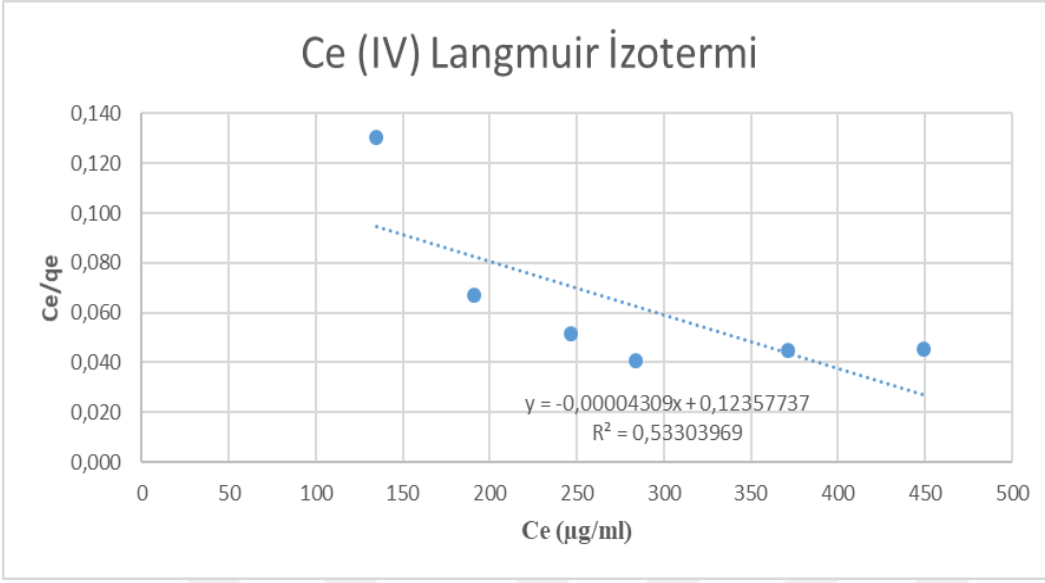
Seryum (IV)' un lantandan ayrılmasında katı-sıvı oranının önemli olduğu ve elde edilecek verim üzerinde doğrudan etkili olacağı düşünülmektedir. Bu etkinliğin derecesinin belirlenmesi amacı ile 1/25, 1/50, 1/75 ve 1/100 şeklinde oranlar denenmiştir. Bu denemelere ait elde edilen verimler şekil 4.11'de verilmiştir.



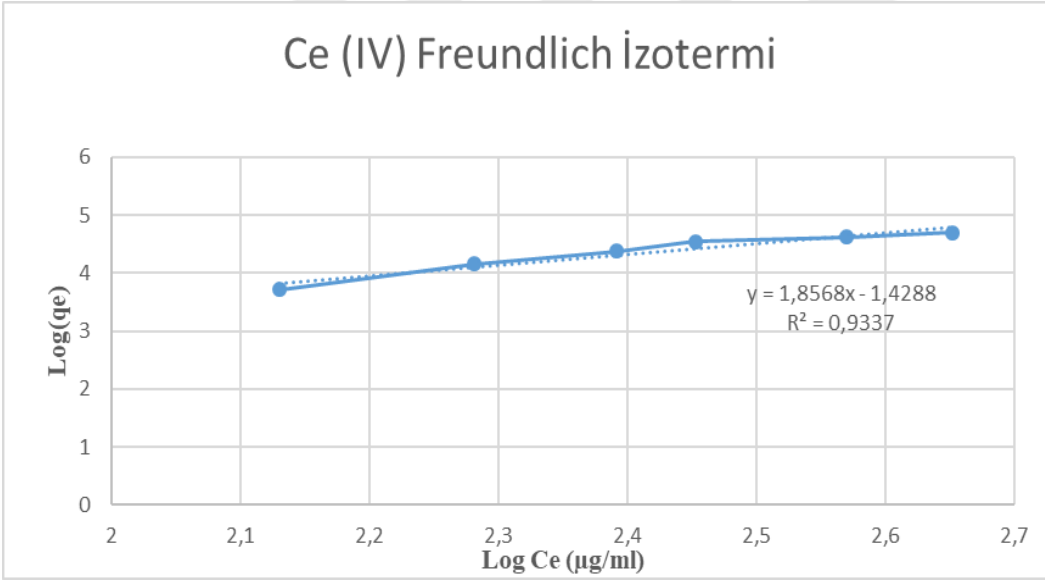
Şekil 4.11 Katı-sıvı oranının seryum (IV) verimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere en yüksek verim 1/25 katı-sıvı oranında elde edilmiştir. Ancak, küçük miktarlar kullanıldığından çalışma ve ölçüm kolaylığı sağlaması nedeniyle ikinci en yüksek verim olan 1/50 katı-sıvı oranı tercih edilmiştir.

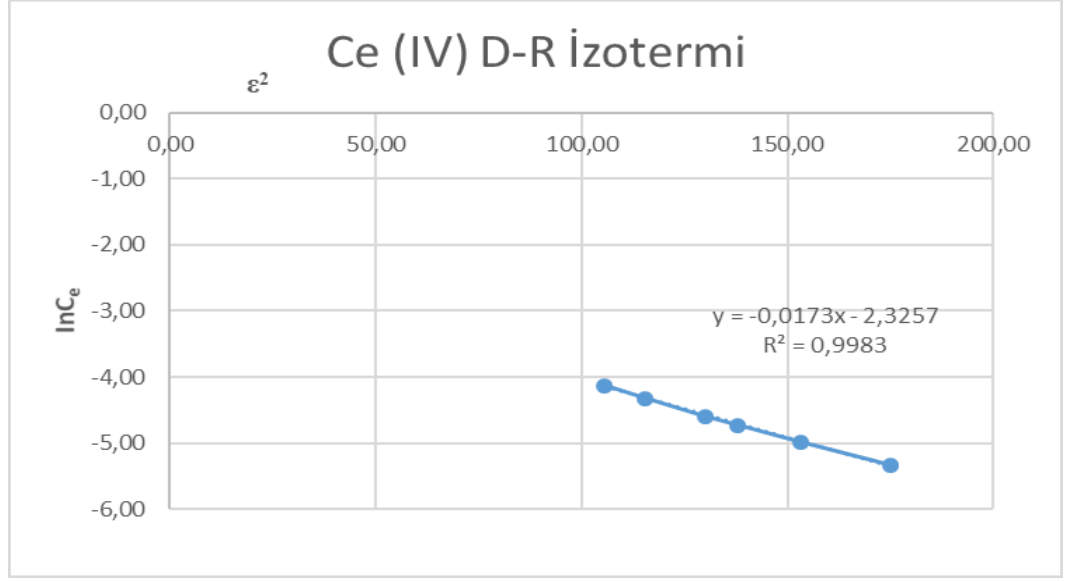
4.3.2 Seryum (IV) adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.12 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda Langmuir izotermi



Şekil 4.13 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda Freundlich izotermi



Şekil 4.14 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda D-R izotermi

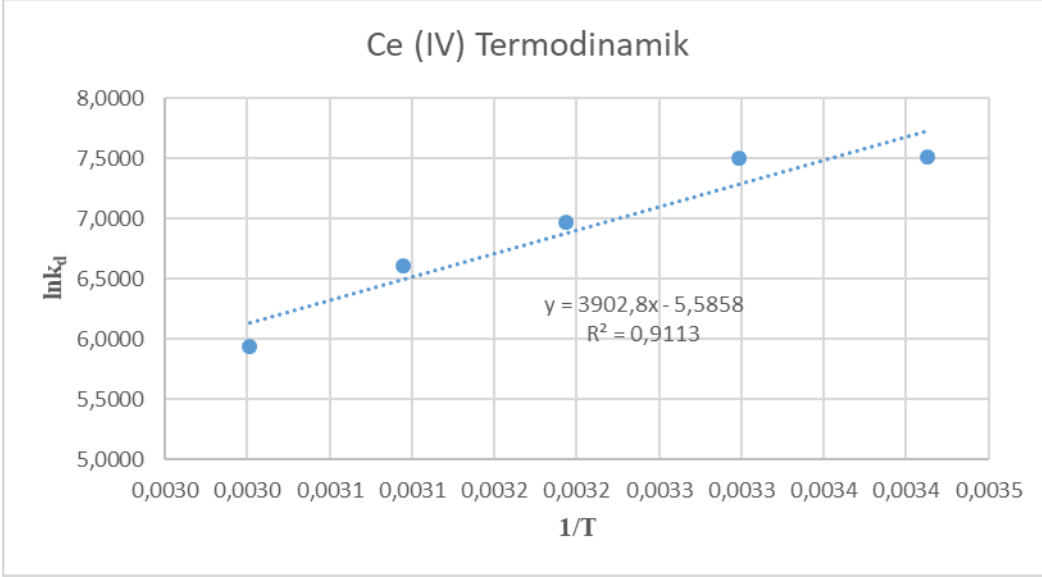
Çizelge 4.5 TBP impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonuna ait izoterm sayısal verileri

İzoterm Tipleri	Katsayılar		
	Langmuir	R^2	q_e (mg/g)
	0,53	23,21	3,49
Freundlich	R^2	K_f (μ mol/g)	$1/n$
	0,9337	0,037	-0,02
D-R	R^2	E (kJ/mol)	
	0,9983	5,38	

Çizelge 4.5'te verilen R^2 değerleri göz önüne alındığında, seryum (IV) sorpsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich İzotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3.3 Seryum (IV) adsorpsiyonu termodinamik incelemesi

Şekil 4.15'te TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda $\ln k_d$ ve $1/T$ değerleri arasındaki değişimi gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.15 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda $\ln k_d$ ve $1/T$ değerleri arasındaki değişim

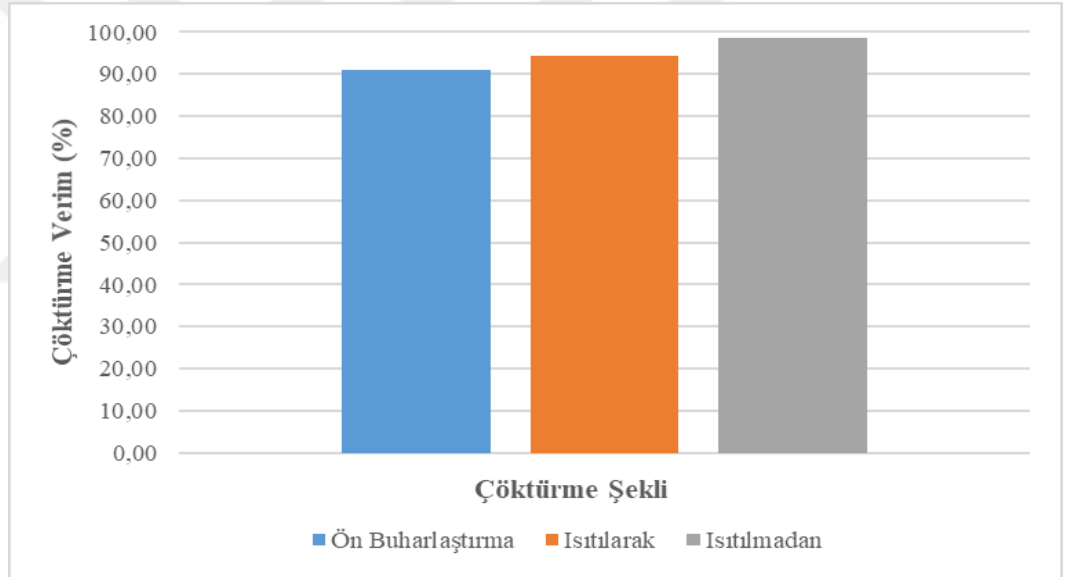
Çizelge 4.6'da TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemelerine ait veriler belirtilmiştir.

Çizelge 4.6 TBP emdirilmiş XAD-2 reçinesi ile seryum (IV) adsorpsiyonunda denemelerin termodinamik incelemeleri

ΔH° , (kJ/mol)	ΔS° , (kJ/mol.K)	$-\Delta G^\circ$, (kJ.mol)					
		283K	293K	303K	313K	323K	333K
-16,701	0,003	17,537	17,566	17,596	17,625	17,655	17,685

4.3.4 Seryum (IV) çöktürmesi

Seryum(IV) ile lantan içeren nitrik asitli çözeltilerde adsorpsiyon veriminin çok yüksek olmaması nedeniyle alternatif olarak çöktürme yöntemi denenmiştir. Çökme pH' lerinin farklı olması ($Ce(OH)_4$ pH: 1,2 $La(OH)_3$ pH: >6,3), seryumun seryum(IV) hidroksit olarak çöktürülerek lantandan ayrılması konusunda kolaylık sağlamıştır. Çöktürme işlemlerinde üç farklı deneme yapılmıştır. Bu denemeler, ön konsantre etme işlemi (buharlaştırma) ile, ısıtma işlemi ile ve ısıtma işlemi uygulanmadan yapılmıştır. En yüksek verimin ısıtılmadan yapılan deneyde elde edilmesi ve uygulama kolaylığının da olması nedeni ile ısıtılmadan uygulanması tercih edilmiştir. Bu denemelere ait elde edilen verimler şekil 4.16'da, çökme pH değerleri ise çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.16 Seryum (IV) çöktürme verimi

Çizelge 4.7 Seryum (IV) hidroksitin çökme pH değerleri

	Çökme pH
Ön Buharlaştırma	4,5
Isıtılarak	2
Isıtılmadan	2,5

Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere, en yüksek verimin ısıtma işlemi yapılmadan çöktürme işleminin yapılması ile elde edilmiş olmasının yanı sıra, çökme pH değerinin de ısıtılma olmadan yapıldığında daha düşük olması, beraberinde çalışma kolaylığı ve pH ayarlamaları için daha az kimyasal sarfiyatı gibi avantajları da getirmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enstitümüzde yürütülmekte olan TÜBİTAK projesi çerçevesinde hazırlanan Toryum-Nadir Toprak Oksalatları ara konsantresinin amonyum oksalat ile muamele sonucu toryumun hemen tamamına yakını çözeltiye geçmiş, az miktarda kalan toryum ve III değerlikli Nadir Toprak Elementlerinin oksalatlarını içeren çökelek nitrik asitte çözülmüş ve çalışmamıza temel olan çözelti hazırlanmıştır. Çözelti 25 mg.L^{-1} toryum, 1500 mg.L^{-1} seryum ve 750 mg.L^{-1} lantan içermektedir. Çalışmada bu çözeltiden söz konusu elementlerin ayrılmasına yönelik olarak, Amberlite XAD-2 reçinesine tribütilfosfat (TBP) organik solventi emdirilerek SIR hazırlanmış ve metallerin SIR' daki sorpsiyon davranışları incelenmiştir.

Toryum ve seryum konusunda literatür taraması yapıldığında genellikle solvent ekstraksiyonuna dair bilgiler karşımıza çıkmakta, ancak son yıllarda özellikle seyreltik çözeltilerde, bu yöntem alternatif olarak solvent impregne edilmiş reçinelerin kullanımı, hem solvent ekstraksiyon, hem de iyon değiştirici reçinelerin avantajını birleştirmesiyle yaygınlaşmıştır. Yapılan bu çalışmada, uranyum ve toryumun nükleer saflığa ulaştırılmasında kullanılan ve nitrik asitli ortamlarda bu iyonlara karşı son derece seçici olduğu bilinen tribütil fosfat, XAD-2 reçinesine emdirilmiş ve öncelikle toryumun yüksek verimle SIR'da tutulması, lantan ve III değerlikli seryumun tutulmadan geçmesi sağlanmıştır. Seryum daha sonra amonyum persülfat ile IV değerliğe yükseltgenerek amonyak ile hidroksit olarak çöktürülmüştür. Seryum (IV) hidroksitin, lantan hidroksite kıyasla çok daha düşük pH'de çökmesi Ph farkına dayanan çöktürme yapılmasına olanak tanımış ve seryum lantandan yüksek verimle ayrılmıştır.

Hazırlanan SIR larla belirli hacimde hazırlanmış olan, içerisinde 1500 ppm seryum (III) , 750 ppm lantan ve 25 ppm toryum içeren çözeltiler ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Toryum adsorpsiyonu için ideal koşul olarak oda sıcaklığında, 30 dakika süre ile hazırlanan SIR ve çözelti çalkalanmıştır. Bu çalkalanma işlemi, üç kademe olarak uygulandığında çözeltideki toryumun %96,3'ü reçine içerisinde tutulmaktadır. Reçinelerde tutulan toryumun geri kazanılması amacıyla çeşitli sıyırma prosedürleri denenmiştir. Ancak sonuç olarak en yüksek sıyırma verimi %22 civarında elde edilebilmiştir. Bu düşük sıyırma verimi, gerek XAD-2'nin hidrofobik bir reçine olması, gerekse yüzey alanı ve por çapının düşük olmasına atfedilmiştir. Bu görüşün desteklemesi amacıyla hidrofilik bir reçine olan TBP impregne XAD-7 reçinesi hazırlanarak toryum yüklenmiş, 0.5 M HNO₃ ile sıyırma veriminin tek kademede %60'a ulaştığı saptanmıştır. Kademe sayısının arttırılması ile daha da yüksek verimler elde edilebileceği öngörülmektedir.

Toryumdan ayrıştırılan çözelti içerisinde kalan 1500 ppm seryum (III), 750 ppm lantan içeren çözelti içerisindeki seryum'un (III), persülfat kullanılarak yükseltgenmesi sağlanmış ve seryum (IV), amonyum hidroksit ile seryum (IV) hidroksit olarak çöktürülmüştür. Yapılan çeşitli çöktürme denemelerinde ısıtılmadan yapılan çöktürme işleminde yaklaşık %98 lik bir verim elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, özellikle ekonomik olarak toryumun ayrılmasının zor olduğu cevher türlerinde, XAD-2 reçinelerinin toryumun cevher çözeltilerinden giderimi konusunda kullanılabilir olduğu, seryum (IV) ün çöktürme yoluyla lantandan ayrılabilirdiği saptanmıştır. İlerleyen çalışmalarda, elde edilen sonuçların özellikle endüstriyel bağlamda, daha kısa sürede ve daha ekonomik olarak elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılabileceği öngörülmektedir. Yine bunlara ek olarak, elde edilen verimlerin yükseltilmesi konusunda da çeşitli çalışmalar yürütülebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad A. , Siddique J. A. , Laskar M. A. , Kumar R. ,** 2015, New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions, Journal of Environmental Sciences, Vol. 31, pages 104-123.
- Akar A. H. , Özmerih L. ,** 1974, Toryum, Bilimsel Madencilik Dergisi, Sayı 13, sayfa 27-34.
- Bağ H. ,** 1998, Bazı Elementlerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 147 s.
- Bozan B. ,** 2015, D2EHPA İmpregne Edilmiş Amberlit XAD-2 Reçinesi ile Asidik Çözeltilerden Stronsiyumun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 52 s.
- Daş Ö. B. ,** 2013, ICP-OES Kullanılarak Bitkilerdeki Makro ve Mikro Elementlerin Birlikte Tayininde Çok Değişkenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 65 s.
- Eral M. ,** 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi Cilt I, Ders Notları, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 72 s.
- Eral M. ,** 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi Cilt II, Ders Notları, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 96 s.
- Eral M. , Erentürk S. , Yuşan S. ,** 2012, Radyoanalitik Kimya, Ders Kitabı, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 160 s.
- Fitzpatrick F. ,** 1997, Solvent impregnated resins for the recovery of gold from gold(I)thiourea solutions, Thesis of M. Sc. , Dublin City University, School of Chemistry, Ireland, 191 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fronæus S. , Östman C. O. , 1956, The mechanism of the silver (I) catalyzed reaction between cerium (III) and ammonium persulphate, Acta Chemica Scandinavica, vol. 10, 320-326 p.

İpekoğlu, B. , 1983. Eskişehir-Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 111 s.

Jelinek L. , Yuezhou W. , Kumagai M. , 2006, Adsorption of ce (IV) anionic nitrate complexes onto anion exchangers and its application for ce (IV) separation from rare earths (III), Journal of Rare Earths, Vol. 24, 385-391 p.

Jha M. K. , Kumari A. , Panda A. , Kumar, J. R. , Yoo K. , Lee J. Y. , 2016, Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, Hydrometallurgy, Vol. 161, 77-101 p.

Kabay N. , Arda M, Trochimczuk A. , Streat M. , 2004, Removal of chromate by solvent impregnated resins (SIRs) stabilized by coating and chemical crosslinking. II. Column-mode sorption/elution studies. , Reactive and Functional Polymers, Vol. 59, 15-22 p.

Kabay N. , Cortina J. L. , Trochimczuk A. , Streat M. , 2010, Solvent-impregnated resins (SIRs)- methods of preparation and theirs applications, Reactive and Functional Polymers, Vol. 70, 484-496 p.

Kaçar B. , İnal A. , 2008, Bitki Analizleri, Cilt 1, Nobel Akademik Yayıncılık, 892 s.

Kirk-Othmer, 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Blackwell, 1128 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kurşun İ. , Özdemir O. , Tombal T. D. , Terzi M. , Hacıfazlıoğlu H. , 2017, Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskiğehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liği ile Ėznrlklerinin Araştırılması, Ėukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Sayı 32, 207-217s.

Lamarsh J. R, Baratta A. J. , 2011, Introduction to Nuclear Engineering, Pearson, 783 p.

Maden Tetkik ve Arama, 2017, Dünya'da ve Türkiye'de Uranyum ve Toryum, 35 s.

Nishihama S. , Kohata K. , Yoshizuka K. , 2013, Seperation of lanthanum and cerium using coated solvent-impregnated resin, Separation and Purification Technology, Vol. 118, 511-518 p.

Nükleer Enerji Proje Uygulama Dairesi Başkanlığı, 2017, Dnyada Nükleer Gç Santralleri,

<https://nepud.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Dunyada-Nukleer-Guc-Santralleri>

Robens E. , 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, 87: 109-118 p.

Rodrigues A. E. , 1986, Ion-Exchange: Science and Technology Edit by NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, 614 p.

Rydberg J. , Cox M. , Musikas C. , Choppin G. R. , 2004, Solvent Extraction Principles and Practice, CRC Press, 480 p.

Sarıkaya Y. , Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 1151 s.

Sert ř. , 2005 Eskişehir-Beylikahır Cevher Konsantresinde Th ve Ce'un Diğer Nadir Toprak Elementlerinden Anyon Değiştirici ReÇine ile Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 89 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sevinç C. , 2014, Türkiye’de Toryum Rezervleri ve ETKB Bünyesinde Yapılan Çalışmalar, T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 69 s.

Skoog D. A. , West D. M. , 1997, Principles of Instrumental Analysis 5nd ed. , Brooks Cole, 849 p.

Tel H. , Altaş Y. , Kütahyalı C. , Gürboğa G. , Eral M. , 2002, Titanyum Dioksit Hazırlanması ve Yapısal Karakterizasyonu, Ege Üniv. Bilimsel Araştırma Projesi No:2000, NBE 005, İzmir 29s.

Temoçin, Z. , 2000, Bazı Ağır Metallerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Ponza Taşında Adsorpsiyon Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 74 s.

Thermo Scientific, Use of Accelerated Solvent Extraction for Cleaning and Elution of XAD Resin, Application Note 347.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, 1997, I. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı Cilt I, 231 s.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, 1997, I. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı Cilt II, 254 s.

Vertes A. , Kiss I. , 1978, Nuclear Chemistry, Elsevier, 619 p

Yıldız N. , 2016, Uranyum-Toryum, Ankara, 86 s.

Zhu Z. , Pranolo Y. , Cheng C. Y. , 2015, Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production, Minerals Engineering, Vol. 77, 185-196 p.

ÖZGEÇMİŞ

Ümit Emre Kartal, 1992 yılında İzmir’de doğdu. İlköğretimini Artvin’de, ortaöğretimini Kars’ta tamamladı. 2010 yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’nde üniversite eğitime başladı ve 2015 yılında mezun oldu. 2017 yılında Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı.

