

T.C. İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

TÜRKİYE'DEKİ TORYUM CEVHERLERİNDEN KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME YÖNTEMLERİYLE TORYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Tuğba Deniz TOMBAL

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. İlgin KURŞUN

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 29/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Yüksek Lisans Programı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

İmza Doç. Dr. İlgin KURŞUN (Danışman) İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza Prof. Dr. Neşet ACARKAN İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi

İmza Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR İstanbul Üniversitesi Mühendishk Fakültesi Imza Doç. Dr. Hasan HACIFAZLIOĞLU İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü yardımı ve desteği benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. İlgin KURŞUN'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Bu güzide kurumda lisansüstü eğitim yapmama fırsat veren ve eğitim sürecim boyunca desteklerini esirgemeyen İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN'e ve Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN'a teşekkürü borç bilirim. Çalışmalarım esnasında göstermiş olduğu özveri ve yardımlarından dolayı sayın Doç. Dr. Hasan HACIFAZLIOĞLU ve Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Hem literatür çalışmalarımda hem de laboratuvar çalışmalarımda her türlü yardımı ve özveriyi gösteren, zamanını, emeğini ve bilgisini esirgemeyen sayın Arş. Gör. Yük. Müh. Mert TERZİ'ye teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım esnasında gösterdiği destek ve yardımdan ötürü sayın Arş. Gör. İsmail DEMİR'e teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarım esnasında her daim destek olan tüm İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve görevlilerine en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Deney çalışmalarım için gerekli olan numunelerin temininde yardımını esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Maden İşletme Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Bahtiyar ÜNVER'e teşekkürü borç bilirim. Mineralojik analizler esnasında zamanını, emeğini ve engin bilgisini paylaşan, İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ali Haydar GÜLTEKİN'e çok teşekkür ederim. Ayrıca İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'nden sayın Arş. Gör. Beste AYDIN'a teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğrencileri Kimet BATMAZ, Akın DEĞİŞMİŞ, İzzettin AKKURT, Kubilay KALABAKTAŞ, Tayfun GÜNDEŞ, Mehmet Ali İPEK, Onur Veysel IŞIKTAŞ, İsmail ZENGİN, Onur ÖZKAYA ve Sermet BÜYÜKGÜNEY'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca tüm kararlarımın arkasında duran ve hayalim için attığım her adımda bana sonsuz destek veren babam Mehmet Yıldırım TOMBAL'a, annem Fikriye TOMBAL'a ve kardeşlerim Yağız TOMBAL ve Nazan ÇİFTÇİ TOMBAL'a çok teşekkür ederim. Son olarak, her daim yanımda olan Özgen BAYKAL'a çok teşekkür ederim.

Haziran, 2015

Tuğba Deniz TOMBAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
SEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	vi
SUMMARV	viv
	•••• AIV
1. GINIŞ	1 2
2. GENEL BILGILER	······ 3
2.1.1 NÜRLEER ENERJI	
2.1.2. H	
2.1.2. Uranyumun Dünya daki ve Türkiye deki Rezerv Durumu	7
2.1.3. Nükleer Santraller	8
2.1.3.1. Dünya'da ve Türkiye'de Nükleer Santraller	8
2.1.3.2. Nükleer Santrallerin Çevresel Etkileri	12
2.2. TORYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER	14
2.2.1. Toryumun Özellikleri	15
2.2.1.1. Toryumun Fiziksel Özellikleri	15
2.2.1.2. Toryumun Kimyasal Özellikleri	16
2.2.1.3. Toryumun Petrografik ve Mineralojik Özellikleri	17
2.2.2. Toryumun Enerji Dışı Kullanım Alanları	
2.2.3. Nükleer Yakıt Olarak Toryum	19
2.2.3.1. Nükleer Yakıt Olarak Toryumun Tarihçesi	19
2.2.3.2. Toryum Yakıtlı Prototip Reaktörler	20
2.2.3.3. Toryum Yakıtlı Nükleer Reaktörlerin Uranyum Yakıtlı Reaktör Olan Avantajları	·lere 26
2.2.4. Dünya Toryum Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi	
2.2.5. Türkiye Toryum Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi	30

. 31
. 31
. 32
. 33
38
. 38
[2 .41
.41
. 41
. 42
. 42
. 43
. 44
.45
. 45
. 45
. 46
. 46
.46
. 46
. 47
.47
. 47
. 49
. 51
. 51
. 51
. 52
. 53
55
. 55
. 55

4.1.2. Tane Boyutu Analizi	55
4.1.3. Yoğunluk Tayini	58
4.1.4. Yüzdürme Batırma Deneyleri	58
4.2. NUMUNELERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	60
4.3. NUMUNELERİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİ	61
4.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	61
4.3.2. Tüvenan Numunenin Optik Mikroskopta İncelenmesi	61
4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	62
4.3.4. İnce Kesit Çalışmaları	64
4.4. NUMUNENİN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ	66
4.4.1. Numunenin pH Profili	66
4.4.2. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	68
4.5. LİÇ DENEYLERİ	69
4.5.1. Sülfürik Asitle (H ₂ SO ₄) Liç Deneyleri	69
4.5.1.1. PKO Etkisi	70
4.5.1.2. Liç Süresinin Etkisi	71
4.5.1.3. Asit Miktarının Etkisi	72
4.5.1.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi	74
4.5.2. Hidroklorik Asitle (HCl) Liç Deneyleri	76
4.5.2.1. PKO Etkisi	76
4.5.2.2. Liç Süresinin Etkisi	77
4.5.2.3. Asit Miktarının Etkisi	79
4.5.2.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi	80
4.5.3. Nitrik Asitle (HNO ₃) Liç Deneyleri	
4.5.3.1. PKO Etkisi	
4.5.3.2. Liç Süresinin Etkisi	83
4.5.3.3. Asit Miktarının Etkisi	
4.5.3.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi	85
4.5.4. Sodyum Hidroksit ile (NaOH) Liç Deneyleri	
4.5.4.1. PKO Etkisi	87
4.5.4.2. Liç Süresinin Etkisi	88
4.5.4.3. Baz Miktarının Etkisi	89
4.5.4.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi	91
4.5.5. Kimyasal Çözündürme Deneylerinde Tane Boyutunun Th ve N	ГЕ (Се,
Nd, La) Çözünme Verimlerine Etkisi	92

4.5.6. Liç Öncesi İşlemlerin Th ve NTE'lerin Çözünme Verimlerine Etk	si 93
4.5.6.1. Kavurma Sıcaklığının Etkisi	94
4.5.6.2. Kavurma Süresinin Etkisi	
4.5.7. Su Liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) Çözünme Verimlerinin Liç Göre Değişimi	Süresine 96
4.5.8. Çözücü Cinsine Göre Çözünme Verimlerinin Karşılaştırılması	97
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	101
KAYNAKLAR	108
ÖZGECMİS	

v

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1: 1965-2010 yılları arası nükleer enerjinin tarihsel gelişimi, (TAEK, 2010)	4
Şekil 2. 2: Dünya'daki nükleer güç reaktörleri sayısı (T.C. ETKB, 2013)	9
Şekil 2. 3: Basınçlı su reaktörü (PWR) (TAEK, 2013)	22
Şekil 2. 4: SSTAR reaktörü (TAEK, 2013)	24
Şekil 2. 5: Çakıl yataklı modüler reaktör (PBMR) (TAEK, 2013)	24
Şekil 2. 6: CANDU tipi reaktör (Kaya, 2008)	26
Şekil 2. 7: Dünya toryum rezervlerinin yüzde dağılımları (USGS, 2014)	29
Şekil 2. 8: Bazı NTE yataklarının rezerv büyüklüğü (T.C. ETKB, 2014)	30
Şekil 3. 1: Çalışma sahası haritası	39
Şekil 3. 2: Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi Denver çeneli kırıcı	41
Şekil 3. 3: Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi merdaneli kırıcı	42
Şekil 3. 4: Numune öğütmede kullanılan Retsch agat öğütücü	43
Şekil 3. 5: Bilyalı değirmen ve öğütücü ortam	44
Şekil 3. 6: Witeg marka metalurjik fırın	44
Şekil 3. 7: Nem analizlerinde kullanılan Memmert ULM500 etüv	45
Şekil 3. 8: Tane boyutu analizlerinde kullanılan Retsch elekler	45
Şekil 3. 9: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (TTM MERLAB, 2015)	47
Şekil 3. 10: Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı (TTM MERLAB, 2015)	48
Şekil 3. 11: Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı	49
Şekil 3. 12: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop	51
Şekil 3. 13: Hanna HI221 pH metre	52
Şekil 3. 14: Brookhaven Zeta Plus zetametre	53
Şekil 3. 15: Wise Bath WSB30 karıştırmalı su banyosu	53

Şekil	3. 16: Liç sonrası katı-sıvı ayrımı işlemi
Şekil	4. 1: Tüvenan numunenin nem analizi grafiği55
Şekil	4. 2: Merdaneli kırıcı çıkışı elek altı ve elek üstü eğrileri
Şekil	4. 3: Tüvenan numunenin elek fraksiyonlarına göre dağılım grafiği
Şekil	4. 4: Tüvenan numunenin yüzen ve batan ürünlerinin mikroskop fotoğrafları
Şekil	4. 5: Tüvenan numunenin XRD kırınım deseni
Şekil	4. 6: Elek fraksiyonlarının optik mikroskop fotoğrafları
Şekil	4. 7: Deneysel çalışmalara esas olan numunenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları
Şekil	4. 8: Deneylere esas olan numunenin ince kesit fotoğrafları
Şekil	4. 9: Deneylere esas olan numunenin parlak kesit fotoğrafları
Şekil	4. 10: Tüvenan numunenin pH profili67
Şekil	4. 11: Tüvenan numunenin zeta potansiyeli eğrisi
Şekil	4. 12: H ₂ SO ₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği
Şekil	4. 13: H ₂ SO ₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği
Şekil	4. 14: H ₂ SO ₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği
Şekil	4. 15: H ₂ SO ₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği
Şekil	4. 16: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği
Şekil	4. 17: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği
Şekil	4. 18: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği
Şekil	4. 19: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği
Şekil	4. 20: HNO ₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği
Şekil	4. 21: HNO ₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği

Şekil	4. 22: HNO ₃ asit liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği
Şekil	4. 23: HNO ₃ asit liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği
Şekil	4. 24: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği
Şekil	4. 25: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin liç süresine göre değişim grafiği
Şekil	4. 26: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin baz miktarına göre değişim grafiği
Şekil	4. 27: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği
Şekil	4. 28: HNO ₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin tane boyutuna göre değişim grafiği
Şekil	4. 29: Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin kavurma sıcaklığına göre değişim grafiği
Şekil	4. 30: Th ve NTE (Ce, Nd, la) çözünme verimlerinin kavurma süresine göre değişim grafiği
Şekil	4.31: Liç süresinin Th ve NTE (Ce, Nd, La) verimlerine etkisi
Şekil	4. 32: Farklı çözücülerin Th çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği
Şekil	4. 33: Farklı çözücülerin Ce çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği
Şekil	4. 34: Farklı çözücülerin Nd çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği
Şekil	4.35: Farklı çözücülerin La çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği100

TABLO LÍSTESÍ

Sayfa No

Tablo 2. 1: Uranyumun özellikleri (Zararsız, 2005)
Tablo 2. 2: Bilinen kazanılabilir uranyum kaynakları (World Nuclear Association, 2014)
Tablo 2. 3: Dünya'da ve Türkiye'de üretilen elektriğin enerji kaynaklarına göre dağılımı (T.C.ETKB, 2013)
Tablo 2. 4: Ülkelere göre nükleer reaktör sayıları (T.C. ETKB, 2013)
Tablo 2. 5: Akkuyu nükleer santral proje bilgileri (T.C. ETKB, 2013)
Tablo 2. 6: Sinop nükleer santral proje bilgileri (T.C. ETKB, 2013) 11
Tablo 2. 7: Toryumun fiziksel özellikleri (Kaya, 2002) 15
Tablo 2. 8: Düşük çözünürlük gösteren toryum bileşikleri (İpekoğlu, 1983)16
Tablo 2. 9: Toryum mineralleri (Akar ve Özmerih, 1974)
Tablo 2. 10: Dünya toryum rezervleri (USGS, 2014)
Tablo 2. 11: Dünya Nadir Toprak Oksitleri (NTO) talep, fiyat, üretim ve tüketim durumu (2008-2013) (T.C. ETKB, 2014)
Tablo 4. 1: Merdaneli kırıcı çıkışı tane boyut dağılımı sonuçları
Tablo 4. 2: Tüvenan numunenin fraksiyonel tane boyut analizi sonuçları 57
Tablo 4. 3: Fraksiyonlara ait yoğunluk deneyi sonuçları
Tablo 4. 4: Tüvenan numunenin yüzdürme batırma deney sonuçları 59
Tablo 4. 5: Tüvenan numunenin komple kimyasal analiz sonuçları
Tablo 4. 6: Tüvenan numunenin saf su içerisinde süreye bağlı pH profilleri

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
μm ppm psi pH MW GW MPa °C	 Mikrometre Milyonda bir (parts per million) Inch kare başına pound (Pounds per square inch) Hidrojen konsantrasyonunun kologaritması Megawatt Gigawatt Megapascal Santigrat
Kısaltmalar	Açıklama
PKO ADU K.K. NTE NTO XRD SEM ICP-MS	 Pülpte Katı Oranı Amonyum diuranat (Ammonium diuranate) Kızdırma Kaybı Nadir Toprak Elementleri Nadir Toprak Oksitleri X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction) Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (Inductive Coupled
VPN PSMA ARC LWR HTGR	 Plasma Mass Spectromerty) : Vickers Piramit Numarası : Poli Strien-Ko-Maleik Anhidrür : Adyabatik Rezonans Krosing (Adiabatic Resonance Crossing) : Radkowski Hafif Su Reaktörü (Light Water Reactor) : Yüksek Sıcaklıklı Gaz Soğutmalı Reaktörler (High Temperature Gas Cooled Paactor)
FBR HWR PWR PBMR ICRP ASTM TAEK DPT MTA TMMOB ETKB TÜBİTAK USGS	 : Hızlı Üretici Reaktör (Fast Breeder Reactor) : Ağır Su Reaktörleri (Heavy Water Reactor) : Basınçlı Su Reaktörleri (Pressurized Water Reactor) : Çakıl Yataklı Modüler Reaktör (Pebble Bed Modular Reactor) : Uluslararası Radyasyondan Korunma Komitesi (International Committee of Radiation Protection) : Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (American Society for Testing and Materials) : Türkiye Atom Enerjisi Kurumu : Devlet Planlama Teşkilatı : Maden Tetkik ve Arama : Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği : Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu : ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TÜRKİYE'DEKİ TORYUM CEVHERLERİNDEN KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME YÖNTEMLERİYLE TORYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Tuğba Deniz TOMBAL

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İlgin KURŞUN

İnsan nüfusunun hızla arttığı ve enerji arzının talepleri karşılamakta zorlandığı son yıllarda, özellikle alternatif enerji kaynakları için hızlı bir arayış içine girilmiştir. Bunun başlıca nedeni, mevcut enerji kaynaklarının belirli bir ömrünün kalmış olduğu bilimsel gerçeğidir. Bu nedenle bilim insanları mevcut kaynaklar tükendiği zaman enerji talebini nasıl karşılayacakları hususunda yoğun araştırmalara başlamışlardır.

Günümüzde nükleer enerji en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul görülmektedir. Bunun en temel nedeni, petrol ve doğal gaz gibi en çok ihtiyaç duyulan enerji kaynaklarının geniş rezervlere sahip olsa da yenilenemez oluşudur. Bundan dolayı birçok ülke nükleer araştırmalara ve nükleer enerjiden faydalanmaya yönelmektedir. Bir nükleer santral işletmek için zenginleştirilmiş uranyuma ihtiyaç vardır. Uranyum fisyon tepkimesine girerek bölünür ve böylelikle çok yüksek miktarda enerji açığa çıkar.

Toryum (Th) da uranyum (U) gibi diğer bir radyoaktif elementin varlığına bağlı olmadan doğada kendi başına var olan bir radyoaktif elementtir. Bu nedenle toryum, özellikle nükleer enerji açısından oldukça önemli bir konumda bulunmaktadır. Toryum yakıt döngüsünde uranyuma nazaran daha az plütonyum ve diğer trans–uranyum elementleri üretildiği için, toryum en temiz nükleer santral yakıtı olarak kabul edilmektedir. Ancak, toryuma dayalı nükleer santraller henüz endüstriyel olarak devreye girmemiştir ve bu nedenle de toryum hala sırasını bekleyen bir nükleer yakıt hammaddesidir.

Bu tez kapsamında, nükleer enerji, nükleer santraller ile bu bağlamda Dünya'da ve Türkiye'de bulunan toryum cevherleri hakkında bir literatür incelemesi yapılmıştır. Daha sonra literatürden elde edilen bilgiler ısığında bir dizi denevsel calısmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Eskişehir-Kızılcaören yöresindeki üç bölgeden cevher numuneleri alınmıştır. Numuneler üzerinde yapılan ön karakterizasyon çalışmaları sonucunda bu üç bölgenin de kimyasal içerik ve mineralojik açıdan benzer özellikler taşıdığı görüldüğünden, deneysel çalışmalara bu üç bölgeden alınan numunelerin harmanlanması ile elde edilen kompozit numune ile devam edilmiştir. Temsili numuneler üzerinde bir dizi karakterizasyon, cevher hazırlama ve zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında fiziksel özelliklerin saptanması amacıyla tane boyut analizi, nem analizi, yoğunluk tayini; kimyasal özelliklerin saptanması amacıyla kimyasal analizler; mineralojik özelliklerin saptanması amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, ince ve parlak kesit çalışmaları ve optik mikroskop incelemeleri ve fizikokimvasal özelliklerin saptanması amacıvla da pH profilinin çıkartılması ve zeta potansiyeli ölçüm deneyleri yapılmıştır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları kapsamında ise laboratuvar ölçekli kimyasal çözündürme deneyleri yapılmıştır. Th ve Nadir Toprak Elementleri (NTE) (Seryum (Ce), Neodimyum (Nd), Lantan (La))'lerin değerlendirilebilmesi için cevherin sülfürik (H₂SO₄), hidroklorik (HCl) ve nitrik (HNO₃) asitle ve sodyum hidroksit (NaOH) ile liçi incelenmiş ve en uygun liç parametreleri araştırılarak toryum ve NTE (Ce, La, Nd) kazanım imkanları irdelenmiştir. Ayrıca, sülfatlayıcı kavurma sonrasında su liçi gibi işlemlerin uygulanabilirliği ve tane boyut değişiminin Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Deneylere esas olan numunelerin orijinal nem içeriklerini kaybetmeden gerçekleştirilen nem analizleri sonucunda kompozit toryum numunesinin toplam %0,14 nem içerdiği belirlenmiştir. Nem analizini takiben, tane boyut analizi yapılmış ve d_{50} ve d_{80} boyutları sırasıyla 0,45 mm ve 1,58 mm olarak tespit edilmiştir.

Numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi (ICP) yöntemiyle gerçekleştirilen komple kimyasal analizler sonucunda numunenin majör oksit ve iz element içerikleri ortaya konmuştur. Yapılan analizler sonucunda numunenin %2,79 La, %2,27 Ce, %0,29 Nd, 450 ppm Y, %0,69 Th ve 200,3 ppm U içerdiği belirlenmiştir.

XRD (X-ışını kırınımı) ölçümleri sonucunda numunenin yüksek oranda fluorit (CaF₂) ve plumbian-barit ((Ba, Pb)SO₄) içerdiği belirlenmiştir. Numunede bulunan nadir toprak ve toryum içeren bastnazit ((Ce, La)FCO₃) ve diğer minerallerin XRD'de görülmesi mümkün olmamış, ancak ICP-MS ve SEM analizlerinde tespit edilebilmiştir.

Deneylere esas olan numunenin çözünme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla - 106 μ m, -75 μ m ve -38 μ m olmak üzere üç farklı boyut grubunda kimyasal çözündürme deneyleri yapılmıştır. Liç deneylerinde; üç farklı asit ve bir baz kullanımış ve bu asitler ve bazla denenen tüm parametreler sonucunda, en iyi sonuç -38 μ m boyutunda, HNO₃ kullanımında ve %35 PKO, 400 kg/ton HNO₃ miktarı, 120 dak. liç süresi ve 60°C liç

sıcaklığı koşullarında elde edilmiş olup kompozit numune için %94,32 Th çözünme verimi ve %82,35 Ce, %77,43 Nd ve %70,21 La çözünme verimleri elde edilmiştir.

Klasik liç çalışmalarında Th içeriği belli bir seviyeye kadar getirilebilse de Ce, Nd ve La içeriklerinin hala istenilen düzeyde olmadığı görüldüğünden liç öncesi hazırlama işlemlerinin çözünmeye olan etkisi araştırılmıştır. Numuneye 2 saat boyunca sülfatlayıcı kavurma işlemi ve akabinde su liçi yapılmıştır. 200 °C kavurma sıcaklığı koşullarında %96,78 Th çözünme verimi ve %89,42 Ce, %81,92 Nd ve %83,6 La çözünme verimleri elde edilmiştir. 1, 2, 4 ve 6 saat süren kavurma işlemleri sonucunda optimum kavurma süresi 2 saat olarak belirlenmiş olup %96,83 Th çözünme verimi ve %89,21 Ce, %81,43 Nd ve %80,92 La çözünme verimleri elde edilmiştir. Yapılan kavurma deneylerinden elde edilen optimum koşullar ışığında 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 10 saat liç süresi şartlarında su liçi optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda optimum liç süresi 4 saat olarak belirlenmiş olup %97,19 Th çözünme verimi ve %91,22 Ce, %91,09 Nd ve %88,43 La çözünme verimleri elde edilmiştir.

Haziran, 2015, 132 sayfa

Anahtar Kelimeler: Toryum, Nadir Toprak Elementleri, Kimyasal Çözündürme, Bastnazit

SUMMARY

M.SC THESIS

INVESTIGATION OF THE RECOVERING OF THORIUM WITH CHEMICAL SOLIBILIZATION METHODS FROM THORIUM ORES IN TURKEY

Tuğba Deniz TOMBAL

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Mining Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. İlgin KURŞUN

Recent years, not only the human population is rapidly increasing but also offerings of energy are being forced to supply its requests, people have entered into a quick search, especially for alternative energy sources. The main reason for this energy sources has remained a particular life of existing. Therefore, the scientists have started intensive researches in respect of how they would provide the energy demand when available resources would have been exhausted.

Nuclear energy is accepted as one of the most important energy sources in the world. The basic reason of this is the much-needed energy resources such as oil and natural gas are non-renewable even though they are possessed of large reserves. Therefore, many countries steer for nuclear researches and taking advantage of nuclear energy. There is a need for enriched uranium in order to operate a nuclear power plant. Uranium is divided by reacting fission reaction and thus a very high amount of energy is emerged.

Thorium, such as uranium, is a radioactive element which exists in nature on its own without depending on the presence of an other radioactive element. Therefore, thorium exists in quite a prominent position especially in terms of nuclear energy. Thorium is considered as the cleanest nuclear power plant fuel in the cause of less plutonium and other trans-uranium elements are produced than uranium in thorium fuel cycle. It is intended to be used in the place of uranium in nuclear reactors for the less damage to the environment than uranium. However, thorium-based power plants have not yet built industrially, and therefore, thorium is still a nuclear fuel material that is waiting for its sequence.

In this thesis, a literature review including nuclear energy, nuclear power plants, and thorium ores in the World and in Turkey was practised. Subsequently, experimental studies were performed by the informations obtained from the literature. In this context, the samples were taken from the three areas in Eskisehir-Kizilcaoren region. Experimental studies were continued with the composite sample obtained by mixing the samples from these three regions in order to be shown that these three regions point out similar features as a result of preliminary characterization studies performed on the samples. Various characterization, ore dressing and enrichment experiments were executed on representative samples. Within the characterization studies; particle size analysis, moisture analysis and density determination were procedured in order to determine the physical properties, chemical analysis were procedured in order to determine the chemical properties, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) investigations, microsection and polished section studies and optical microscope examinations were procedured in order to determine the mineralogical properties and pH profile extraction and zeta potential measurement in order to determine the physicochemical properties. Laboratory scale chemical leaching experiments were executed in the context of ore dressing and enrichment studies. In order to recover Th and REE (Ce, Nd, La)'s, leaching of ore with sulphuric (H₂SO₄), hydrochloric (HCl) and nitric (HNO₃) acids and sodium hydroxide (NaOH) was examined and thorium and REE (Ce, Nd, La) recovery opportunities were discussed by researching the optimal leaching parameters.

As a result of moisture analysis of the samples performed without losing their original moisture content, it was determined that composite thorium samples contained 0,14% total moisture. Following the moisture analysis, particle size analysis was performed and as a result of the sieve analysis the d_{50} and d_{80} sizes were determined to be 0,45 mm and 1,58 mm respectively.

In order to determine the chemical contents of the samples, major oxides and trace element contents of the samples were determined by ICP method. As a result of the analyzes performed, the samples contain 2,79% La, 2,27% Ce, 0,29% Nd, 450 ppm Y, 0,69% Th, and 200,3 ppm U.

As a result of XRD measurement, the sample contains highly fluoride- CaF_2 and plumbian barite-(Ba,Pb)SO₄. Rare earths, thorium containing bastnaesite and other minerals in the sample couldn't be detected in the XRD, but they could be detected in the ICP-MS and SEM analyzes.

The chemical leaching tests were performed in three different particle sizes as -106 μ m, -75 μ m and -38 μ m, in order to determine the dissolution characteristics of the samples. In the leaching experiments; three different acids and a base were used. As the result of all parameters tested with these acids and a base, the best result was obtained in -38 μ m size, using of HNO₃ at %35 solids, amount of 400 kg/t acid, 120 min. leaching time, 60°C leaching temperature with; 94,32% Th dissolution yield and 82,35% Ce, 77,43% Nd and 70,21% La dissolution yields.

The effect of dissolution of the preperation processes prior to leaching was investigated in the cause of Ce, Nd and La contents were still not seen to be at the desired levet even though Th content was able to be brought up to a certain level with standard leaching studies. Sulphating roasting process and water leaching were performed for 2 hours. At 200°C roasting temperature condutions 96,78% Th dissolution yield and 89,42% Ce, 81,92% Nd and 83,6% La dissolution yields were obtained. As a result of 1, 2, 4 and 6 h of the roasting, the optimum roasting period was determined as 2 hours and 96,83% Th dissolution yield and 89,21% Ce, 81,43 Nd and 80,92% La dissolution yields were obtained. Derived from roasting experiments performed in optimum conditions, water leaching optimization experiments were performed under the conditions of 1, 2, 3, 4, 6, 8, and 10 hours of the leaching time. As the optimum leaching time was determined as 4 hours, 97,19% Th dissolution yield and 91,22% Ce, 91,09% Nd and 88,43% La dissolution yields were obtained.

June, 2015, 132 pages

Keywords: Thorium, Rare Earth Elements, Chemical Leaching, Bastnaesite

1. GİRİŞ

Türkiye toryum rezervleri açısından Dünya'da önemli bir konuma sahiptir. Toryuma dayalı nükleer santrallerin henüz ticari olmayıp, deneme safhasında olması ve bu sektörün dışındaki kullanımının sınırlılığı nedeniyle, dünyada bu güne kadar, toryum aramalarına fazla önem verilmemiştir. Mevcut veriler ışığında, dünya toryum rezervlerinin yaklaşık %22'sinin Türkiye'de bulunduğu bilinmektedir. Bu bilgi de Türkiye'yi toryum üretimi ve nükleer enerji açısından oldukça önemli ve stratejik bir noktaya taşımaktadır.

Toryum direkt olarak kendiliğinden bölünen (fisil) radyoaktif yakıt olmayıp, nükleer reaktör içinde nötron bombardımanı ile bölünebilir ürün veren verimli bir maddedir. Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamış olmasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, İngiltere ve ABD'de araştırma/geliştirme çalışmaları bulunmaktadır. Toryumun nükleer yakıt olarak kullanılması konusunda en önemli çalışma Rusya'da Kurchatov Enstitüsü'nde yapılmaktadır. 2002 yılından beri süregelen çalışmalar ABD'de kurulu Thorium Power firması tasarımlarına göre yürütülmektedir. Planlanan toryum reaktöründe yakıt yenilemesinin 9 yılda bir yapılması öngörülmektedir.

Toryum oksit ayrıca havacılık ve uzay araştırmalarında, pota ve seramik parça imalatında, bilimsel cihazlarda da kullanılır. Elektron koparmak için gereken enerji düşük ve elektron emisyonu yüksek olduğundan, toryum metali tungsten lamba filamentleri kaplamasında, elektronik cihazlarda ve televizyonlarda kullanılmaktadır. Yüsek saflıkta toryum az miktarda, özel optik camlarda kullanılır. Ayrıca endüstride; sülfür dioksiti sülfür trioksite, karbon monoksiti su gazına, amonyumu nitrik aside oksitlemek için katalizör olarak kullanılır. İlave olarak toryum, birçok organik reaktifin bileşenidir.

Nadir Toprak Elementleri (NTE); periyodik tabloda kimyasal açıdan benzer özellikte olan ve lantanitler olarak da adlandırılan, atom numarası 57 olan lantanyum (La)'dan 71 olan lutesyum (Lu)'a kadar olan elementler ile tablodaki ayrı bir grubun birleşiminden oluşmaktadır. Ticari olarak lantanyum'un hemen üzerinde konumlanmış 21 atom numaralı skandiyum ve 39 atom numaralı yttriyum olmak üzere bu iki element de NTE olarak nitelendirilmektedir. NTE'ler yttriyum [Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, (Y)] ve lantanit (seryum) [(La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu] alt gruplarına ayrılmaktadırlar (Naumov, 2008).

Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali bilinmekle birlikte, bunlardan sadece üç tanesinin cevher minerali olarak önemi bulunmaktadır. Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve xenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir (Eti Maden, 2006; Naumov, 2008).

Bu çalışma kapsamında, Eskişehir Kızılcaören bölgesinden alınan tüvenan numune üzerinde fiziksel özelliklerin saptanması amacıyla nem, yoğunluk, elek analizi deneyleri; kimyasal özelliklerin saptanması amacıyla kimyasal analizler; mineralojik özelliklerin saptanması amacıyla XRD, SEM, ince kesit çalışmaları, fraksiyonların fotoğraflanması; elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla pH profili ve zeta potansiyeli ölçümleri ve çözünme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla kimyasal çözündürme deneyleri (PKO, çözücü cinsi, çözücü miktarı, sıcaklık, çözünme süresi) yapılmıştır.

Çalışmanın temelini Eskişehir bölgesinde yoğunlaşmış, üç ayrı bölgeden oluşan yüksek ThO₂ ve NTE'ler içeren toryum cevheri oluşturmaktadır. Yapılan kimyasal analiz sonucunda cevherin %0,69 Th, %2,27 Ce, %0,29 Nd ve %2,79 La içerdiği gözlenmiştir. Bu kapsam dahilinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında üç farklı bölgeden alınan numunenin benzer özellikler gösterdiği saptandığından çalışmalara kompozit numune ile devam edilmiştir. Cevher numuneleri üzerinde öncelikle ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon bulgularının yorumlanmasıyla zenginleştirme deneylerine geçilmiştir. Kimyasal çözündürme deneylerinde farklı liç parametreleri (PKO, çözücü cinsi, çözücü miktarı, liç süresi, sıcaklık) denenerek toryumun ve nadir toprak elementlerinin çözünme koşulları ortaya konulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

Teknolojinin ilerlemesi, nüfusun artması, insanın dünyaya hakim olma düşüncesi enerjiye olan talebi hızla artırmaktadır. Enerji elde etme yöntemlerinin çevreye belli oranlarda negatif etkileri olmaktadır. Diğer taraftan gelecek nesiller için fosil yakıt kaynaklarından kömürün 250 yıl, petrolün ise 50 yıl sonra tükeneceği düşünüldüğünde bunların yerine yeni enerji kaynaklarının ikame edilmesinin ne kadar gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır (Akkoyunlu, 2006). Günümüzde dünyadaki enerji üretimi daha çok fosil yakıtlı termik santraller, hidroelektrik ve nükleer enerji santrallerinden karşılanmaktadır (Kadıoğlu ve Tellioğlu, 1996).

Türkiye'de yaygın olarak kullanılan fosil kökenli petrol, kömür, doğalgaz gibi enerji kaynaklarının sınırlı olması, bu kaynakların kullanımında verimliliğin arttırılmasını ve yeni enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması gereğini ortaya çıkarmaktadır. Böylece enerji açısından dışa bağımlılığın yarattığı olumsuz etkiler azaltılabilecektir (Kadıoğlu ve Tellioğlu, 1996).

Genel olarak enerji, özellikle de elektrik enerjisi, uzun yıllar, ülkemizin en önemli sorunlarının başında gelmiştir. Bugün içinde bulunduğumuz enerji darboğazının, önümüzdeki yıllarda da devam edeceği anlaşılmaktadır. Enerji sektöründe teknolojik yenilik, çok boyutludur. Buna göre; eski, hantal ve verimsiz enerji teknolojileri, ilke olarak kullanılmamalı, maliyet düşürücü teknolojilere öncelik verilmelidir. Diğer bir husus da, Türkiye gibi gelişen ekonomilerin eskimiş enerji sistemlerinin tutsağı olmamasının, yeni, yenilenebilir ve temiz enerji teknolojilerine yatırım yaparak, bu alandaki az gelişmişliğini, çok büyük bir ekonomik ve toplumsal gelişme atılımına dönüştürmelisinin gerekliliğidir (Atılgan, 2000).

2.1. NÜKLEER ENERJİ

Nötronun 1932'de Sir James Chadwick tarafından keşfinden sonra II. Dünya Savaşı'nın da etkisiyle nükleer bilim hızlı bir şekilde gelişmiştir. 1939'da atomun bölünmesi (fisyon) ile enerjinin açığa çıktığı keşfedilmiştir. Bu olaydan daha sonra 1943'de ilk

kontrol edilebilen zincirleme reaksiyon, 1945'de ilk atom silahı ve 1951'de nükleer enerji kullanılarak ilk elektrik üretimi gerçekleşmiştir. Böylece nükleer enerji 20 yıl gibi bir süreçte temel prensiplerden pratik uygulama aşamasına gelmiştir (TAEK, 2010).

Amerika Birleşik Devletleri'ni takiben nükleer enerji İngiltere'de 1953'de, Rusya'da 1954'de, Fransa'da 1956'da ve Almanya'da 1961'de elektrik üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. 1960'larda on ülke ve bunu takiben 1970'lerde on ülke daha nükleere dayalı elektrik üretimine başlamıştır. 1970'lerin başındaki petrol krizi nükleer güç santrallerine talebi artırmıştır ve bu santrallerin kurulma dalgasını başlatmıştır. Sonraki on yılda dünya ekonomisindeki yavaşlama ve fosil yakıt fiyatlarındaki düşüş, nükleer enerji talebindeki büyümeyi kısıtlamıştır. Bunun yanı sıra ABD'deki Three Mile Island (1979), Rusya'daki Chernobyl (1986) ve Japonya'daki Fukushima (2011) kazalarının etkisi ile nükleer tesislerin güvenliği hakkında kamuoyunda ciddi endişeler oluşmuştur. Bütün bu faktörler 1990'larda nükleer enerjinin gelişmesinde yavaşlamaya sebep olmuştur. Bununla beraber bazı ülkeler reaktör yapımına devam etmişlerdir ve bu da nükleer enerji üretiminde sınırlı bir artışa neden olmuştur (TAEK, 2010). Şekil 2.1'de nükleer enerjinin 1965-2010 yılları arası gelişimi görülmektedir.



Şekil 2. 1: 1965-2010 yılları arası nükleer enerjinin tarihsel gelişimi, (TAEK, 2010)

Nükleer teknoloji, günümüzde dünyanın elektrik gereksinmesinin %17'sini karşılamanın yanı sıra, tıpta ve endüstride kullanılan birçok izotopun üretilmesi ile de insanlığın hizmetindedir (Akkoyunlu, 2006).

Nükleer teknoloji, mevcut ve oluşacak enerji gereksiniminin karşılanması için oldukça iyi bir alternatiftir ve pek çok avantaja sahiptir. Konsantre yakıt kullanılması, üretim ve taşıma giderlerinin düşük olmasından ve az atık ortaya çıkmasından dolayı oldukça avantajlıdır. Kullanılan yakıtın ucuz olması ve stoklanabilir olması da bir diğer avantajıdır. Yerli kaynakların bulunması, kaynağa güvenilir olarak zamanında ve kesintisiz ulaşılmasını, dolayısıyla arz–talep dengesinin korumasını sağlar. Nükleer enerji, sanılanın aksine ekonomiktir, sera ve asit yağmuru etkisi olmamasından dolayı da çevreyi kirletmez. Enerji açığını oldukça çabuk bir şekilde kapatacak kapasitededir. Kalkınmayı hızlandırıcı ve ileri bir teknolojiye sahiptir (Kaya, 2008).

Nükleer enerjinin birçok avantajı olmasıyla beraber, dezavantajları da vardır. En önemli dezavantajı, canlılar ve çevre açısından süregelen kuşkular ve önyargılardır. Bilimin barışçıl kullanılmaması ve atom bombası yapılabilme ihtimali ise bu kuşkuların başında gelmektedir. Bir diğer önyargı nedeni de atığın imha edilmesinde yaşanılan problemlerdir. Yapım ve yakıt çevirimi maliyetlerinin yüksek olması da önemli bir dezavantajdır. Nükleer enerji yenilenemeyen bir enerjidir, dolayısıyla belirli bir zaman sonra tükenecektir (Kaya, 2008).

2.1.1. Nükleer Enerji ve Uranyum

Bugün için, nükleer enerji hammaddesi kapsamına uranyum ve toryum girmektedir. Uranyum doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Çeşitli elementlerle bileşik yaparak uranyum minerallerini meydana getirir. Yerkabuğunda yüzlerce uranyum içeren mineral olmakla birlikte; bunların büyük çoğunluğu ekonomik boyutta uranyum içermezler. Ekonomik yatak oluşturanlar, otinit, peşblend (uraninit), kofinit ve torbernit'dir (DPT,1996).

Taşınma sırasında uygun redüksiyon (indirgeme) şartlarıyla karşılaştıklarında +4 değerlikli uranyuma redüklenerek uraninit ve peşblend (uranyum oksit içeren maden cevheri) halinde çökelir ve böylece uranyum yatakları oluşur (Zararsız, 2005). Tablo 2.1'de uranyumun özellikleri gösterilmiştir.

Malzeme Özellikleri		
Atom Numarası	92	
Element Serisi	Aktinitler	
Simge	U	
Grup, periyod, blok	3B, 7, f	
Görünüş	Metalik gri	
Atom Ağırlığı	238,0289	
Maddenin Hali	Katı	
Kaynama Noktası (°C)	3818	
Ergime Noktası (°C)	1132	
Yoğunluk (gr/cm ³)	19,07	
Sıvı haldeki yoğunluğu (gr/cm3)	17,3	
Ergime Isısı (kj-mol)	15,48	
Buharlaşma Isısı (kcal/g-atom)	110	
Isı kapasitesi (J/mol*K)	0,12	
Kaynaşma (Füzyon) Isısı (kcal/g-atom)	2,7	
Kristal Yapısı	Ortorombik	
Atom Yarıçapı (pm)	156	
Elektriksel İletkenlik (ohm ⁻¹)	0,034	
Isıl iletkenlik (cal/(s/cm/°C))	0,064	
Özgül Isı kapasitesi (cal/g)	0,028	

Tablo 2. 1: Uranyumun özellikleri (Zararsız, 2005)

Uranyum cevheri doğada bulunuş şeklinden nükleer reaktörde kullanılacak yakıt haline getirilinceye kadar birçok evreden geçer. Bunlar:

- Cevher arama,
- Cevher yatağının işletilmesi, cevher çıkarma,
- Sarı pasta üretimi,
- Sarı pasta arıtma (ADU yapımı),
- Kalsinasyon ve UO₂'ye indirgeme,
- UO₂'nin UF₄'e dönüştürülmesi,
- UF₄'den UF₆ yapımıdır.

Uranyum uluslararası piyasalarda nükleer enerji hammaddesi olarak, sarı pasta halinde işlem görür. Ürün standardı olarak sarı pastanın en az %60 U içermesi istenmekte ve UO_2 , UF_6 gibi arıtılmış bir uranyum bileşiğinde diğer elementlerin toplamının 1 gr uranyum için 300 ppm'den fazla olmaması gerekmektedir (DPT, 1996).

2.1.2. Uranyumun Dünya'daki ve Türkiye'deki Rezerv Durumu

Dünyadaki nükleer enerji üretim programları paralelinde, nükleer hammadde potansiyeli ve yakıt çevrimleri konusundaki çalışmalar ve araştırmalar sürdürülmektedir. Nükleer gücün uzun süreli enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi, bu santrallerde yakıt olarak kullanılan ve stratejik bir madde olan uranyumun yeterince sağlanabilmesine bağlıdır (Zararsız, 2005). Dünya bilinen kazanılabilir uranyum kaynakları Tablo 2.2'de verilmiştir.

	U (ton)	Dünya %
Avustralya	1.706.100	%28,9
Kazakistan	679.300	%11,5
Rusya	505.900	%8,6
Kanada	493.900	%8,4
Nijerya	404.900	%6,9
Namibya	382.800	%6,5
Güney Afrika	338.100	%5,7
Brezilya	276.100	%4,7
ABD	207.400	%3,5
Çin	199.100	%3,4
Moğolistan	141.500	%2,4
Ukrayna	117.700	%2,0
Özbekistan	91.300	%1,6
Botsvana	68.800	%1,2
Tanzanya	58.500	%1,0
Ürdün	33.800	%0,6
Türkiye	9.129	%0,16
Diğer	191.500	%3,2
Dünya Toplam	5.905.829	

Tablo 2. 2: Bilinen kazanılabilir uranyum kaynakları (World Nuclear Association, 2014)

Türkiye'de uranyum aramalarına 1990 yılı sonuna kadar devam edilmiş ve 5 yatakta toplam 9.129 ton görünür uranyum rezervi ortaya konulmuştur. Bulunan uranyum yataklarının tenör ve rezervleri aşağıda verilmiştir.

- Köprübaşı-Manisa: %0,4-0,05 U₃O₈ ortalama tenörlü, 1.351 tonu Kasar tipi, 1.201 tonu Taşharman tipi, 300 tonu Ecinlitaş tipi olmak üzere toplam 2.852 ton görünür rezervi vardır. Cevher, neojen yaşlı sedimanlar içindedir.
- Fakılı-Uşak: %0,05 U₃O₈ ortalama tenörlü, 490 ton görünür rezervi vardır. Cevher, neojen yaşlı sedimanlardadır.

- Küçükçavdar-Aydın: %0,04 U₃O₈ ortalama tenörlü, 208 ton görünür rezervi vardır. Cevher, neojen yaşlı sedimanlardadır.
- Sorgun-Yozgat: %0,1 U₃O₈ ortalama tenörlü, 3.850 ton görünür rezervi vardır. Cevher, eosen yaşlı sedimanlardadır.
- Demirtepe-Aydın: %0,08 U₃O₈ ortalama tenörlü, 1.729 ton görünür rezervi vardır. Cevher, paleozoyik yaşlı şistlerdeki fay zonlarındadır (DPT, 1996).

2.1.3. Nükleer Santraller

Nükleer enerjiyi elektrik enerjisine çeviren nükleer güç santralleri; yüksek teknolojiye sahip, tasarlanmasından işletmeden çıkarılmasına kadar tüm safhalarda sürdürülen faaliyetlerde özel uygulamalar gerektiren, sadece bu enerji üretimine ait bir uygulama olarak bağımsız bir düzenleme kuruluşu denetiminde işletilen tesislerdir (TMMOB Fizik Mühendisleri Odası, 2011)

2.1.3.1. Dünya'da ve Türkiye'de Nükleer Santraller

Dünya'da Nükleer Santrallere İlişkin Sayısal Veriler

Dünya'da elektrik üretiminde kömür ilk sırayı alırken, ikinci sırada doğalgaz gelmektedir. Ülkemizde ise doğalgaz ilk, kömür ikinci sırada yer almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi oranı dünyada %3,7 iken, ülkemizde %3,1 seviyesindedir. Dünya elektrik ihtiyacının yaklaşık %13'ü nükleer enerjiden karşılanmaktadır (T.C. ETKB, 2013). Tablo 2.3'de Dünya'da ve Türkiye'de üretilen elektriğin enerji kaynaklarına göre dağılımı gösterilmiştir.

Enerji Kaynakları	Dünya (%)	Türkiye (%)
Petrol	4,6	1,5
Doğalgaz	22,2	43,7
Kömür	40,6	27,5
Hidrolik	16	24,2
Nükleer	13	0
Diğer (Yenilenebilir, vb.)	3,7	3,1
TOPLAM	21.431 TWh	240 TWh

Tablo 2. 3: Dünya'da ve Türkiye'de üretilen elektriğin enerji kaynaklarına göre dağılımı
(T.C.ETKB, 2013)

2030 yılına kadar 164 nükleer reaktör yapılması planlanmakta olup 317 nükleer reaktör ise ülkelerin nükleer programlarında yer almaktadır (T.C. ETKB, 2013). Şekil 2.2'de Dünya'daki nükleer güç reaktörler sayısı şematize edilmiştir.



Şekil 2. 2: Dünya'daki nükleer güç reaktörleri sayısı (T.C. ETKB, 2013)

15 ülkede nükleer santrallerin elektrik üretimindeki payı %20'nin üzerindedir. Nükleer reaktör sayısı bakımından 104 reaktör ile ABD birinci, elektrik üretiminde nükleerin payı bakımından ise %78 ile Fransa birinci sırada yer almaktadır (T.C. ETKB, 2013). Tablo 2.4'de ülkelere göre nükleer reaktör sayılar gösterilmiştir.

Ülkeler	Net Enerji İthalatı (%)	Elektrik Üretiminde Nükleer (%), 2011	İşletmedeki Nükleer Reaktör Sayısı	İnşa Halindeki Nükleer Reaktör Sayısı	Ülke Nüfusu /İstanbul Nüfusu
ABD	22	19	104	3	24
Fransa	53	78	58	1	5
Japonya	86	18	50	2	9
Rusya	-72	18	33	11	10
Güney Kore	85	35	23	4	4
Kanada	-40	15	20	-	3
Hindistan	32	4	20	7	99
Çin	11	2	16	28	103
Birleşik Krallık	37	16	16	-	5
Ukrayna	39	48	15	2	3,5
İsveç	35	38	10	-	2/3
Almanya	64	18	9	-	6
İspanya	75	20	8	-	3,5
Belçika	79	54	7	-	2/3
Çek Cumh.	35	33	6	-	2/3
Tayvan	90	19	6	2	1,5
İsviçre	53	38	5	-	2/3
Finlandiya	63	32	4	1	1/3
Macaristan	62	43	4	-	2/3
Slovakya	68	54	4	2	1/3
Pakistan	32	4	3	2	13
Arjantin	-3	5	2	1	3
Brezilya	5	3	2	1	15
Bulgaristan	45	33	2	-	1/2
Meksika	-13	4	2	-	7,5
Romanya	-11	5	2	-	4
Ermenistan	76	33	1	-	1/5
İran	-60	0.04	1	-	5
Hollanda	32	4	1	-	Eşit
Slovenya	51	37	1	-	1/7
Birleşik Arap	-116	-	-	1	1/4
Emirlikleri					
TOPLAM	-	13	437	68	

 Tablo 2. 4: Ülkelere göre nükleer reaktör sayıları (T.C. ETKB, 2013)

Türkiye'de Nükleer Santraller

Ülkemizde, doğalgazın %98'i, petrolün %92'si ve kömürün %30'u ithal edilmektedir. Yerli ve yenilenebilir kaynakların üretimini de dikkate aldığımızda enerjide ithal bağımlılığımızın %72 olduğu görülmektedir. Petrol ve doğalgazda dışa bağımlı ülkemizde, nükleer santral yokken petrol ve doğalgaz zengini ülkelerde bile (Güney Afrika, Rusya, ABD, Kanada ve Meksika) nükleer santrallerin bulunması önemli ve anlamlıdır. Diğer yandan, ülkemizde rüzgar, güneş ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji santrallerinin kurulabileceği alan, mevcut arazi kullanım durumlarından dolayı (konut, tarım, orman, kültürel ve doğal sit alanları, yollar vb.) sınırlıdır. Enerji arz kaynaklarımız dışa bağımlı ve kısıtlı iken, elektrik tüketim talebimiz sürekli olarak artmaktadır (T.C. ETKB, 2013).

Ülkemizde son yıllarda nükleer enerjiye gereksinimin mutlak surette zorunlu olduğunun farkına varılmış ve bu nedenle de nükleer santral projeleri üzerine çalışılmaya başlanmıştır. Hali hazırda iki nükleer santral projesi mevcuttur. Bunlardan ilki, Mersin ili Gülnar ilçesi Akkuyu mevkiinde yapılması planlanan santraldir. 13 Aralık 2010 tarihinde Akkuyu NGS Elektrik Üretim A.Ş. adı ile proje şirketi kurulmuş ve faaliyetlerine başlamıştır. Akkuyu Sahası 2011 yılında proje şirketine tahsis edilmiştir. İlk ünitenin 2019 yılında elektrik üretmeye başlaması planlanmaktadır. Diğer ünitelerin ise birer yıl arayla devreye alınması planlanmaktadır (T.C. ETKB, 2013). Akkuyu nükleer santrali ile ilgili bilgiler Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Yaklaşık Maliyet20 milyar dolarReaktör TipiVVER-1200(AES-2006)Ünite Sayısı4 ünite (1200 MW*4)Kurulu Güç4800 MWİşletme Ömrü60 yıl

Tablo 2. 5: Akkuyu nükleer santral proje bilgileri (T.C. ETKB, 2013)

İkinci nükleer santral ise, Sinop ili İnceburun yarımadasının deniz kenarında kurulacak olan nükleer santraldir. 3 Mayıs 2013 tarihinde Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti ile Japonya Hükümeti arasında Sinop'ta NGS tesisine ve işletimine dair anlaşma imzalanmıştır. 2017 yılında inşasına başlanması planlanmaktadır (T.C. ETKB, 2013). Sinop nükleer santrali ile ilgili bilgiler Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

Tablo 2. 6: Sinop nükleer santral proje bilgileri (T.C. ETKB, 2013)

Yaklaşık Maliyet	20 milyar dolar
Reaktör Tipi	ATMEA-1
Ünite Sayısı	4 ünite (1200 MW*4)
Kurulu Güç	4480 MW
İşletme Ömrü	60 yıl

2.1.3.2. Nükleer Santrallerin Çevresel Etkileri

Nükleer santrallerin çevre üzerindeki etkileri uranyum ve toryum madenciliği, yakıt hazırlama, zenginleştirme, üretim, kullanılan yakıtın yeniden işlenmesi, depolanması ve işletme ömrü bitip kapatılan reaktörlerin sökülmesi sırasında ortaya çıkmaktadır (Kadıoğlu ve Tellioğlu, 1996). Tüm endüstri türlerinde olduğu gibi nükleer santral teknolojisinde de çevreye mümkün olan en az atığı bırakmak temel prensiptir. Nükleer enerji santrallerinde diğer konvansiyonel santrallerde olduğu gibi bir yanma olayı yoktur. Santrallerden ve özellikle reaktör binasından birinci veya ikinci çevrimde herhangi bir şekilde olabilecek sızıntı veya kaçaklardan radyoaktif elementlerin proses buharı yoluyla kontrolsüz olarak çevreye dağılmaması için söz konusu binalar sürekli olarak alçak basınç altında tutulur (Özyurt vd., 2007).

Enerji üretimi esnasında oluşan atıkların bertarafı safhasında, nükleer santrallerin yaptığı iki olumsuz etki, tekrar proses edilme ve radyoaktif atıkların uzaklaştırılması aşamalarında meydana gelir. Tekrar proses edilme aşamasında radyoaktif emisyonlar hava kirliliği üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Radyoaktif atıkların uzaklaştırılması sırasında meydana gelebilecek bir kaza istenmeyen etkilerin oluşmasına neden olabilmektedir (Ertürk, 2006).

Nükleer bir santralde gaz, sıvı ve katı radyoaktif atıklar meydana gelir. Sıvı ve gaz atıklar çevreye az da olsa karışır. Meydana gelen radyoaktif atıkların miktarı, reaktör tipine, tasarımına, çalışma süresine ve reaktör inşasında kullanılan malzemeye bağlıdır (Goncaloğlu vd., 2000). Fiziksel durumlarına göre atıklar şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

Katı Atıklar: Katı atıklar tesisten tesise farklılıklar göstermekle birlikte, kabaca kuru ya da ıslak olarak sınıflandırılabilir. Islak atıklar sıvı atıkların arıtımı sırasında ortaya çıkan iyon değiştirici reçineler, buharlaşma ve süzme kalıntılarıdır. Kuru katı atıklar ise nemi alınmış giysiler, havalandırma sistemi filtreleri, yer döşemeleri, alet vb. gibi radyoaktivite içeren atıklardır (Akkoyunlu, 2006). Bu atıklar radyoaktivite durumlarına göre paslanmaz çelikle kaplı tanklarda veya beton kaplarda depo edilirler (Goncaloğlu vd., 2000).

<u>Sıvı Atıklar</u>: Nükleer yakıtın içinde meydana gelen parçalanma ürünleri yakıt çubuklarının içinde kalırlar. Yalnızca yakıt çubuklarında oluşabilecek arızalar nedeniyle soğutma suyuna karışan parçalanma ürünleri radyoaktivite temizleme filtrelerinde tutulurlar. Santral soğutma suyundan ayrıştırılan yüksek düzeyde radyoaktif maddeler katılaştıktan sonra özel kaplar içine doldurulup yeraltı depolama alanlarına bırakılırlar (Ertürk vd., 2006)

Nükleer güç santrallerinin sıvı atıklarındaki en önemli kirleticiler Cs^{134} ve Cs^{137} izotoplarıdır. Cs^{134} iki yıl, Cs^{137} otuz yıl yarı ömürlüdür. Yüksek seviyeli sıvı atıklarda, damıtma veya santrifüj sistemi ile sıvı faz katı fazdan ayrılır ve konsantre edilir. Sonra kimyasal maddelerle işleme tabii tutularak içerisinde cam parçalan ile karıştırılır vitrifiye edilir (Goncaloğlu vd., 2000).

Çevreye bırakılan radyoaktivite miktarı Uluslararası Radyasyondan Korunma Komitesi'nin (ICRP) koyduğu standartlarla sınırlanmıştır. Bu sınırlar nükleer santrale sahip ülkeler tarafından genellikle tavan olarak kabul edilmekte ve çoğu kez çevreye bırakılan radyoaktivite miktarı bu sınırların altında tutulmaktadır (Akkoyunlu, 2006).

<u>Gaz Atıklar:</u> Reaktör bacasından dışarı salınan gazın büyük bir kısmı havalandırma ürünüdür (Goncaloğlu vd., 2000). Gaz atıklar ksenon, kripton, iyot gibi parçalanma ürünleri olup yakıt çubuklarının içinde bulunur, reaktörün soğutulması için kullanılan soğutma suyuna nadiren karışırlar (Akkoyunlu, 2006). Bunlar gaz atıklar olarak soğutma suyu sisteminden alınırlar ve gaz atıklar işleme sisteminde tutularak çeşitli filtrelerden geçirilip bekletme tanklarında radyoaktivitelerini kaybetmeleri için yeterli olacak süre kadar bekletildikten sonra atmosfere bırakılırlar. Gazlar sürekli olarak ölçülen aktivite düzeyinin uluslararası kuruluşların öngördüğü sınır değerlerin altında olması halinde bacadan dışarıya bırakılmaktadır (Ertürk vd., 2006).

Bir nükleer atığın doğada yok olma süreci on binlerce yılla ifade edilirken bu atıkların çevreye ve insan sağlığına uzun vadede ciddi zararları bulunmaktadır. Bu uzun yıllar boyunca havaya, suya ve toprağa karışan radyasyon insan ve bitkiler üzerinde etkili olur ve çevreye yayılarak, besin veya solunum yoluyla canlılara geçer (Kaya, 2012).

Bu atıkların çok katmanlı ve çeşitli koruma tabakaları ile kaplanarak; yerin altında uzun süre kararlılığını koruyacağı jeologlar tarafından belirlenen jeolojik formasyonlar içine

(granit korunaklar ve tuz depozitleri bu iş için en uygun formasyonlardır) gömülmesi en uygun olarak görülmektedir. Ancak bu tür uzun vadeli depolama sistemi henüz hayata geçirilmemiştir. Çünkü günümüzde kullanılmış yakıtın nükleer santralde hali hazırda mevcut olan depolama ünitelerinden taşınması için ekonomik ve fiziksel olarak bir gereksinim ortaya çıkmış değildir. Dünyada yukarıda sözü edilen depolama/saklama sistemlerine ilişkin; yer ve kaya formasyonları bulmaya yönelik jeolojik araştırmalar, güvenlik ve maliyet analizleri sürdürülmekte hatta bazı ülkelerde depolama alanı olarak kullanılması öngörülen yerlerde araştırma laboratuvarları kurularak, tasarlanan sisteme ilişkin varsayımların doğruluğu ciddi bir biçimde incelenmektedir (Ertürk vd., 2006).

Ülkemizde halen nükleer enerji ve hammaddeleri olan uranyum ve toryum üretimi olmadığı için çevresel sorunlar henüz mevcut değildir. Önümüzdeki yıllarda nükleer enerji teknolojisinin ülkemize getirilmesi planlandığından, olası problemlerin şimdiden tespitinin yapılması, karşılaşılabilecek her türlü olay için acil durum planları yapılması oldukça büyük önem teşkil etmektedir. Risklerin en aza indirilmesi ve maksimum güvenlikli bir ortamda üretim yapılması, hem canlı sağlığı hem de çevrenin korunması açısından şarttır.

2.2. TORYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Toryum, 1828 yılında İsveçli kimyacı Berzelius tarafından Norveç'te Brevig yakınındaki Lövön adasında şimdi torit denilen mineralin analizi esnasında keşfedilmiştir (İpekoğlu, 1983). Monazitten toryum üretimi ABD'nin Karolina eyaletinde 1893 yıllarında başlamış, ancak 1895 yıllarında Brezilya ön plana geçmiştir (Akar ve Özmerih, 1974).

Toryum doğada kendi başına var olan ve varlığı diğer bir radyoaktif elementin varlığına bağımlı olmayan iki radyoaktif elementten biridir. Bu iki ana radyoaktif elementin diğeri ise uranyumdur (Ünak, 2007). Toryum yaklaşık 60 mineralin yapısında bulunmaktadır (Kaya, 2002). Bunlardan sadece bastnazit, monazit ve torit, toryum üretiminde kullanılır. Bu mineraller de genellikle nadir toprak elementleri ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 1996).

Toryum, bastnazit, torit ve torianitin esas bileşenidir. Torit %62 toryum ve ayrıca uranyum, demir, manganez, bakır, magnezyum, kurşun, kalay, alüminyum, sodyum ve

potasyumlu silikatlardan meydana gelmiştir. En zengin toryum minerali torianit olup %90 toryum oksit, uranyum ve nadir mineral ihtiva eder. Bilinen en ağır minerallerden biridir. Yoğunluğu 9,7 gr/cm³'e kadar çıkabilir. Mevcut en önemli toryum kaynağı monazittir. Seryum içeren nadir toprak elementlerinin fosfatları ve toryumdan oluşur. Monazit, pegmatit, garanit ve gnaysların bir bileşenidir (Akar ve Özmerih, 1974). Toryumun bağlı olduğu minerallerden biri de bastnazittir. Bir çift tuz olarak bilinen bastnazit minerali sarı renkli olup HCl ve konsantre H₂SO₄'de çözünmektedir (İpekoğlu, 1983).

Toryum dünyada temel olarak monazit ve bastnazitin ((Ce, La)(CO₃)F) saflaştırılmasından bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Monazitin toryum içeriği %4 ile %12 arasında değişmektedir (Kaya, 2002). Toryum içeren minerallerin çoğunluğu aynı zamanda nadir toprak mineralleridir (Kopuz ve Bilge, 1997).

Toryumun Th²²³'den Th²³⁵'e varan on üç tane radyoaktif izotopu vardır. Doğal halde bulunan tek izotopu Th²³² olup, bunun yarılanma ömrü 1,39·10¹⁰ senedir (Ertuğrul, 2004).

2.2.1. Toryumun Özellikleri

2.2.1.1. Toryumun Fiziksel Özellikleri

Toryum gümüş beyazlığında ve gümüş sertliğinde olan bir metaldir. Toryumun fiziksel özellikleri Tablo 2.7'de gösterilmiştir (Kaya, 2002; İpekoğlu, 1983).

Atom Numarası	90	
Periyodik grubu	Aktinit Nadir Toprak Elementi	
Atom ağırlığı (gr)	232,04	
Yoğunluk (gr/cm^3) (20°C'de)	11,72	
Oda sıcaklığındaki hali	Katı, radyoaktif, çekilebilir, dövülebilir	
Renk (metal)	Gümüşümsü gri / beyaz	
<u>Sertlik</u>		
Az karbon içerenlerde	70-80 VPN	
İodite metalde	30-40 VPN	
<u>Termal Data</u>		
Ergime Noktası (°C)	1750	
Kaynama Noktası (°C)	4000	
Fizyon Isısı (kJ/mol)	16.10	
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	514.40	
/		

Tablo 2. 7: Toryumun fiziksel özellikleri (Kaya, 2002)

2.2.1.2. Toryumun Kimyasal Özellikleri

Toryum, uranyuma nazaran korozyona daha dayanıklıdır. Toryumun kimyasal özellikleri titanyum, zirkonyum ve hafniyum elementlerine çok benzediğinden bu elemenler ile birlikte periyodik sistemin IVB gurubunda incelenmektedir (Kopuz ve Bilge, 1997). Toryum suda çözünmez, HCl ve H₂SO₄'de çözünür. Suda çözünebilen toryum bileşikleri klorit, florit, nitrat ve sülfat tuzları içermektedir (ATSDR, 2015). Toryum; florür, iyodür, fosfat vd. iyonlarla asitlerde çözülmeyen veya çok az çözünen bileşikler yapar. Bu bileşikler, toryumun diğer maddelerden ayrılmasında ve analizinde kolaylık sağlarlar. Düşük çözünürlük gösteren toryum bileşikleri Tablo 2.8'de verilmiştir (İpekoğlu, 1983).

İyon	Çökelme	Suda Çözünürlüğü	Diğer Reaktiflerdeki
			Çözünürlük
OH	Th(OH) ₄	Çözünmez	Asitlerde, amonyum
			oksalatta, alkali
			karbonatlarda, sodyum
		~	sitratta çözünür
F	$ThF_4.4H_2O$	Çözünmez	Asitli alüminyum nitrat
		C	eriyiğinde çözünür
KF+HF	K_2 ThF ₆	Çözünmez	-
IO ₃ ⁻	$Th(IO_3)_4$	Çözünmez	IO_3 ' ü parçalayan
3		~	reaktiflerde çözünür
PO_4	$Th_3(PO_4)_4$	Çözünmez	Konsantre asitte zorlukla
	$T_{h}(I, D_{O}) = I_{I}O$		çözünür
	П(П3РО4)2.П2О		
	$Th(HPO_4)_2.H_2PO_4.2H_2O$		
		0::-::	4NI LICI? de 1 (510 ⁻⁴
$H_2P_2O_6$	$InP_2O_6.2H_2O$	Çozunmez	4N HCI de 1.65X10 mol/lt
SO_{3}^{-2}	Th(SO ₃) ₂ .H ₂ O	Cözünmez	Sülfitte kısmen cözünür
5		3	3
Cr_2O_7	$Th(CrO_4)_2.3H_2O$	Çözünmez	Konsantre asitte çözünür
	Th(OU), CrO , U , O		
	$\Pi(0\Pi)_2.CIO_4.\Pi_2O$		

Tablo 2. 8: Düşük çözünürlük gösteren toryum bileşikleri (İpekoğlu, 1983)

Toryum metali 100°C'de bile sudan etkilenmez. Oda sıcaklığında dengelidir. Toryum metali toz halinde iken kolaylıkla yanarak ThO₂'ye dönüşür. Toryum metali, uranyum, demir, nikel, altın, gümüş, platin, bakır, volfram, molibden, çinko, magnezyum,

sodyum, kurşun, berilyum, silikon, krom, bizmut, sezyum, zirkonyum ve kobalt ile önemli alaşımlar oluşturur (İpekoğlu, 1983).

2.2.1.3. Toryumun Petrografik ve Mineralojik Özellikleri

Toryumun değişik mineralojik bileşikler halinde yerkabuğunda yaygın olarak bulunduğu bilinmektedir. Asit karakterli granitik kayaçlarda, bazik kayaçlara nazaran daha boldur (İpekoğlu, 1983). Tablo 2.9'da toryum mineralleri ve içerdiği toryum yüzdeleri gösterilmiştir.

Mineral	Kimyasal Formül	Toryum %
Ampangabit	(Y, Er, U, Ca, Th) ₂ (Nb, Ta, Fe, Ti) ₇ O ₁₈	1,8
Brannerit	(U, Ca, Fe, Y, Th) ₃ (Ti, Si) ₅ O ₁₆	0,26-4,4
Eşinit	(Ce, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb) $_2O_6$	9,9-15,4
Öksenit	(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₅	4,3'e kadar
Fergusonit	(Y, Er, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)O ₄	0,7-2,5
Formanit	$(Y, Er, U, Th)(Ta, Nb)O_4$	1,1
Khlopinit	(Y, U, Th) ₃ (Nb, Ta, Ti, Fe) ₇ O ₂₀	1,9
Polikras	$(Y, Ca, Ce, U, Th)(Ti, Nb, Ta)_2O_3$	4,7'ye kadar
Priorit	$(Y, Er, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb)_2O_6$	0,5-14,9
Samarskit	$(Y, Er, Ce, U, Fe, Th)(Nb, Ta)_2O_6$	3,7' ye kadar
Torianit	$(Th, U)O_2$	45,3-87,9
Allanit	(Ce, Ca, Th) ₂ (Al, Fe, Mg, Mn) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	3,2'ye kadar
Çeralit	(Ca, Th)PO ₄	25,9-27,7
Huttonit	$Th(SiO_4)$	71,6
Monazit	(Ce, La)PO ₄	26'ya kadar
Pilbarit	ThO ₂ ·UO ₃ ·PbO·2SiO ₂ ·4H ₂ O	27,4
Torit	$\mathrm{Th}\mathrm{SiO}_4$	25,2-62,7
Torogummit	$Th(SiO_4)_{1-x} \cdot (OH)_{4x}$	18,2-50,8
Çevkinit	$(Fe, Ca)(Ce, La)_2(Si, Ti)_2O_8$	18,4'e kadar
Ksenotim	YPO_4	2,2'ye kadar
Bastnazit	$(Ce, La)(CO_3)F$	Ortalama 0,3

Tablo 2. 9: Toryum mineralleri (Akar ve Özmerih, 1974)

Bu cevherlerden ekonomik olarak toryum elde edilen mineral monazit ve bastnazittir. Bastnazit seryum ve seryum alt grubu elementleri içeren bir florokarbonat mineralidir. Sertliği 4,5, yoğunluğu 5,0 gr/cm³'tür. Daha çok damarlar halinde ve kompleks karbonat-silikat kayaçlarda dissemine halde bulunur. Dünyanın en zengin bastnazit yatağı ABD-Kaliforniya'daki Mountain Pass'dır. Bu cevher yaklaşık %60 karbonat mineralleri (en çok kalsit), %20 barit, %10 nadir toprak elementlerinin florokarbonatlarını ve %10'da silis ve diğer mineraller içermektedir. Dünyanın bilinen en büyük nadir toprak elementleri oluşumu ise Çin'deki Baotou kompleks demir cevheri yatağında yer almaktadır. Cevherdeki başlıca nadir toprak mineralleri bastnazit (%73 NTO) ve monazittir (%69,4 NTO). Bastnazit miktar olarak monazitten iki kat daha fazladır ve cevherin ortalama tenörü %5-7 NTO ve %28,32 Fe'dir. Cevherdeki diğer başlıca mineraller florit, barit, kalsit ve silikatlardır. Bu yörede (Bayan Obo) yer alan üç cevher yatağındaki toplam nadir toprak oksitleri rezervi 36 milyon ton olup dünya rezervinin %80'ini oluşturmaktadır. Vietnam'ın kuzeyinde de henüz değerlendirilmeyen daha küçük bastnazit yatakları olduğu bilinmektedir. Örneğin Dong Pao yatağı %5-14 arası NTO tenörlü olup barit, florit, bastnazit-kuvars, demir ve mangan hidroksitlerinden, oluşmaktadır. Bastnazit ve floritin kenetlenmiş olduğu bu cevherde 15 μm'nin altında bastnazit zenginleşmesi görülmektedir (Zararsız ve Tanrıkut, 2003).

2.2.2. Toryumun Enerji Dışı Kullanım Alanları

Toryum metali ve bileşikleri düşük gerilim kuvveti, düşük elastiklik, yüksek yoğunluk ve korozyona dayanıksızlığı nedenleri ile yapısal mühendislikte kullanılmaz fakat alaşımları sağlam, dayanıklı ve çoğu halde ikamesi olmayan malzemelerdir, özellikle toryumlu magnezyum alaşımları çok sağlam ve ısıya dayanıklıdır (Akar ve Özmerih, 1974).

Toryum oksit (ThO₂), %1 kadar seryum oksit ve diğer bileşenlerden oluşan fitiller, gaz alevinde ısıtıldıklarında çarpıcı bir şekilde parlar ve taşınabilir gazlı lambalarda kullanılır (TÜBİTAK, 2015). Toryum oksit ayrıca havacılık ve uzay araştırmalarında, pota ve seramik parça imalatında, bilimsel cihazlarda da kullanılır (Kaya, 2002). Elektron koparmak için gereken enerji düşük ve elektron emisyonu yüksek olduğundan, toryum metali tungsten lamba filamentleri kaplamasında, elektronik cihazlarda ve televizyonlarda kullanılmaktadır (Kaya, 2002; TÜBİTAK, 2015). Çok saf toryum az miktarda, özel optik camlarda kullanılır. Ayrıca endüstride; sülfürdioksiti sülfür trioksite, karbonmonoksiti su gazına, amonyumu nitrik aside oksitlemek için katalizör olarak kullanılır. İlave olarak toryum, birçok organik reaktifin bileşenidir (Akar ve Özmerih, 1974).
2.2.3. Nükleer Yakıt Olarak Toryum

2.2.3.1. Nükleer Yakıt Olarak Toryumun Tarihçesi

Toryum direkt olarak kendiliğinden bölünen (fisil) radyoaktif yakıt olmayıp, nükleer reaktör içinde nötron bombardımanı ile bölünebilir ürün veren verimli bir maddedir (Kaya, 2008).

Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamış olmasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, İngiltere ve ABD'de araştırma/geliştirme çalışmaları bulunmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Toryum tabanlı yakıtların basınçlı su reaktörlerindeki kullanımının incelenmesi ABD'deki Shippingport reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu reaktörde fisil malzeme olarak U²³⁵ ve Pu kullanılmıştır. Bu incelemede, toryum kullanımının işletme stratejisi veya reaktör kalbi güvenlik marjlarını etkilemediği sonucuna varılmıştır. 1977-1982 yılları arasında hafif sulu üretken reaktör konsepti de bu reaktörde başarıyla denenmiştir.
- Almanya'daki AVR reaktöründen geliştirilen ve 1976-1989 yılları arasında işletilen Fort St Vrain reaktörü ABD'deki toryumlu yakıt kullanan tek ticari nükleer reaktördür. Yüksek sıcaklıklı, grafit moderatörlü, helyum soğutmalı bu reaktör, Th/U (yüksek zenginlikli uranyum) yakıtla 330 MW güçte çalıştırılmıştır. Bu reaktörde yaklaşık 25 ton toryum kullanılmıştır.
- Almanya'daki Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH (AVR) reaktöründen geliştirilen 300 MW gücündeki toryum yüksek sıcaklık reaktörü (thorium high temperature reactor-THTR) reaktörü, yarısından fazlası Th/U (yüksek zenginlikli uranyum) yakıt içeren 674.000 adet küresel yakıtla 1983-1989 yılları arasında işletilmiştir.
- Almanya'daki 60 MW gücündeki Lingen kaynar sulu reaktöründe Th/Pu tabanlı yakıt test elemanı kullanılmıştır (TAEK, 2014).

Günümüz nükleer santralleri Np²³⁷, Am²⁴¹, Am²⁴³, Cm²⁴⁴ gibi nükleer atıklar üretmektedir. Bu atıkların saklanmasındaki yüksek maliyet ve güvenlik sorunları ise insanoğlu için tehlike oluşturmaktadır (Şahin vd., 2002).

Hibrid reaktörler üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda toryum yakıtından U²³³ gibi fisyon olabilen yakıt elde edilebildiği gösterilmiştir. Ayrıca yine hibrid reaktörlerde bazı nükleer atıklar hem yüksek termal fisyon tesir kesitli malzemelere hem de Cm^{245} (t1/2= 9300 yıl) ve Am^{242} (t1/2= 152 yıl) gibi daha uzun yarılanma ömürlü malzemelere dönüşebilmektedir (Şahin vd., 2002).

2.2.3.2. Toryum Yakıtlı Prototip Reaktörler

Nükleer yakıt çevrimi fisil maddenin doğada bulunduğu şekilden reaktörde yakıt olarak kullanılabilecek hale gelinceye kadar ve reaktörde kullanıldıktan sonra zararsız hale getirilinceye kadar geçirdiği bütün işlemleri ifade eden bir terimdir. Başka bir ifadeyle, nükleer yakıt çevrimi, geniş anlamıyla nükleer yakıt üretmek, reaktörde ışınlamak ve ışınladıktan sonra geçici veya kesin olarak depolamak için gereken proses ve operasyonların hepsini ifade eden bir terimdir (Can, 1997).

Reaktör tipi, yakıt tipi ve kullanılmış yakıt yönetimi opsiyonlarına bağlı olarak değişik nükleer yakıt çevrimleri mevcuttur.

- 1. Tek geçişli yakıt çevrimleri
 - a) Radkowski Hafif Su Reaktörü (LWR)
 - b) Ağır Su Reaktörleri (HWR)
- 2. Termal reaktör geri dönüşlü yakıt çevrimi (MOX yakıt)
- 3. Hızlı üretken reaktör yakıt çevrimi (FBR)
- 4. Toryumlu Yakıt çevrimleri (Can, 1997)

Dünya'da 1945'den bu yana kullanılmış olan toryum yakıtlı prototip reaktörler şunlardır:

- Radkowski Hafif Su Reaktörü (LWR),
- Yüksek Sıcaklıklı Gaz-Soğutmalı Reaktörler (HTGR),
- Hızlı Üretici Reaktör (FBR),
- Ağır Su Reaktörleri (HWR),
- Basınçlı Su Reaktörleri (PWR),

- Enerji Yükselteçli/Hızlandırıcılı Reaktörler (EA),
- SSTAR Reaktörü,
- Çakıl Yataklı Modüler Reaktörler (PBMR),
- CANDU Tipi Reaktör (Kaya, 2008)

Radkowski Hafif Su Reaktörü (LWR):

LWR'nin toryum yakıt dizaynı nedeniyle, bir Radkowski reaktörü tarafından üretilen Pu miktarı, konvansiyonel U-yakıt reaktörüyle üretilen Pu'nun yaklaşık %20'sine denk gelmektedir. Radkowski 1977'den itibaren beş yıl boyunca, ABD-Shippingport Pensilvanya'da, bazı Th-U yakıt deneyleri yapmıştır. Karşılaştırılabilir U-yakıt reaktöründen daha az yakıt kullanan bir dizaynı olduğu için, reaktör çekirdeği, %20'ye kadar daha az pahalıdır ve ek tasarruflar oluşmuştur. Sonuç olarak; çalışma boyunca, Radkowski dizaynı karşılaştırılabilir U-yakıt reaktöründen daha az yakıt kullanmıştır. Hafif sulu üretken reaktör U-Th yakıtı kullanmaktadır (Kaya ve Bozkurt, 2003).

Yüksek Sıcaklıklı Gaz-Soğutmalı Reaktörler (HTGR):

Yüksek sıcaklıklı gaz soğutmalı reaktörler yavaşlatıcı olarak grafit fakat soğutucu olarak helyum kullanılır (Kessler, 2003). Th²³²/U²³³ çevrimi bu reaktör tipine de oldukça uygundur. Bu tip reaktörlerde 0,8'lik bir dönüşüm oranına erişilebilmektedir (Adalıoğlu vd., 2003)

Hızlı Üretici Reaktör (FBR):

Hızlı reaktörler (Fast Breeder Reactor, FBR) yüksek kinetik enerjili nötronları kullanmak için tasarımlanmıştır. Hızlı reaktörler her fisyon için termal reaktörlerden daha çok nötron üretirler ve yüksek nötron enerjilerinde nötron yakalanma olasılığı düştüğü için nötronları daha verimli kullanırlar. Bu fazla nötronlar, ²³⁸U ve ²³²Th gibi üretken (fertil) malzemelerin nötron yakalayarak bölünebilir (fisil) malzemeye (²³⁹Pu, ²³³U) dönüşmeleri için kullanılırlar. Ortaya çıkan bu yeni bölünebilir malzeme ise daha sonra reaktöre yakıt olmaktadır. Hızlı üretken reaktörlerde tüketilenden daha fazla yakıt üreten reaktörleri tasarlamak mümkündür (TAEK, 2013).

Ağır Su Reaktörleri (HWR):

Yakıt olarak doğal veya az zenginleştirilmiş uranyum kullanılmaktadır (İnci, 1978). Temelde HWR'ler LWR'e göre çok önemli avantajlara sahiptir. Bu üstünlükleri arasında, yakıt zenginleştirmesine ihtiyaç duymaması, reaktör çalışır durumda iken yakıt yüklemesi yapılabilmesi ve oldukça basit bir yakıt çevrimine sahip olması gösterilebilir. Buna karşın dezavantajları, kor bölgesinin LWR ile kıyaslandığında bir hayli büyük olması, ağır su üretmek için tesis kurulması, ağır su üretim maliyetinin pahalı olması ve termodinamik verimliliğin düşük olmasıdır (TMMOB Fizik Mühendisleri Odası, 2011).

Basınçlı Su Reaktörleri (PWR):

Çoğunluğu Fransa, Japonya ve ABD'de olmak üzere Dünya'da en yaygın olarak çalışan reaktör tipi basınçlı su reaktörüdür. Basınçlı su reaktörlerinde soğutucu ve yavaşlatıcı olarak normal su kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda sıvı olarak kalmasını sağlamak için soğutucu yüksek basınçta (15,5 MPa veya 2/250 psi) tutulur. Kuvvetli pompalar kullanılarak soğutucu birincil sistemde dolaştırılır ve ısı değiştiricileri vasıtasıyla soğutucu ısısı ikincil devreye transfer edilir. Son olarak üretilen buhar elektriği üretecek türbin jeneratörlerine gider (TAEK, 2013). Şekil 2.4'de basınçlı su reaktörü şematize edilmiştir.



Şekil 2. 3: Basınçlı su reaktörü (PWR) (TAEK, 2013)

Enerji Yükselteçli/Hızlandırıcılı Reaktörler (Energy Amplifier):

Prof. Carlo Rubbia, Avrupa Nükleer Enerji Merkezinde (CERN) enerji yükselteçli bir reaktör tasarlamıştır (Kaya, 2008). Özellikle nükleer reaktörler tarafından üretilen transuranik elementlerin bölünme ile yok edilmesinde etkilidir. Enerji Yükselteçli Reaktör ayrıca, son zamanlarda CERN'de test edilmiş olan TARC deneyi ile Adyabatik Rezonans Crossing (ARC) kavramını kullanarak uzun ömürlü fizyon parçalarını verimli ve mininmum maliyetle dönüştürebilmektedir (Radermacher, 2015). Enerji, yakıt malzemenin verimli bir elementinden bir fisil element üretme yoluyla nükleer yakıt maddesinden üretilmektedir. Başlangıç aşamasından sonra, stabil uzun vadeli enerji üretiminde ortaya çıkan, fisil konsantrasyonlar ve stabil elementler arasındaki oran önemli bir stabiliteye ulaşmaktadır (Rubbia vd., 1993). Kapalı bir döngü içerisinde süresiz çalışan Enerji Yükselteçi Reaktör, doğal toryum ilavesiyle yanmış yakıtı dengelemek için sub-kritik birime yeniden enjekte edilmektedir (Rubbia, 1995).

SSTAR Reaktörü:

Küçük, güvenli, taşınabilir otonom bir reaktör olarak bilinen küçük kurşun soğutmalı hızlı reaktör (SSTAR) kavramı, ABD'nin gelişmiş nükleer enerji sistemleri programı kapsamında geliştirilmiştir. GNEP (Küresel Nükleer Enerji Ortaklığı) amaçları ve nükleer silahların yayılmasını önleme hedefleri doğrultusunda özellikler içerecek şekilde, gelişmekte olan ülkelere enerji güvenliğini sağlamak için tasarlanmış bir sistemdir (Smith vd., 2008). SSTAR'ın misyonu, ana elektrik sistemi bağlantıları olmadan, gelişmekte olan ülkelerin ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde küçük aralıklarla elektrik üretimini sağlamaktır (Sienicki vd., 2005).

100 megawattlık küçük, kapalı, taşınabilir, özerk SSTAR reaktörleri 15 m. yükseklikte, 3 m. genişlikte ve 500 ton ağırlığındadır. Hızlı protonlar kurşun hedeften nötron üretmekte ve bunlar Th²³²'yi U²³³'e dönüştürmektedir (Kaya, 2008). Şekil 2.4'de SSTAR reaktörü şematize edilmiştir.



Şekil 2. 4: SSTAR reaktörü (TAEK, 2013)

Çakıl Yataklı Modüler Reaktörler (PBMR):

Güney Afrika'da ESKOM ve Integrators of Systems Technology (IST) tarafından çakıl yatak teknolojisine dayalı bir yüksek sıcaklık reaktörü geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. PBMR (Pebble Bed Modular Reactor - Modüler Çakıl Yataklı Reaktör) adı verilen bu reaktör yüksek sıcaklığa dayanıklı seramiklerden ve grafit yakıt elemanlarından oluşan yapısıyla geleneksel bir reaktörün kalbini tamamen eritecek kaza koşullarında bile radyoaktif salınıma izin vermemektedir. Bu nedenle pahalı güvenlik sistemlerine de ihtiyaç duyulmamaktadır (TAEK, 2013). Şekil 2.5'de çakıl yataklı modüler reaktör şematize edilmiştir.



Şekil 2. 5: Çakıl yataklı modüler reaktör (PBMR) (TAEK, 2013)

CANDU Tipi Reaktörler:

Basınçlı ağır su reaktörleri başta Kanada olmak üzere Arjantin, Hindistan, Pakistan, Güney Kore ve Romanya'da kullanılmaktadır. Soğutucu ve yavaşlatıcı olarak ağır su (D₂O, hidrojenin döteryum izotopundan oluşan su) kullanılan bu reaktörler Kanada tarafından geliştirildiği için CANDU reaktörleri (Canadian Deuterium Uranium) diye tanınır. Yavaşlatıcı olarak ağır su kullanılması, yakıt olarak doğal uranyum kullanımına imkan sağlar; bu da uranyumu zenginleştirmek için zaman ve para harcanmasını önler; ancak birim enerji başına zenginleştirilmiş uranyum kullanan reaktörlere nazaran daha fazla yakıt gerekir. Basınçlı su reaktörlerinde olduğu gibi soğutucu, normal suyu ayrı bir devrede kaynatmak için buhar jeneratöründen geçer. PWR ve BWR reaktör tasarımlarında yakıt değiştirmek için reaktörü kapatmak gerekirken CANDU tasarımında yakıt değişimi reaktör çalışırken yapılmaktadır (TAEK, 2013). CANDU tipi reaktörler farklı yakıt çevrimleri açısından oldukça esnektirler. CANDU tipi

a) Reprosessiz çevrim:

Işınlanan toryum, U²³³ elde edilmesi için, dışarıda bekletilir. Sonra bu yakıt yüksek nötron akısı olan yerlere yüklenir.

b) Reprosesli çevrim:

U²³³ reprosesle işlemleri sonucu ayrılır ve toryumla karıştırılıp yeni yakıt yapılır. Eğer nötron ekonomisi daha da iyileştirilirse çevirme oranı 1 civarında kendi kendine yeterli toryum çevrimleri elde edilir. Bu çevrim yılda çok az bir toryum ilâvesiyle ve dışarıdan herhangi bir fisyonluk madde temini gerektirmeden sonsuz enerji kaynağı olarak düşünülebilir (Kaya, 2008). Şekil 2.6'da CANDU tipi reaktör şematize edilmiştir.



Şekil 2. 6: CANDU tipi reaktör (Kaya, 2008)

2.2.3.3. Toryum Yakıtlı Nükleer Reaktörlerin Uranyum Yakıtlı Reaktörlere Olan Avantajları

Enerji alanındaki araştırmalar ve yeni küçük taşınabilir, dördüncü kuşak toryumlu reaktörlerin gündeme gelmesi ve nükleer silahlardan/bombadan kaçış, Hindistan ve Norveç gibi toryum zengini ülkelerin toryumu alternatif nükleer yakıt olarak görmeleri sonucunda toryum üretiminin yakın gelecekte büyük artışlar kaydedeceği bir gerçektir (Kaya, 2008).

Toryumun doğrudan radyoaktif bir element olarak kullanılabildiği bir alan yoktur. Carlo Rubbia toryumu doğrudan radyoaktif bir element olarak kullanıp enerji elde etmeye çalışmaktadır. Yakıt hammaddesi olarak sadece toryum kullanıldığından ve doğal toryum %100 Th²³² izotopundan oluştuğundan uranyumdaki gibi zenginleştirme işlemine gerek kalmayacağı söylenmektedir.

Nükleer çevrim sorunu olmasından dolayı toryumu doğrudan yakıt olarak kullanmak mümkün değildir. Fakat bunun için gerekli çalışmalar Hindistan, Japonya, ABD ve Avrupa Parçacık Fiziği Laboratuvarları'nda (CERN) yapılmaktadır (Pehlivan, 2014). Ucuz, temiz ve emniyetli nükleer enerji Th ve U karışımı ile elde edilebilir. Th'un %100' ü, U'un ise %0,7'si zenginleştirme sonunda yakıt olarak kullanılabilmektedir. Th zinciri reaksiyon vermez, çevrim gerektirirse de nötron bombardımanı kesilince reaktörde yanma durur. 5 yıl boyunca 1 GW enerji üretmek için 5 ton Th veya 200 ton U yakıta ihtiyaç vardır (Kaya, 2008).

Toryumun yakıt olarak kullanılması konusunda teknik bazı güçlüklerin üstesinden gelindiği takdirde toryum yakıt çevrimi sayesinde doğada uranyuma nazaran üç kat daha fazla bulunan bir yakıt malzemesine kavuşulmuş olunacaktır (Kopuz ve Bilge, 1997).

Toryum oksitin erime noktasının uranyum oksitten 600°C yüksek olması, bir sorun durumunda emniyet açısından geçici güç depolaması yapar ve soğutucu kaybını azaltır. Yüksek ısı iletkenliği ve erime sıcaklığı daha güvenli işletme anlamına gelir. Uranyum yakıtlı reaktörlerin kullanılmış yakıtların yeniden işlenmesiyle nükleer bomba/silah yapımında kullanılan plütonyum elde edilebilir. Oysa aynı miktar enerji üretmek için toryum reaktörlerinden çıkan plütonyum uranyum reaktörlerinden 5-7 kat daha azdır. Toryum yakıtlı reaktörlerde yeniden yakıt yükleme süresi uranyumlu reaktörlerden 2-3 kat daha uzundur. Toryumun örtü olarak kullanıldığı yakıt sistemlerinde reaktörde kalış süresi (9-10 yıl) uranyum çekirdekten daha fazladır. Bu hem yakıt verimini artırır hem de yakıt maliyetini düşürür. Toryum yakıtlı reaktörlerde Chernobyl reaktörleri gibi erime sorunu yoktur. Toryum yakıtlı reaktörler geleneksel nükleer reaktörlerden atık olarak çıkan plütonyumu yakabilir (Kaya, 2008). Nükleer reaktörlerin çoğunda ana ve tasarımlarında bazı önemli masraflı değişiklikler yapmak suretiyle uygulanabilmektedir ki bu lisans otoritesinin yeni bir lisans verme prosedürüne yol açmaktadır. Buna karşılık PHWR tipi CANDU reaktörlerinde ise Th232/U233 çevrimi reaktörün ana tasarımını değiştirmeden doğrudan doğruya uygulanabilmektedir. Toryum yakıtlı reaktörler, nükleer reaktörlerin yakıt kaynaklarını arttırmakta ve maliyetini düşürmektedir. Toryum yakıtlı reaktörler, uranyuma dayalı çevrimlerde elde edilen yanma oranından çok daha yüksek bir yanma oranı sağlamakta; ve dolayısıyla da yakıt çevrimi masraflarını azaltmaktadır. Toryum yakıtlı reaktörler, plütonyumun yeni baştan herhangi bir muameleye tabi tutulmasına gerek kalmadan yakıt olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Toryum yakıtlı reaktörler, uzun ömürlü nükleer atıkların miktarını azaltmakta ve böylece atıkların radyoaktivite düzeylerinin çok daha düşük olmasını sağlamaktadır (Adalıoğlu vd., 2003).

2.2.4. Dünya Toryum Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi

Çeşitli ülkelerde uranyuma alternatif olarak toryum yakıtlı nükleer güç araştırma ve geliştirmesi devam ederken, enerji kaynağı olarak toryuma ilgi artmıştır. 2013 yılında, Avusturalya, Brezilya, Kanada, Grönland, Hindistan, Güney Afrika, Amerika Birleşik Devletleri ve Vietnam'da toryum ile ilişkili nadir toprak projelerinin keşif ve geliştirilmesine devam edilmiştir (USGS, 2014). Dünya toryum rezervlerine ait sayısal bilgiler Tablo 2.10'da gösterilmiştir.

Ülkeler	Rezerv (ton)		
ABD	440.000		
Avustralya	410.000		
Brezilya	16.000		
Kanada	100.000		
Hindistan	290.000		
Malezya	4.500		
Güney Afrika	35.000		
Türkiye	380.000		
Diğer Ülkeler	90.000		
Toplam	1.780.000		

Tablo 2. 10: Dünya toryum rezervleri (USGS, 2014)

Rezervler birincil olarak nadir-toprak minerali monazit içindedir ve daha çok plaser yataklar şeklinde bulunmaktadır (Kaya, 2002). Nadir toprak elementleri haricinde, muhtemelen sadece toryum içeriği için monazit zenginleştirmesi mevcut değildir (USGS, 2014). Şekil 2.7'de Dünya toryum rezervlerinin yüzdesel dağılımları şematize edilmiştir.



Şekil 2. 7: Dünya toryum rezervlerinin yüzde dağılımları (USGS, 2014)

Monazit Hindistan, Brezilya, Vietnam ve Malezya'da, yılda muhtemelen 10.000 tondan daha az çıkarılmaktadır, ancak ticari nadir toprakların geri kazanımı olmadan toryum üretimi günümüzde ekonomik değildir. Çin'in toryum üretim değerleri bilinmemektedir (World Nuclear Association, 2014). Mevcut kayıtlara göre dünya toryum üretiminin büyük çoğunluğunu Hindistan gerçekleştirmektedir (Kaya, 2002). Amerika Birleşik Devletleri'nde, toryum nadir toprak içeriği için işlenen monazitin bir yan ürünü durumundadır. Monazit, titanyum ve zirkonyum mineralleri için ağır mineral kumları kazanımı sırasında bir yan ürün olarak elde edilmektedir (USGS, 2014). Şekil 2.8'de bazı NTE yataklarının rezerv büyüklükleri şematize edilmiştir.



Şekil 2. 8: Bazı NTE yataklarının rezerv büyüklüğü (T.C. ETKB, 2014)

2011 yılında, toryum tüketiminin öncelikle katalizörler, mikrodalga tüpler ve optik ekipmanlarda olduğuna görülmekte ve gün geçtikçe arttığı tahmin edilmektedir (USGS,2014). Tablo 2.11'de, 2008-2013 yılları arası dünya nadir toprak oksitleri (NTO) pazarının durumu gösterilmiştir.

Tablo 2. 11: Dünya Nadir Toprak Oksitleri (NTO) talep, fiyat, üretim ve tüketim durumu(2008-2013) (T.C. ETKB, 2014)

		2008	2009	2010	2011	2012	2013
Talep (ton)		124.000	85.000	123.000	110.000	120-	<100.000
						130.000	
Fiyat (ABD \$/kg)		15-20	10-15	30-40	140-180	40-60	35-45
Pazar hacmi (milyar \$)		1,5-2	~ 1	2,5-3	10-15	4-6	3-5
Çin	Üretim (ton NTO)	125.000	-	109.000	98.000	100.000	-
	Tüketim (ton NTO)	68.000	59.500	74.000	75.000	85.000	66.000
Japonya Tüketim (ton NTO)		25.000	-	22.500	-	20.000	-

2.2.5. Türkiye Toryum Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi

Türkiye toryum yatakları bakımından dünyanın sayılı rezervleri arasında yer almaktadır (Atılgan, 2000). Buna rağmen Türkiye henüz toryum üretimine başlamamıştır (TAEK, 2012). Türkiye'de, MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören yöresindeki nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevher yatağında, 380.000 ton görünür rezerv tespit edilmiştir. Söz konusu

yatağın tamamında yapılacak sondajlı çalışmalarla bu rakamın iki katına çıkacağı düşünülmektedir. Ancak, cevherin zenginleştirilmesiyle ilgili teknolojik sorunlar henüz tam olarak çözülmüş değildir. Maden Tetkik Arama, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu ve Eti Holding A.Ş tarafından yapılan teknolojik deneyler, yatağın doğrudan toryum olarak değerlendirilmesinin mümkün olmadığını göstermiştir. Saha, nadir elementler ile barit-florit içerdiğinden, yatağın kompleks cevher olarak değerlendirilmesi ve bu konudaki çalışmaların desteklenmesi önem kazanmaktadır (MTA, 2013).

Isparta yakınlarında nadir toprak elementleri içeren bir cevherleşme keşfedilmiş ve rezervleri belirlenmiştir. Rezerv ince taneli ve hali hazırda neredeyse tamamen serbestleşmiş piroklastik tüfler şeklinde yataklanmış kompleks bir cevherleşmedir. NTE kaynağı mineraller allanit, çevkinit ve sfendir. NTE'lere ek olarak manyetit, zirkon, titanyum, skandiyum, niobyum, uranyum ve toryum diğer potansiyel yan ürünlerdir. Rezervde toryum ve uranyum içeren mineraller; torit, uranotorit ve betafittir. Rezervde, ortalama 398 ppm Zr, %0.48 Ti, 725 ppm toplam NTE, %0.75 manyetit, 400-6300 ppm Th ve 100-1700 ppm U içerikli toplam 49 milyon ton cevherleşme tespit edilmiştir (AMR, 2011).

Diğer taraftan, Malatya-Hekimhan-Kuluncak'taki benzer nitelikli toryum yatağı da gerekli çalışmaların yapılması durumunda, söz konusu rezerve katkı yapabilecek durumdadır (DPT, 1996).

2.3. TORYUM MADENCİLİĞİ VE CEVHER ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ

Toryumun kazanımı genel olarak bastnazit ve monazit minerallerinden yapılagelmektedir (Akar ve Özmerih, 1974).

2.3.1. Monazit Zenginleştirme İşlemleri

Monazit üretiminin büyük bir kısmı mineral kumu rezervlerinden yapılmaktadır. Monazitin küçük bir kısmını teşkil ettiği ağır mineraller konsantresinde ayrıca; manyetit, ilmenit, rutil, zirkon, kassiterit, granat, stavrolit ve diğer bazı mineraller mevcuttur. Monazit ve ağır mineralleri yan taştan ayırmak için; eleme, spiraller ve Reichert konileri gibi boyut sınıflandırması ve gravite metodları uygulanarak %1'den %20'ye kadar monazit içeren kaba konsantreler üretilir. Daha yüksek dereceli konsantreler, gravite, elektromagnetik ve elektrostatik ayırma teknikleri veya bazı durumlarda flotasyon uygulanarak elde edilir (Akar ve Özmerih, 1974; Castor ve Hendrick, 2006; Bulatovic, 2010).

Monazit konsantresine daha sonra alkali veya asit özümlendirilmesi prosesleri uygulanır. % 70'lik sıcak sodyum hidroksit çözeltisinin kullanıldığı alkali proseslerde, NTE'ler ve toryum çözünmeyen hidroksitler halinde çöktürülerek filtrasyonla ayrılır. Katı fazın asit liçi uygulanarak çözündürülmesinden sonra toryum ortamdan pH ayarlamasıyla çöktürülerek veya solvent ekstraksiyonu ile ayrılır. Geriye kalan nadir toprak çözeltilerine solvent ekstraksiyonu ve diğer kendine özgü metodlarla saflaştırma veya ayrıştırma işlemi uygulanır şeması (Castor ve Hendrick, 2006).

Malagazi'deki bir tesiste düşük alanlı bir manyetik ayırıcı ile ilmenit, yüksek alanlı manyetik ayırıcı ile monazit zenginleştirilir ve non-manyetik ürün olarak da zirkon elde edilir. Brezilya'daki bir tesiste uygulanan yöntemde ise elektrostatik ayırıcı kullanarak, iletken olan ilmenit ve rutil, yalıtkan olan monazit ve zirkondan ayrılır. Bundan sonra manyetik ayırıcı kullanılarak manyetik olan ilmenit ve monazit, non-manyetik rutil ve zirkondan ayrılmaktadır. Monazit, kompleks kimyasal işlemler sonunda toryum ve nadir mineraller + fosfatlar şeklinde ayrışmaktadır. İlk işlemler sıcak, konsantre sülfürik asit veya sodyum hidroksit çözeltileri ile yapılmaktadır. Toryum genellikle çökelek olarak elde edilmektedir, fakat kristalizasyon metodları da uygulanabilmektedir. Amonyum hidroksit ile asit pH=7 olana kadar nötralize edilmekte ve fosfat şeklinde toryumun büyük bir kısmı ve nadir toprak minerallerinin %5'i sülfatlar halinde elde edilmektedir. Nadir mineraller daha sonra çözeltinin alkalizasyonu ile kazanılmaktadır. Kaba toryum kazanılmaktadır (Akar ve Özmerih, 1974).

2.3.2. Bastnazit Zenginleştirme İşlemleri

Bir nadir toprak florakarbonatı olan bastnazit (Ce, La)FCO₃ yaklaşık %0,2-0,3 Th içermektedir. Çin'deki Baotou, Mianning ve Weishan yatakları ve ABD Kaliforniya'daki Mountain Pass yatakları önemli bastnazit yatakları arasındadır. Nadir toprak oksitleri (NT₂O₃) bastnazit mineralinin %75'ini oluşturmaktadır. Günümüzde endüstriyel bastnazit zenginleştirme prosesleri genellikle oksitleyici kavurma, HCl liçi ve solvent ekstraksiyonu kademelerini içermektedir (Özbayoğlu ve Atalay, 2000; Zhang vd., 2010; Wang vd., 2013).

Yaklaşık %60 oranında nadir toprak oksitleri içeren pazarlanabilir bastnazit konsantresi gravite, manyetik ayırma veya flotasyon yöntemleri ile üretilmektedir (Yörükoğlu vd., 2003). Bastnazit konsantresi daha sonra kalsine edilmekte ve bünyesindeki seryum daha yüksek bir valans haline oksitlenerek diğer nadir toprak oksitlerinden asit liçi yöntemiyle selektif olarak ayrıştırılabilmektedir. Bu teknoloji düşük yatırım ve düşük maliyetlerle gerçekleştirilebilmektedir (Bian vd., 2011). Sülfürik, nitrik ve hidroklorik asitler liç reaktifleri olarak kullanılabilmektedir. Bu reaktiflerin seçimi ise nadir toprak elementlerinin ayrılmasındaki hedeflenen seçimliliğe, cevherdeki gang minerallerinin türüne ve daha sonraki aşamalardaki ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılacak reaktiflerin türüne bağlıdır. Sülfürik veya nitrik asitle liç veya konsantre sülfürik asitle kürlemeyi takiben su liçi yüksek asit konsantrasyonları gerektirmesine rağmen, hidrolik asit liçi seyreltik konsantrasyonlarda gerçekleştirilebilmektedir (Yörükoğlu vd., 2003).

2.4. TORYUM CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Toryum cevherleri genellikle kimyasal çözündürme (liç işlemleri) ile kazanılmaktadır. Bu konuda toryum cevherinin liç yöntemiyle kazanımı ile ilgili günümüze kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları:

İpekoğlu 1983 yılında "Eskişehir Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi" adlı çalışmasında cevher içerisinde bulunan toryum uygun fiziksel yöntemlerle zenginleştirilerek toryumca zengin bir ön konsantre elde edilmiş ve bu ön konsantre asitle çözündürme işlemine tabi tutularak toryum çözeltiye alınmıştır (İpekoğlu, 1983).

Özbayoğlu ve Atalay 2000 yılında, "Multi Gravite Ayırıcıyla Bastnazitin Zenginleştirilmesi" adlı çalışmalarında Beylikahır cevheri bastnazit önkonsantresini, 21.65 mm'ye öğütülmüş orijinal cevherin aşındırmalı yıkanmasıyla elde etmişlerdir. %50 katı pülp yoğunluğundaki numunenin 1 saat boyunca yıkanmasından sonra pülp seyreltilmiş ve siklonlama ile şlamdan arındırılmıştır. Ön konsantre Mozley multi gravite ayırıcısına beslenmiştir. Sonuç olarak, %35,5 NTO ve %48 verimle (orijinal cevher bazında) bastnazit konsantresi üretilmiştir. Konsantrenin kimyasal analizi şu şekildedir: %13,75 Ce, %11,81 La, %2,30 Nd, %1 Pr, %0,15 Sm, %0,064 Y (Özbayoğlu ve Atalay, 2000).

Eyal ve Olander 1990 yılında, monazitten uranyum ve toryum liçi ile ilgili üç çalışma yapmışlardır. Bunlardan ilkinde, bikarbonat-karbonat çözeltili üç doğal monazit numunesi etkileşimi araştırılmıştır. Liç, birkaç saat süren çok hızlı bir başlangıç aşamasında ayrılmış ve kalan süre için daha yavaş bir proses etkin olmuştur. İkinci etki uzun ömürlü U²³⁴, e kıyasla kısa ömürlü Th²²⁸ için daha fazladır. İlk çözünme aşamasından sonra, Th zincirinde ara ürünün çözünmeyen çökeltileri, Ra²²⁸, radyoaktif bozunma yoluyla Th²²⁸'e bir ek kaynak sağlamıştır. Liçten birkaç hafta sonra başlayan Th²²⁸'in belirgin serbestleşme oranları oldukça açıktır. 800°C'de bir numunenin ön temperlemesi, Th'un liç oranını düşürmekte olduğu ancak fraksiyonasyon miktarını da artırmakta olduğu gözlenmiştir (Eyal ve Olander, 1990).

İkinci çalışmada, monazitten elde edilen U ve Th liçine ilişkin veriler bir yüzey reaksiyon sınır koşulu ile hareket eden sınır difüzyon modeliyle analiz edilmiştir. Yüzey kimyasal kinetiklerinin, temperlenmiş monazit numunesi dışında, katıda difüzyona göre hızlı olduğu görülmüştür (Eyal ve Olander, 1990).

Üçüncü çalışmada, aktinit liçinin katı-hal difüzyon modeli, aktinit bozunma zincirlerinin radyojenik ilişkili liçine uygulanmıştır. Sızıntı suyunda görünen Th²²⁸'in önemli bir bölümü, matris çözünmesi ve püskürtme yoluyla mineralden sürekli serbest bırakılan, çözünmeyen Ra²²⁸'in bozunmasına dayandırılmıştır. Sızıntı öncesinde 800°C'de tavlanmış bir monazit örneği için, mineral matrisinden geri çevrilen Ra²²⁸'in bozunmasıyla çözelti için Th²²⁸ yığını temin edilmiştir (Eyal ve Olander, 1990).

Ali ve diğerleri, 2007 yılında, monazit liçi çözeltisinden ters akım ekstraksiyonu kullanarak toryum (IV) kazanımı ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Mısır monazit kumlarından toryum kazanımı için bir akım şeması geliştirmişlerdir. Sulu oksitte toryumun ekstraksiyon ve ayırma araştırmalarının detaylı sonuçları, alkali çözünmesini takiben alkali karbonat çözeltileriyle liç ile elde edilmiştir. Bu kek 4M HNO₃ içinde çözülmüş ve toryum, mikser-settler kontaktörü ile kerosende Aliquat-336 ekstrant olarak kullanılarak, ters akım ekstraksiyon sistemi ile selektif olarak ekstrakte edilmiştir. Sonuçlar, prosesin için kararlı hal koşuluna ulaşmak için 2 saat süreli kesintisiz bir işlemin gerekli olduğunu göstermiştir. Ekstraksiyon verimi %80, ayırma verimi de %82 olarak bulunmuştur (Ali vd., 2007).

Hingant ve diğerleri, 2009 yılında, optimize edilmiş uranyum toryum oksitlerinin hazırlanması, sinterlenmesi ve liçi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaş kimya yöntemleri, gelişmiş dioksit yakıtların model bileşikleri olarak $U_{1-x}Th_xO_2$ katı çözeltilerini hazırlamak için kurulmuştur. Kristalize prekürsörün çökelmesini içeren iki kimyasal yöntem araştırılmıştır. Oksalik asit ve katyonlar içeren asidik çözelti karışımı, yetersiz kristalize çökeltiye yol açan açık bir kap içine konulmuştur. Diğer taraftan, nihai ürün karışımı bir asit özümseme bombardımanına yerleştirilmiş ve daha sonra bu kristaller hidrotermal şartlara ulaşmak için fırına konulmuştur. Böylelikle, küçük tek kristaller elde edilmiştir. U_{1-x}Th_xO₂ sinterlenmiş peletleri, iki kimyasal yol boyunca düşük sıcaklıkla çöktürülmüş kristalize U_{1-x}Th_x(C₂O₄)₂. 2H₂O'den başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Hingant vd., 2009).

Gui ve diğerleri, 2014'de, bastnazitin düşük konsantrasyonlarda asit liçi çözeltilerinden calışma yapmışlardır. Th⁺⁴'ün geri kazanımı ile ilgili düsük toryumun konsantrasyonları, amorf makromoleküler toryum (IV) kompleksi oluşturmak için, poli (stiren-ko-maleik anhidrür) (PSMA) hidroliz ürünleri kullanılarak geri kazanılmıştır. Hazırlanmış PSMA'nın Th⁺⁴'e yönelik adsorpsiyon davranışı ve mekanizması incelenmiştir. En uygun pH değeri ve adsorpsiyon ayarında, Th⁺⁴'ün adsropsiyon oranı %97,93, ve 40°C'de 1,5 saat içinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 360,14 mg/g olmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri, PSMA yüzevi üzerine Th⁺⁴'ün tek katlı kaplama mekanizmasını doğrulayan Langmuir Modeli ile tutarlı olduğu gözlenmiştir. pH değerleri değisimi ile, Th^{+4} verimli bir sekilde zenginlestirilmiş ve La^{+3} veya Mg^{+2} ihtiva eden bastnazitin simüle edilmiş asit liçi çözeltisinden ayrılmıştır. Selektivite katsayıları 10³'ün üzerindedir. İnorganik asit Th-PSMA kompleksini kolayca ayrıştırdığı ve yenilenmiş PSMA reçinesi ard arda kullanılabildiği ortaya konulmuştur (Gui vd., 2014).

Zakrzewska-Koltuniewicz ve diğerleri, 2014 yılında, düşük kaliteli uranyum cevherinden değerli kimyasal elementlerin (U, La, V, Mo, Yb ve Th) kazanımı için liç prosesinin deneysel tasarımı ve optimizasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Liç reaktifi olarak H₂SO₄ kullanılmıştır. Deney tasarımına göre, ikinci derece regresyon modelleri, elementlerin liç verimliliğine yaklaşmak için düzenlenmiştir. Bu çalışmada çok amaçlı optimizasyon yöntemi uygulanmıştır. Optimum koşullar; 5 bar basınç, 120°

C sıcaklık ve 90 dk. süre olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullar altında, genel ekstraksiyon verimi, uranyum için %81,43, lantan için %64,24, vanadyum için %98,38, itterbiyum için %43,69, molibden için %76,89 ve toryum için %97,00 olarak bulunmuştur (Zakrzewska-Koltuniewicz vd., 2014).

Günümüze kadar Eskişehir Beylikahır toryum ve nadir topraklar kompleks cevher yatağı üzerine de pek çok çalışma yapılmıştır. Remeux (1942) ve Weingart (1953); sahanın 1/100.000 ölçekli jeoloji haritasını yapmıştır. Mangan boyalamalarında ekonomik olmayan kromit olarak adlandırmıştır. Erol (1955); Weingart'ı destekleyen jeolojik çalışmalar yapmıştır (T.C. ETKB, 2014).

Erentöz ve Tokay (1959); yaptıkları "Türkiye'nin muhtemel uranyum ve toryum bölgeleri" konulu çalışmalarında Türkiye'de uranyum ve toryum ihtiva etmesi muhtemel olan formasyonlar ve bunların bulundukları bölgeleri incelemişlerdir. MTA Genel Müdürlüğünün muhtelif alanlarda yapmış olduğu incelemeler sonucunda Türkiye jeolojisi ve mineralizasyon durumu göz önüne alınarak karşılaştırmalı bir inceleme yapılmış, uranyum ve toryumun bulunabileceği alanlar hakkında bilgiler verilmiştir. Sündal (1968); Beylikahır–Okçu köyü fluorit oluşumuyla ilgili çalışmış, cevher filonlarının hidrotermal çatlak dolgusu şeklinde olduğu belirtilmiştir (T.C. ETKB, 2014).

Uçmak (1968); toryum etüdleri ile ilgili raporunda cevherin hidrotermal solüsyonlarla geldiğini belirtmiştir. Helke ve Çağatay (1977); yatağın karbonatitlere bağlı olduğunu söylemiştir. Kaplan (1977); "Eskişehir-Sivrihisar, Kızılcaören köyü yakın güneyi bastnazit-barit-fluorit kompleks cevher yatağı" adlı raporunda, hidrotermal mineralizasyonu inceleyerek ilk hidrotermal gelişlerin bariti, daha sonrakilerin ise fluoriti ve demirli solüsyonları getirdiğini, son olarak manganlı solüsyonların gelerek diğerlerini çimentoladığını, toryum ve nadir toprak elementlerini içeren bastnazitin de manganlı solüsyonlarla geldiğini, en son olarak kalsit, kuvars, kalsedon kristallerinin oluştuğunu belirtmiştir (T.C. ETKB, 2014).

Kulaksız (1981); 1/25.000 ölçekli haritalarında jeolojik olarak volkanik aglomera, tüf, breş ve lavların tersiyer yaşlı olduğunu belirtmiştir. Aygün ve diğerleri (1981); fluoritli kompleks cevherin oluşumu ile filoniyen tipinde yantaş içinde dolgular meydana getirdiğini belirtmiştir. Baybörü (1982); Eskişehir–Sivrihisar-Kızılcaören köyü

kuvarsitli–baritli kompleks cevher oluşumuna ait iki formasyonun bindirme sonucu oluşan çatlaklarda asit volkanizasyonun getirdiği eriyiklerle oluştuğunu belirtilmiştir. Kayabalı (1983); Eskişehir–Sivrihisar–Kızılcaören köyü civarındaki kompleks cevher yatağının (fluorit-barit-NTE) Küçükhöyüklü tepe sektöründe yapılan çalışmada birbiri üstüne bindiren formasyonlar içinde oluşan çatlaklarda volkanizmanın getirdiği solüsyonların hidrotermal şartlarda disemine yerleşmesi ve daha sonra üstteki tüfler içerisine taşınarak zenginleştiğini belirtmiştir. Gözler ve diğerleri (1984); Bu cevherin karbonatitlere bağlı olarak oluştuğunu belirtmiştir. Kırıkoğlu (1986); cevherleşmenin hidrotermal çözeltilerle oluştuğunu karbon ve kükürt izotop analiz sonuçlarına göre oluşumda deniz suyunun rol oynamadığını ortaya koymuştur. Bastnazit mineralinin tayini 1974'de Yazgan tarafından yapılmıştır. Gültekin ve Örgün (2000); yapmış oldukları çalışmada; Kızılcaören cevherleşmesini Batı Anadolu tersiyer rift volkanizmasının bir parçasını oluşturan alkali trakit ve fonolitlerle ilişkili kompleks bir toryum ve nadir toprak elementli fluorit barit mineralizasyonu olduğunu belirtmişlerdir (T.C. ETKB, 2014).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışmanın temelini Eskişehir ili sınırları içinde, Devebağırtan, Küçükhöyüklü ve Canavarini bölgelerinden alınan yüksek oranda ThO₂ ve NTE'ler içeren toryum cevheri oluşturmaktadır. Numuneler üzerinde yapılan bir dizi ön karakterizasyon çalışması sonucunda, bu üç farklı bölgeden alınan numunelerin benzer özellikler gösterdiği saptandığından çalışmalara numunelerin harmanlanması ile elde edilen kompozit numune ile devam edilmiştir. Kompozit numune üzerinde:

- Fiziksel özelliklerin saptanması amacıyla: Nem, yoğunluk, elek analizi deneyleri,
- Kimyasal özelliklerin saptanması amacıyla: Kimyasal analizler,
- Mineralojik özelliklerin saptanması amacıyla: XRD, SEM, ince kesit çalışmaları, fraksiyonların optik mikroskop altında incelenmesi ve fotoğraflanması,
- Elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla: pH profilinin çıkartılması ve zeta potansiyeli ölçüm deneyleri,
- Th ve NTE (Ce, Nd, La)'lerin çözünme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla: Kimyasal çözündürme (liç) deneyleri (PKO, çözücü cinsi, çözücü miktarı, sıcaklık, çözünme süresi, tane boyutu),
- H₂SO₄ ile sülfatlayıcı kavurma ve akabinde su liçi yapılmıştır.

3.1. ÇALIŞMA SAHASI

Deneysel çalışmalara esas olan çalışma sahası Eskişehir ili, İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeybatısında yer almaktadır (MTA, 2010). Eskişehir kompleks cevher sahası Eskişehir ili, Sivrihisar ilçesinin 40 km. Kuzey-batısında Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasında olup 15 km²'lik bir alanı kapsar. Ankara Eskişehir devlet karayoluna 35 km, demiryoluna ise 12 km mesafededir. Kızılcaören köyü rakımı 850 m., cevher sahası rakımı ise 900-1200 m'dir (T.C. ETKB, 2014). Şekil 3.1'de çalışma sahasının haritası verilmiştir.



Şekil 3. 1: Çalışma sahası haritası

Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır kompleks cevher yatağında 20 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 31 milyon tonluk rezerv tespit edilmiştir (Özbayoğlu vd., 1995). Yatağın çoğunlukla Devebağırtan Tepe (6,5 milyon ton) ve Küçükhöyüklü Tepe (13,8 milyon ton) sektörlerinde olmak üzere görünür ve muhtemel toplam rezervi 30,7 milyon ton civarındadır (Özbaş vd., 1995). MTA tarafından yapılan çalışmalarda Koca Devebağırtan ve Küçük Höyüklü yörelerinde görünür rezerv olarak toplam 4.500.000 ton nadir toprak oksiti (NTO) ile yaklaşık 380.000 ton toryum oksit (ThO₂) olduğu belirlenmiştir (T.C. ETKB, 2014).

Bölgenin temelini paleozoyik yaşlı metamorfikler teşkil eder. Bunların üzerine tektonik olarak fillit, metakumtaşı, metaspilit ve metadiyabazdan oluşan Kızılcaören formasyonu gelmektedir. Muhtemelen triyas yaşlı olan bu birim daha genç metaofiyolitler üzerine bindirmiştir. Bunların üzerine taban konglomerası ile başlayan Zeyköy formasyonu gelmektedir. Kızılcaören formasyonunun K-G yönünde metaofiyolitler üzerine bindirmesi esnasında bindirme düzlemine dik bir seri çatlak sistemi gelişmiştir. Su zayıflık zonundan, bölgede fonolit ve trakit olarak mostra veren genç volkanik birimler çıkarak tüf, aglomera ve breşi oluşturmuşlardır. Kompleks cevherin oluşumu alkalen volkanizmanın getirdiği cevher solüsyonları ile ilgilidir. Kızılcaören formasyonunda bindirmenin oluşturduğu çatlaklara hidrotermal koşullarda yerleşen cevher daha sonra termal suların etkisi ile sahanın bazı kesimlerinde yüzeydeki tüfler içerisine taşınarak zenginleştirilmiştir. Cevherleşmenin birkaç fazda oluştuğuna dair sahada veriler mevcuttur (MTA, 2010).

Kızılcaören fluorit-barit yatağı ve ilişkili kayaçlar, bölgesel ölçekte Batı Anadolu'da KD-GB doğrultulu tersiyer öncesi tektonik zonlardan biri olan Sakarya zonu içinde yer alır. Paleo-tetis aktif kenar birimli kıtasal bir parça olan Sakarya zonu, granitik ve metamorfik kayaçlardan (felsik gnayslar, bandlı amfibolit ve mermer arakatkılı kuvars-feldspatik mika şist) oluşan paleozoik yaşlı bir kıtasal temel ile Karakaya kompleksi olarak adlandırılan ve temel kayaları üzerleyen bir perrno-triyassik volkanik yay ve ilişkili paleo-tetis yığışım melanjından yapılıdır (Gültekin ve Örgün, 2000).

Karakaya kompleksi, esas olarak permo-triyassik okyanus içi yay önü (intra-oceanic fore-arc) çökellerinden oluşan bir alt birim ve bol egzotik kireçtaşı blokları içeren paleozoik-triyas yaşlı klastiklerden oluşan bir üst birim olmak üzere iki tektonostratigrafik birim içerir. Tektonik bir kontakla Sakarya zonu paleozoik kıtasal temelin üzerinde uzanan, karbonat ve şeyl bandları aratabakalı bazık kayaçlar, piroklastik kayaçlar ve pillov lavlardan oluşan alt birim yüksek sıcaklık yeşil şist fasiyesi metamorfizmasına maruz kalmıştır. Birimin metabazikleri çoğunlukla serpantinleşmiş, kalınlıkları bir kaç metreden onlarca metreye kadar değişen ultramafik kayaçlardan yapılı tektonik mercekler şeklindedir (Gültekin ve Örgün, 2000).

Kızılcaören fluorit-barit-nadir toprak cevherleşmesi, permiyen yaşlı kireçtaşı olistolitleri içeren klastik kayaçlar ile diyabazik dayk ve lavlardan oluşan kompleks seri içinde yer

alır. Muhtemelen triyas yaşında olan seri bugünkü yerine allokton bir birim olarak yerleşmiş, bunu takiben gelişen farklı tektonik fazlarda kıvrımlanmış ve faylanmıştır. Saha gözlemleri tüm cevherleşmelerin 5-10 km genişlikte, yaklaşık olarak 30 km uzunluğunda olan ve serpantin ile klastik kayaçlar arasındaki sınırı teşkil eden ana faya paralel D-B yönlü bir zon içinde yer aldığını ortaya koyar (Gültekin ve Örgün, 2000).

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALARA ESAS OLAN NUMUNENİN KARAKTERİZASYONUNDA VE KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME DENEYLERİNDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Numune Hazırlamada Kullanılan Cihazlar

3.2.1.1.Çeneli Kırıcı

Tüvenan numunelerin karakterizasyon çalışmalarına ve liç deneylerine hazırlanmasında boyut küçültmek amacıyla primer kırıcı olarak çeneli kırıcı kullanmıştır. Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi Denver marka çeneli kırıcı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Teknik Özellikler:

Maksimum besleme boyutu: 10 cm

Minimum çıkış boyutu: 1 cm

Kapasite: 50 kg/sa.



Şekil 3. 2: Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi Denver çeneli kırıcı

3.2.1.2.Merdaneli Kırıcı

Tüvenan numunelerin karakterizasyon çalışmalarına ve liç deneylerine hazırlanmasında boyut küçültmek amacıyla sekonder kırıcı olarak merdaneli kırıcı kullanmıştır. Merdaneli kırıcı ile kırma işlemi iki kademede yapılmış ve numune ortalama 1,5 mm boyutuna indirilmiştir. Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi Ünal marka merdaneli kırıcı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3: Deneylerde kullanılan laboratuvar tipi merdaneli kırıcı

Teknik Özellikler:

Maksimum besleme boyutu: 2 cm

Minimum çıkış boyutu: 0,1 cm

Kapasite: 500 kg/sa.

3.2.1.3.Agat Öğütücü

Elementer analizler ve yoğunluk deneyleri için numune hazırlamada Şekil 3.4'de görülen Retsch marka agat havan kullanılmıştır.



Şekil 3. 4: Numune öğütmede kullanılan Retsch agat öğütücü

Teknik Özellikler:

Maksimum besleme boyutu: <500 µm,

Minimum malzeme çıkış boyutu: <1 µm,

Kapasite: 50 gr/deney.

3.2.1.4. Bilyalı Değirmen

Liç işlemleri öncesi numune hazırlamada bilyalı değirmen kullanılmıştır. Numune -106 μ m, -75 μ m ve -38 μ m'ye öğütülerek, karelaj işlemi ile temsili olarak azaltılıp deneylere hazır hale getirilmiştir. Her bir öğütme işleminde elek ile kapalı devre halinde çalışılmıştır. Bilyalı değirmen Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

Teknik Özellikler:

Maksimum besleme boyutu: 0,5 cm,

Minimum çıkış boyutu: -38 µm,

Kapasite: 0,5–5 kg/sa.



Şekil 3. 5: Bilyalı değirmen ve öğütücü ortam

3.2.1.5. Metalurjik Fırın

Deneysel çalışmalar kapsamında yürütülen kavurma ön işlemleri Witeg marka metalurjik fırında gerçekleştirilmiştir. Cihaz zaman ve ısı programlanabilme özelliğine sahiptir. Maksimum çalışma sıcaklığı 2000 °C'dir. Şekil 3.6'da Witeg marka metalurjik fırın gösterilmektedir.



Şekil 3. 6: Witeg marka metalurjik firin

3.2.2. Fiziksel Analizler

3.2.2.1. Nem Analizleri

Bu çalışma kapsamında deneylere esas olan numunenin nem içeriğini saptamak amacıyla etüvde 105°C'de nem analizleri yapılmıştır. Nem analizlerinde kullanılan Memmert ULM500 etüv Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7: Nem analizlerinde kullanılan Memmert ULM500 etüv

3.2.2.2. Tane Boyutu Analizleri

Deneylere esas olan numunelerin tane boyut analizlerinde yaş eleme yöntemi kullanılmıştır. Elek analizlerinde kullanılan Retsch elek serisi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 8: Tane boyutu analizlerinde kullanılan Retsch elekler

3.2.2.3. Yoğunluk Tayini

Tez kapsamında deneylere esas olan numunelerin yoğunluklarının belirlenmesi amacıyla piknometre ile yoğunluk analizleri yapılmıştır. Tüm yoğunluk deneylerinde 50 ml'lik piknometreler ve distile su kullanılmıştır.

3.2.2.4. Yüzdürme Batırma Deneyleri

Numunede bulunan ağır minerallerin hangi boyutlarda yoğunlaştığının belirlenmesi amacıyla farklı fraksiyonlardaki numunelere bromoform (2,9 gr/cm³) ile yüzdürmebatırma işlemi uygulanmıştır.

3.2.3. Kimyasal Analizler

Toryum cevherinin kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmesi amacıyla İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı (TTM MERLAB)'nda indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) analizleri ve X-Işını Floresans (XRF) analizleri yapılmıştır. ICP-MS analizlerinde Thermo Elemental X Series ICP-MS cihazı, XRF analizlerinde XRF fluoresans spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Kimyasal çözündürme işlemleri sonrası liç ürünlerinin analizleri TTM MERLAB ve Kanada' daki ACME laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.2.3.1.İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizleri

Deneylere esas olan numunenin Th, Ce, Nd ve La içeriklerini saptamak amacıyla kalitatif analiz yöntemi kullanılarak ICP-MS analizleri yapılmıştır.

Thermo Elemental X Series ICP-MS Cihazı direkt, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözeltide eser element tayinine uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ppb'nin altındadır. Birçok elementi tayin edebilme özelliği sayesinde kantitatif analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Farklı derişime sahip elementlerin aynı anda tayinine olanak sağlamaktadır (TTM MERLAB, 2015). Şekil 3.9'da indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi görülmektedir.



Şekil 3. 9: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (TTM MERLAB, 2015)

3.2.3.2.X-Işını Floresans (XRF) Analizleri

X-Işını Floresans (XRF) yıkıcı olmayan bir analiz tekniğidir. Katı, toz ve sıvı numunelerin içerdiği elemanların nitel ve nicel analizlerini yapmak için kullanılır. XRF berylliumdan uranyuma kadar olan elementlerin ppm seviyesinden %100'e kadar ölçümleri yapılabilir (TTM MERLAB, 2015).

3.2.4. Mineralojik Analizler

Toryum cevherinin mineralojik özellikleri hakkında bilgi edinilmesi amacıyla TTM MERLAB'da XRD (X-Işını Kırınımı) analizleri gerçekleştirilmiştir. Cevherleşmenin içindeki XRD dedeksiyon limitleri altında olan veya maskelenen diğer mineralleri de gözlemleyebilmek için boyuta bağlı olarak mikroskop fotoğrafları çekilmiştir. Mineralojik analizler kapsamında ayrıca SEM analizleri ve İ.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği bölümü desteğiyle ince ve parlak kesit çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Deneylere esas olan numunenin içeriğini saptamak amacıyla TTM MERLAB'da X-ışını kırınım deseni çekimi yapılmıştır.

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir (TTM MERLAB, 2015).

XRD analizlerinde kullanılan Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahiptir ve standart ve yüksek sıcaklık fırın üniteleri ile kullanılmaktadır. Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahip olan cihazda monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan grafit monokromatör kullanılmaktadır. Maddenin Xışını kırınım deseni verilerinin Jade 6.5 yazılım programında bulunan, PDF kart numaralarına sahip yaklaşık 120.000 civarında madde ile karşılaştırılması sonucu kalitatif mineral analizi yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ünitesi sayesinde termal değişikliğe uğrayan çeşitli maddelerin faz diyagramları ve kristal yapı değişimleri gözlenebilmektedir (TTM MERLAB, 2015). Şekil 3.10'da Max-2200/PC XRD cihazı görülmektedir.



Şekil 3. 10: Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı (TTM MERLAB, 2015)

3.2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Deneylere esas olan numuneler, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (İÜMM, 2013). Şekil 3.11'de SEM analizlerinin gerçekleştirildiği Quanta FEG 450 markalı SEM cihazı görülmektedir.



Şekil 3. 11: Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı (İÜMM, 2013)

Teknik Özellikler:

Büyütme: x18' den x300.000' e kadar (136 kademe)

Yüksek voltaj: 0.5 ile 30 kV arası (53 kademe)

Görüntü modları:

- · İkincil elektron görüntüsü
- · Geri saçılmış elektron görüntüleri:
 - i. Kompozisyon görüntüsü
 - ii. Topografik görüntü
 - iii. Gölge görüntüsü

Görüntü: 640x480 piksel veya 1280x960 piksel

Görüntü formatları: BMP, TIF, JPG Görüntüleme fonksiyonları: Tek, ikili ve dörtlü kayıt

Numune Hazırlama: Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilmektedir. Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 µm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında her iki kaplama ünitesi de bulunmaktadır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile işlemi yüzeylerine uygulanmaktadır. Organik altın kaplama numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir (İÜMM, 2015).

<u>Demet Numune Etkileşimi ve Sonuçları:</u> Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları

numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (İÜMM, 2015).

3.2.4.3. Optik Mikroskop Analizleri

Deneylere esas olan numuneler mineralojik özelliklerinin saptanması amacıyla optik mikroskopta incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. Yapılan bu çalışmalarda kullanılan SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 12: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop

3.2.5. Elektrokinetik Analizler

3.2.5.1. pH Profili Ölçümleri

Toryum numunesinin pH-profilini çıkartmak amacıyla -38 µm tane boyutunda malzeme ve ultra saf su kullanılarak %1 katı oranında süspansiyonlar hazırlanmıştır. Asidik ortam için 0,1 M HCl ve alkali ortam için 0,1 M NaOH ile hazırlanan süspansiyonlar, bir beher içerisinde manyetik karıştırıcı ile 500 dev./dak. hızda karıştırılmış ve bu işlem esnasında belirli periyotlarla süspansiyonların pH değerleri okunmuştur. Toryum

süspansiyonlarının pH-profili ölçümleri Şekil 3.13'de gösterilen Hanna HI221 pH metre kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 13: Hanna HI221 pH metre

3.2.5.2. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Katı bir madde su içine konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H⁺ ve OH⁻ iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elekrtik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elekriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elekrokinetiğin temel elemanlarıdır. Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Özdemir, 2001).

Bu yöntemler şunlardır;

- Mikro elektroforetik yöntem,
- Elektroosmoz yöntemi,
- Akma potansiyeli,
- Çökme potansiyeli.

Bu tez kapsamındaki zeta potansiyeli ölçümü elektroforetik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde elektrik akımına tabi tutulan taneler elektrik yüklerine göre hareket ederler. Kullanılan cihaz tanelerin hareket hızını ölçmektedir. Deneylerde pH profili ölçümleri sonucunda elde edilen bulguların desteklenmesi ve toryum numunesinin pH'a bağlı zeta potansiyel profilinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan Brookhaven Zetaplus zetametre Şekil 3.14'de görülmektedir.



Şekil 3. 14: Brookhaven Zeta Plus zetametre

3.2.6. Kimyasal Çözündürme Deneylerinde Kullanılan Yöntem ve Ekipmanlar

Kimyasal çözündürme işlemleri karıştırma hızı ve sıcaklık kontrollü olarak karıştırmalı su banyosunda erlenmayerler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemlerinde Wise Bath marka karıştırmalı su banyosu kullanılmıştır. Şekil 3.15'de Wise Bath WSB30 karıştırmalı su banyosu görülmektedir.



Şekil 3. 15: Wise Bath WSB30 karıştırmalı su banyosu

Liç işlemi sonrasında ise çözeltilere katı sıvı ayrımı uygulanmıştır. Katı sıvı ayrımında Whatman marka 4 µm açıklığa sahip 1 numaralı filtre kağıtları kullanılmıştır. Şekil 3.16'da liç sonrası katı sıvı ayrımı işlemi görülmektedir.



Şekil 3. 16: Liç sonrası katı-sıvı ayrımı işlemi

Liç deneylerinde karıştırma hızı ve sıcaklığı sürekli ölçülmüştür. Yine tüm liç deneylerinde pH ölçümü yapılmıştır. Katı kısım kurutulmuş ve analize hazır hale getirilerek katı faz kimyasal analize gönderilmiştir. Liç verimleri ise aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% Verim = \frac{T \ddot{u} venanda Th, Ce, Nd, La - Artıkta, Th, Ce, Nd, La}{T \ddot{u} venanda, Th, Ce, Nd, La * 100}$$
4. BULGULAR

4.1. NUMUNELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

4.1.1. Nem Analizi

Cevherin nem oranının fazla olması, kırma-eleme safhasında problem yaratabilmekte ve belirlenen kapasiteye ulaşılabilmesini engelleyebilmektedir. Ayrıca nem içeriği fazla olan malzemenin liç işlemleri öncesi kurutma işlemine tabi tutulması gerekmektedir.

Bu nedenle deneylere esas olan numunelere nem analizi yapılmış ve orijinal nem içeriklerini kaybetmeden gerçekleştirilen nem analizlerinin sonucunda, tüvenan numunenin toplam %0,14 nem içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan da numunenin nem içeriğinin önemli boyutta olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.1'de numuneye ait nem analizi grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 1: Tüvenan numunenin nem analizi grafiği

4.1.2. Tane Boyutu Analizi

Sırasıyla çeneli kırıcı ve merdaneli kırıcı kullanılarak boyut küçültme işlemine tabi tutulan deneylere esas olan numuneler temsili olarak azaltıldıktan sonra ise boyut

analizine tabi tutulmuştur. Numunelerin tane boyut analizlerinde yaş eleme yöntemi kullanılmıştır. Merdaneli kırıcı çıkışı tane boyut dağılımı sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Elek Açıklığı	Ağırlık (%)	Elek üstü (%)	Elek altı (%)
+4,000	1,14	1,14	100,00
-4,000+2,000	12,80	13,93	98,86
-2,000+1,000	19,05	32,99	86,07
-1,000+0,500	14,44	47,43	67,01
-0,500+0,212	17,58	65,01	52,57
-0,212+0,150	3,96	68,97	34,99
-0,150+0,106	5,48	74,45	31,03
-0,106+0,075	4,47	78,91	25,55
-0,075+0,053	3,96	82,88	21,09
-0,053+0,038	2,11	84,99	17,12
-0,038	15,01	100,00	15,01
Toplam	100,00		

Tablo 4. 1: Merdaneli kırıcı çıkışı tane boyut dağılımı sonuçları

Tablo 4.1'deki veriler kullanılarak oluşturulan ve Şekil 4.2'de verilen elek altı–elek üstü grafiklerinden merdaneli kırıcı çıkışı malzemenin d_{50} : boyutu 0,45 mm ve d_{80} : boyutu 1,58 mm olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 2: Merdaneli kırıcı çıkışı elek altı ve elek üstü eğrileri

Fraksiyonel tane boyut analizi Tablo 4.2'de, elek fraksiyonları dağılım grafiği Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Elek Açıklığı	%Miktar	% La ₂ O ₃	%CeO ₂	% Nd ₂ O ₃	% ThO ₂
+4,000	1,14	1,31	1,67	0,31	0,02
-4,000+2,000	12,80	2,68	1,93	0,39	0,01
-2,000+1,000	19,05	3,43	1,48	0,43	0,04
-1,000+0,500	14,44	2,26	2,01	0,47	0,09
-0,500+0,212	17,58	4,61	2,17	0,51	0,11
-0,212+0,150	3,96	4,66	2,69	0,40	0,17
-0,150+0,106	5,48	5,28	2,11	0,39	0,46
-0,106+0,075	4,47	6,41	2,60	0,51	0,53
-0,075+0,053	3,96	8,27	2,19	0,53	0,77
-0,053+0,038	2,11	9,11	2,79	0,50	0,81
-0,038	15,01	23,11	7,17	1,90	4,10
Toplam	100	6,54	2,78	0,67	0,76

Tablo 4. 2: Tüvenan numunenin fraksiyonel tane boyut analizi sonuçları



Şekil 4. 3: Tüvenan numunenin elek fraksiyonlarına göre dağılım grafiği

Numunenin %La₂O₃, %CeO₂, %Nd₂O₃ ve %ThO₂ içeriği tane boyutu küçüldükçe artma eğilimi göstermektedir. +4 mm boyutunda %1,31 La₂O₃, %1,67 CeO₂, %0,31 Nd₂O₃ ve %0,02 ThO₂ olan içerikler, -0,038 mm boyutunda %23,11 La₂O₃, %7,17 CeO₂, %1,90 Nd₂O₃, %4,09 ThO₂ seviyelerindedir ve en yüksek dağılım da -0,038 mm boyutunda görülmektedir. Bu sonuçlar da numunedeki nadir toprak elementleri ve toryum içeriklerinin kaynağı olan bastnazit mineralinin ince boyutlarda serbestleştiği ve buna bağlı olarak da ilgili içeriklerin ince fraksiyonlarda toplanma eğilimi gösterdiğine işaret etmektedir.

4.1.3. Yoğunluk Tayini

Deneylere esas olan numunelerin yoğunluklarının belirlenmesinde piknometre ile yoğunluk analizi yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk deneylerinde kullanılan numuneler agat öğütücü ile -75 µm tane boyutuna indirilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Deney sonucunda tüvenan numunenin yoğunluğu 3,29 g/cm³ olarak bulunmuştur.

Ayrıca elek analizi yapıldıktan sonra, her bir elek fraksiyonu için yoğunluk deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen yoğunluk değerlerinin ortalaması 3,19 g/cm³ olarak bulunmuştur. Fraksiyonlara ait yoğunluk deneyi sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Elek Açıklığı	% Miktar	Yoğunluk
+4,000	1,14	2,67
-4,000+2,000	12,80	2,73
-2,000+1,000	19,05	2,78
-1,000+0,500	14,44	2,66
-0,500+0,212	17,58	2,65
-0,212+0,150	3,96	2,99
-0,150+0,105	5,48	3,14
-0,105+0,075	4,47	3,56
-0,075+0,053	3,96	3,74
-0,053+0,038	2,11	3,89
-0,038	15,01	5,00

Tablo 4. 3: Fraksiyonlara ait yoğunluk deneyi sonuçları

4.1.4. Yüzdürme Batırma Deneyleri

Yüzdürme batırma deney sonuçları Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tane Boyutu (mm)	Ürünler	Miktar (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)
-2,000+1,000	Yüzen	55,10	2,45
	Batan	44,9	3,18
-1,000+0,500	Yüzen	52,27	2,10
	Batan	47,73	3,27
-0,500+0,212	Yüzen	46,21	2,03
	Batan	53,79	3,18
-0,212+0,105	Yüzen	30,15	2,14
	Batan	69,85	3,47
-0,105+0,053	Yüzen	21,09	2,78
	Batan	78,91	3,88
-0,053+0,038	Yüzen	10,03	2,19
	Batan	89,97	4,08

Tablo 4. 4: Tüvenan numunenin yüzdürme batırma deney sonuçları

Yüzdürme batırma deneylerinde -38 µm malzeme ile yapılan deneylerde malzemenin kayda değer bir miktarının askıda kalarak çökme problemlerine neden olması dolayısıyla bu boyutta sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir. Yüzdürme-batırma deneylerinin sonuçları incelendiğinde toryum içeren minerallerin batan ürünlerde ve şlamda toplandığı görülmektedir. Tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak batan miktarı artmaktadır. Bu da göstermektedir ki toryum ihtiva eden mineraller cevher içinde çok küçük tanecikler halinde dağılmaktadır. Yüzen ve batan ürünlerin mikroskop fotoğrafları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4: Tüvenan numunenin yüzen ve batan ürünlerinin mikroskop fotoğrafları

4.2. NUMUNELERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Kompozit toryum numunesinin komple kimyasal analizi sonucunda belirlenen element ve bileşik içerikleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Bileşen	İçerik (%)	Bileşen	İçerik (ppm)	Bileşen	İçerik (ppm)
Ba	30,72	Nb	21340 ppm	Rb	26,7 ppm
Ca	21,78	Mn	3127 ppm	Cu	13 ppm
F	13,78	Sr	2620 ppm	Cr	12 ppm
S	4,21	Pb	712 ppm	Bi	10 ppm
SiO ₂	3,21	Zn	620 ppm	Но	9,3 ppm
La	2,79	V	456 ppm	W	8,9 ppm
Ce	2,27	Y	450 ppm	Tb	7,7 ppm
Κ	0,85	Sm	210,6 ppm	Co	5 ppm
Th	0,69	U	200,3 ppm	Hg	4,3 ppm
Al	0,66	As	150 ppm	Lu	4,3 ppm
Nd	0,29	Gd	69 ppm	Tm	3,7 ppm
Na	0,14	Be	57 ppm	Sn	2,7 ppm
Pr	0,11	Dy	53 ppm	Cd	2,1 ppm
Mg	0,04	Mo	46 ppm	Cs	1,3 ppm
Ti	0,02	Eu	31,3 ppm	Ni	1,22 ppm
Sc	0,013	Zr	30,3 ppm	Hf	0,6 ppm
K.K.	8.33	Er	30,2 ppm	Та	0,12 ppm
		Yb	29,4 ppm	Ag	0,02 ppm

Tablo 4. 5: Tüvenan numunenin komple kimyasal analiz sonuçları

Numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla ICP yöntemiyle gerçekleştirilen komple kimyasal analizler sonucunda numunenin iz element içerikleri ortaya konmuştur. Çalışma kapsamında Th ve NTE kazanımı araştırıldığı için, bu analiz sonucunda öncelikli olarak bu elementlerin varlığına dikkat edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda numunenin %2,79 La, %2,27 Ce, %0,29 Nd, 450 ppm Y, %0,69 Th, 200,3 ppm U ve %3,21 SiO₂ içerdiği belirlenmiştir. Kızdırma kaybı numunenin 1000°C'ye ısıtılması sonrasında hesaplanan ağırlık değişimi ile bulunmaktadır ve gerçekleştirilen komple kimyasal analizler kapsamında kızdırma kaybı %8,33 olarak bulunmuştur.

4.3. NUMUNELERİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİ

4.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Deneylere esas olan numunenin mineralojik yapısı hakkında bilgi edinilmesi amacıyla İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda XRD (X-Işını Kırınımı) analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD ölçümü sonucunda numunenin yüksek oranda fluorit-CaF₂ ve plumbian-barit (Ba, Pb)SO₄ içerdiği belirlenmiştir. Numunede bulunan nadir toprak ve toryum içeren bastnazit ve diğer minerallerin XRD'de görülmesi mümkün olmamış, ancak ICP-MS ve SEM analizlerinde tespit edilebilmiştir. Toryum numunesinin XRD kırınım deseni Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4. 5: Tüvenan numunenin XRD kırınım deseni

4.3.2. Tüvenan Numunenin Optik Mikroskopta İncelenmesi

Elek analizi sonucunda elde edilen fraksiyonlar mineral kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla optik mikroskop altında incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. Şekil 4.6'da elek fraksiyonlarının mikroskop fotoğrafları gösterilmektedir.





Şekil 4. 6: Elek fraksiyonlarının optik mikroskop fotoğrafları

4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kompozit toryum mineralinin morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen (SEM) analizleri kapsamında elde edilen görüntüler Şekil 4.7'de verilmiştir.



Barit (3000x)

Florit (1600x)

Şekil 4. 7: Deneysel çalışmalara esas olan numunenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları

SEM analizlerine göre kompozit numunede bulunan fluorit ve barit taneciklerindeki bastnazit minerali gözenekler içinde dağılmış olup mikron boyutları mertebesindedir. Bastnazit, SEM çalışmalarında fluorit–bastnazit–alüminyum silikat fazlarında gözlenmiştir ve dolgu malzemesi olarak fluorit ve barit fazlarında yayılmıştır. Bu fazlarda aynı zamanda çok ince taneli TiO₂, Al₂O₃ ve demirce zengin içerikler de bulunmaktadır. Yine SEM analizlerine göre numunedeki bastnazit minerali, fluorit ve barit taneciklerindeki gözenekler içinde dağılmış olup ortalama 5-90 µm boyutları arasında dağılım göstermektedir. Burada toryumun bastnazite bağlı formu olan torobastnazit de gözlemlenmiştir. İri fluorit kristallerinin parçalanarak içinde bastnazit ve demir–mangan oksitlerin de bulunduğu karbonat bir çimentoya bağlandığı gözlenmiştir.

4.3.4. İnce Kesit Çalışmaları

İnce kesit çalışmaları sonucunda numunenin yaklaşık %45'ini fluorit mineralinin oluşturduğu görülmüştür. Fluorit minerali 0,1-10 mm arasında dağılım göstermektedir. Barit ise numunede %35 oranında bulunmaktadır. Barit idiomorf kristaller halinde olup, kirli beyaz ve sarı renktedir. Şekil 4.8'de kompozit numunenin ince kesit fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4. 8: Deneylere esas olan numunenin ince kesit fotoğrafları

Şekil 4.9'da kompozit numunenin parlak kesit fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4. 9: Deneylere esas olan numunenin parlak kesit fotoğrafları

Gerçekleştirilen mineralojik incelemeler sonucunda cevherin breşik bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Numunede cevherleşmeyi oluşturan ana mineraller fluorit, barit ve bastnazittir. Brokit ve monazite de az da olsa rastlanmaktadır. Gerek ince ve parlak kesit gerekse SEM fotoğraflarında gözlendiği üzere NTE'ler bastnazite bağlı olup subvolkanik bir yapı göstermektedir. Bastnazit çoğunlukla barit ve fluorit minerallerinin arasını dolduran dolgu malzemesi olarak bulunmaktadır. Yer yer de ince fluorit ve barit mineralleriyle iç içe fazlar halinde olduğu gözlenmektedir. Fluorit ve barit tanelerinin de özellikle ince boyutlarda kısmen birbirleri içerisinde de dağılım gösterdikleri gözlemlenmiştir Numunede az miktarda mor renkteki limonite, ayrıca psilomelan ve pirolusit cevherleşmelerine rastlanmıştır. Ana demir minerali olan hematit çubuk formundadır. Cevherdeki bu demir+mangan mineralleri haricinde apatit, kalsit, dolomit, klorit, kuvars, kalsedon ve mika mineralleri de bulunmakta ve tüm bu içerikler cevherin yaklaşık olarak %15'ini oluşturmaktadır. Cevherde kil minerali olarak montmorillonite de rastlanmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan mineralojik analiz ve inceleme sonuçlarının, deneysel çalışmalara esas olan sahada önceden yapılmış olan çalışmalarda (MTA, 1986; ODTÜ, 1993; Özbayoğlu vd., 1995) elde edilmiş olan mineralojik bulgular ile uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

4.4. NUMUNENİN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ

4.4.1. Numunenin pH Profili

Tüvenan numunenin elektrokinetik özelliklerinin tespiti amacı ile numunenin saf su içerisindeki pH profili çıkarılmıştır. Buna göre numunenin süreye bağlı pH değişimi incelenmiştir. Tablo 4.6'da her bir numunenin pH profilleri değerleri ve eğrileri görülmektedir.

Süre (dak.)	pH 2	рН 3	Doğal pH	pH 10	pH 11
0,00	2,00	3,00	8,09	10,03	11,06
0,25	2,00	3,39	8,04	9,97	11,04
0,50	2,02	3,83	8,02	9,96	11,03
0,75	2,03	4,22	8,06	9,94	11,03
1,00	2,04	4,55	8,10	9,94	11,04
1,50	2,04	4,86	8,15	9,94	11,04
2,00	2,05	5,04	8,20	9,91	11,04
3,00	2,06	5,20	8,29	9,93	11,02
4,00	2,06	5,32	8,31	9,94	11,02
5,00	2,06	5,46	8,33	9,93	11,01
10,00	2,07	5,84	8,37	9,94	10,99
15,00	2,08	6,06	8,35	9,95	10,97
20,00	2,09	6,24	8,31	9,93	10,96
30,00	2,10	6,51	8,19	9,87	10,89
45,00	2,11	6,77	8,01	9,76	10,78
60,00	2,12	6,92	7,85	9,66	10,65

Tablo 4. 6: Tüvenan numunenin saf su içerisinde süreye bağlı pH profilleri

Şekil 4.10'da tüvenan numunenin pH profilleri gösterilmiştir.



Şekil 4. 10: Tüvenan numunenin pH profili

Numunenin pH profilinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler numunenin kendi doğal pH'ı olan 8 ve pH 2, 3, 10 ve 11'de yapılmıştır. Elde edilen pH profili incelendiğinde pH 3, pH 8, pH 10 ve pH 11 deneylerinde numunenin pH değerinin

belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Deneylerde incelenen en yüksek asidik pH değeri olan pH 2'de ise zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüksek asidik ortamda numuneden çözünerek çözeltiye geçen anyonların kısıtlı miktarda olması ile açıklanabilmektedir. Bu durumun ise kompozit toryum numunesi bünyesinde bulunan kil minerallerinin çok az miktarda olması ile ilişkili olduğu söylenebilir.

4.4.2. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Deneylerde pH profili ölçümleri sonucunda elde edilen bulguların desteklenmesi, toryum numunesinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilinin elde edilmesi ve buna bağlı olarak numunenin sıfır yük noktasının bulunması amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.11'de tüvenan numunenin zeta potansiyeli eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4. 11: Tüvenan numunenin zeta potansiyeli eğrisi

Zeta potansiyeli eğrisinden de görülebileceği üzere numunenin sıfır yük noktasının (SYN) yaklaşık olarak 4,7 olduğu belirlenmiştir. Numunenin 4,7'den düşük pH değerlerinde pozitif, 4,7'den yüksek pH değerlerinde ise negatif yüzey yüküne sahip olmaktadır. pH profili deneylerinde tespit edilmiş olan numunenin alkali bölgede ve yaklaşık pH 8 civarında tampon bir pH oluşturmasının etkisi zeta potansiyeli ölçümlerinde de kendini göstermiş olup pH 5-10 aralığında yapılan ölçümlerde numune

ortamın pH değerini kendi doğal pH değerin çekme eğilimi göstermiştir. Bu nedenle zeta potansiyeli eğrisi pH 5-10 aralığında nispeten sabit bir trend izlemiştir.

4.5. LİÇ DENEYLERİ

Eskişehir Bölgesi'nden temsili olarak alınan tüvenan toryum numunelerinde yapılan liç deneylerinde toryum içeriklerinin yüksek tenör ve yüksek verimle kazanılması amaçlanmıştır. Konuyla ilgili daha önce yapılan literatür çalışmalarında elde edilmiş bulgular ve numunelerin kimyasal özellikleri göz önünde tutularak, deneylerde çözücü reaktif olarak H₂SO₄, HCl, HNO₃ ve NaOH çözeltilerinin denenmesi uygun görülmüştür. Her asit ve baz için PKO, liç süresi, çözücü mitarı ve pülp sıcaklığının Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerine etkileri incelenmiştir. Her üç asit ve baz için optimum PKO, liç süresi, çözücü miktarı ve pülp sıcaklığının belirlenmesi için yapılan deneylerde -106 µm tane boyutuna öğütülmüş numuneler kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler ışığında optimum parametreler kullanılarak -75 µm ve -38 µm tane boyutundaki numuneler ile de liç deneyleri yapılıp, tane boyutunun liç verimine etkisi araştırılmıştır.

4.5.1. Sülfürik Asitle (H₂SO₄) Liç Deneyleri

Literatür çalışmaları H_2SO_4 liçinde toryumun çözeltiye ThO₃SO₄ olarak geçtiğini göstermektedir. Sülfürik asitle liç deneylerinde %98 saflıkta ve Merck kalitesinde H_2SO_4 kullanılmıştır. Katı faz %1'lik H_2SO_4 çözeltisi ile 2 kademe yıkanmıştır. Deneylerden önce yapılan stokiyometrik hesaplarda aşağıdaki reaksiyonların olacağı düşünülmektedir:

$$2LnFCO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Ln_2(SO_4)_3 + 2HF + 2H_2CO_3$$
(1)

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2CO_3$$
(2)

(Ln: (Lantanid) Ce, La, Nd, Pr ve diğer nadir toprak metallerini temsil etmektedir.)

4.5.1.1. PKO Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 400 kg/ton (2,19 M) H₂SO₄

Yıkama Çözeltisi: %1'lik H₂SO₄

PKO: % 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50

Liç süresi: 240 dak.

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 0,95

H₂SO₄ liçinde toryum ve NTE (Ce,Nd,La) çözünme veriminin PKO'ya göre değişim grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 12: H₂SO₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği

Şekil 4.12'de görülen sonuçlara göre, en yüksek Th çözünme verimi %53,66 olmuş ve %30 PKO şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %57,14, %47,12 ve %44,51 olmuş ve sırasıyla %30, %35 ve %40 PKO şartlarında gerçekleşmiştir. En iyi Th ve NTE (Ce, Nd ve La) çözünme verimi

ekonomik faktörler de göz önüne alınarak ve aralarında çok fazla bir fark görülmediği için %35 PKO olarak seçilmiştir. %35 PKO'da Th %53,44, Ce %57,10, Nd %47,12 ve La %44,12 çözünmüştür. PKO arttıkça toryum çözünmesinde difüzyondan kaynaklı sorunların ve karıştırma problemlerinin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

4.5.1.2. Liç Süresinin Etkisi

Liç süresi, çözücü reaktifin çözülmesi istenen mineral ile daha uzun süre birarada bulunmasını sağlayarak reaksiyona girme ihtimalini arttırması hem de uzun süren reaksiyonların tamamlanmasına imkan sağlaması açısından önemli bir liç parametresidir. Bu nedenle liç deneylerinde araştırılan parametrelerden birisi de liç süresi olmuştur.

Deney koşulları:

Asit miktarı: 400 kg/ton (2,19 M) H₂SO₄

Yıkama çözeltisi: %1'lik H₂SO₄

PKO: %35

Liç süresi: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 220, 240, 260, 320 dak.

Liç sıcaklığı: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 1,18

H₂SO₄ liçinde toryum ve NTE (Ce,Nd,La) çözünme veriminin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4. 13: H₂SO₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği

Şekil 4.13'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre çözünme verimlerinin süreye bağlı olarak arttığı görülmektedir. Kompozit toryum numunesi için çözünme verimi 220 dakikaya kadar doğrusal olarak artmış, bu noktadan sonra ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek Th çözünme verimi %56,01 olup 260 dak. şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La verimleri ise sırasıyla %58,13, %48,09 ve %45,17 olup yine 260 dak. şartlarında gerçekleşmiştir. Ancak hem doğrusal artışın 220 dak.'ya kadar olup bu noktadan sonra önemli bir değişimin olmamış olması, hem de ekonomik faktörler göz önüne alınarak bu sonuçlar ışığında optimum liç süresi 220 dakika olarak alınmıştır.

4.5.1.3. Asit Miktarının Etkisi

Kimyasal çözündürme proseslerinde asit miktarı, çözünen elementin çözücü faz içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle çalışma kapsamında farklı asit miktarları denenmiştir.

Deney koşulları:

Asit miktarı: 25 (1,37 \cdot 10⁻¹ M), 50 (2,74 \cdot 10⁻¹ M), 100 (5,48 \cdot 10⁻¹ M), 200 (1,10 M), 400 (2,19 M), 600 (3,29 M), 800 (4,38 M) kg/ton H₂SO₄

Yıkama çözeltisi: %1'lik H₂SO₄

PKO: %35

Liç süresi: 220 dak.

Liç sıcaklığı: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 0,96

H₂SO₄ liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin asit miktarına göre değişim grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4. 14: H₂SO₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği

Şekil 4.14'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre toryum çözünme verimlerinin H_2SO_4 miktarına paralel olarak arttığı görülmektedir. En yüksek Th çözünme verimi %55,99 ile 600 kg/ton (3,29 M) şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La verimleri sırasıyla %51,99, %41,73 ve %39,67 olup 800 kg/ton (4,38 M) şartlarında gerçekleşmiştir. Toryum çözünme verimi 400 kg/ton (2,19 M) asit miktarına kadar

önemli derecede artış göstermiş, bu noktadan sonra ise artış devam etse de çok da önemli miktarda olmamıştır. 400 kg/ton (2,19 M) asit miktarında Th çözünme verimi %55,97, Ce çözünme verimi %50,11, Nd çözünme verimi %40,13 ve La çözünme verimi %38,26'dır. Bu sonuçlar ışığında optimum H₂SO₄ miktarı 400 kg/ton (2,19 M) olarak alınmıştır.

4.5.1.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi

Kimyasal çözündürme proseslerinde sıcaklık, hem çözünme reaksiyonunu hızını hem de çözünen elementin çözücü faz içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle çalışma kapsamında pülp sıcaklığı artışının çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deney koşulları:

Asit miktarı: 400 kg/ton (2,19 M) H₂SO₄ Yıkama çözeltisi: %1'lik H₂SO₄ P.K.O: %35 Liç süresi: 220 dak. Pülp sıcaklığı: 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C Karıştırma hızı: 250 devir/dak Ortalama pH: 0,98

H₂SO₄ liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4. 15: H₂SO₄ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği

Şekil 4.15'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme veriminin belirli bir pulp sıcaklığına kadar arttığı, bu sıcaklık değerinden sonra nispeten azaldığı görülmektedir. En yüksek Th verimi %66,67 olup 70 °C şartlarında gerçekleşmiştir. Ce, La ve Nd verimleri ise yine zamana bağlı olarak 30 °C'ye kadar artış göstermiş ve bu sıcaklık değerinde sırasıyla %52,22, %40,17 ve %43,38 olmuştur. Bu noktadan sonra ise Ce, La ve Nd verimleri açısından önemli bir değişikik gözlenmemiştir. Buna bağlı olarak, toryum çözünme verimindeki göz ardı edilmeyecek artış da göz önünde bulundurularak optimum pülp sıcaklığı 70 °C olarak belirlenmiştir.

 H_2SO_4 liçinin pülp sıcaklığına bağlı olarak denendiği çalışmalarda, pülp sıcalıklığının çözünme verimini önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. H_2SO_4 liçi etkili bir liçtir ancak asit sarfiyatı yüksektir. Ayrıca karıştırma ve süzme işlemlerinde de zorluklar görülmüştür.

Tüvenan cevher içinde %3,13 SiO₂ bulunmaktadır. Fluorit (CaF₂) çözünürken çözeltiye florür iyonu da geçer ve aşağıdaki reaksiyonların olduğu düşünülmektedir:

$$2CaF_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$
(3)

 $3\mathrm{SiF}_4 + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SiO}_2 \cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{H}\mathrm{SiF}_6 \tag{4}$

Yukarıdaki 3 ve 4 no.'lu reaksiyona göre CaF₂'nin çözünmesi sonucunda silikat asidi oluşmaktadır. Buna bağlı olarak çözeltideki florür iyonlarının büyük bölümü SiO₂ tarafından harcanmaktadır, böylelikle toryum çökelmesiyle karşılaşılmamaktadır.

H₂SO₄ liçi çalışmalarındaki en büyük tehlike liç sırasında floritin bozunarak HF gazının oluşmasıdır. HF gazı zehirli bir gazdır. Bu nedenle bütün deneyler çeker ocakta yürütülmüştür.

4.5.2. Hidroklorik Asitle (HCl) Liç Deneyleri

HCl liçi deneylerinde %37 saflıkta HCl kullanılmıştır. Katı faz %1'lik HCl çözeltisi ile 2 kademe yıkanmıştır. Deneylerden önce yapılan stokiyometrik hesaplarda aşağıdaki reaksiyonların olacağı düşünülmektedir:

$LnFCO_3 + 3HCl \rightarrow LnCl_3 + HF + H_2CO_3$	(5)
$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$	(6)

(Ln: Ce, La, Nd, Pr ve diğer nadir toprak metallerini temsil etmektedir.)

4.5.2.1. PKO Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 400 kg/ton (7,31 M) HCl

Yıkama çözeltisi: %1'lik HCl

PKO: %15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50

Liç süresi: 240 dak.

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 0,69

HCl liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin PKO'ya göre değişim grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4. 16: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği

Şekil 4.16'da grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimlerinde belirli bir noktaya kadar PKO'ya bağlı olarak artış gözlenmiştir. En yüksek Th çözünme verimi %76,01 ile %45 PKO şartlarında gerçekleşmiş olup bu noktadan sonra ise verim nispeten azalarak sabitlenmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La verimleri sırasıyla %63,43, %61,78 ve %59,16 ile sırasıyla %35, %40 ve %35 PKO şartlarında gerçekleşmiş olup NTE çözünme verimleri bu noktadan sonra azalmaya başlamıştır. Elde edilen bulgular ışığında, %45 PKO'da daha yüksek bir Th çözünme verimi elde edilmesine rağmen PKO arttıkça pülpün karıştırılmasına ortaya çıkan zorluklar da göz önünde bulundurularak sonraki HCl liçi deneylerinde optimum PKO'nun %40 olarak alınmasına karar verilmiştir.

4.5.2.2. Liç Süresinin Etkisi

<u>Deney koşulları:</u> Asit miktarı: 400 kg/ton (7,31 M) HCl Yıkama çözeltisi: %1'lik HCl P.K.O: %40 Liç süresi: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 220, 240, 260, 320 dak Liç sıcaklığı: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH:0,41

HCl liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4. 17: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği

Şekil 4.17'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre tüm elementler için çözünme verimlerinin genel olarak süreye bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Th çözünme verimi 220 dakikaya kadar artmış, %76,49 ile en yüksek Th çözünme veriminin de elde edildiği bu noktadan sonra ise bir miktar azalma ve akabinde sabitlenme gözlenmiştir. Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise doğrusal olarak artış gösterse de 220 dk'dan sonra önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Elde edilen bulgular ışığında sonraki deneylerde optimum liç süresi 220 dakika olarak alınmıştır.

4.5.2.3. Asit Miktarının Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 25 (4,57·10⁻¹ M), 50 (9,14·10⁻¹ M), 100 (1,83 M), 200 (3,66 M), 300 (5,48 M), 400 (7,31 M), 500 (9,14 M), 600 (10,97 M) kg/ton HCl

Yıkama çözeltisi: %1'lik HCl

P.K.O: %40

Liç süresi: 220 dak.

Liç sıcaklığı: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 1,17

HCl liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin asit miktarına göre değişim grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4. 18: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği

Şekil 4.18'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin HCl miktarına paralel olarak arttığı görülmektedir. En yüksek Th çözünme verimi %77,01 ile 600 kg/ton (10,97 M) şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd

ve La verimleri sırasıyla %64,21, %54,81 ve %49,49 ile 500 kg/ton (9,14 M) şartlarında gerçekleşmiş olup tüm çözünme verimleri genel olarak 300 kg/ton (5,48 M) asit miktarına kadar dramatik olarak artış göstermiş, bu noktadan sonra çözünme verimi açısından önemli bir artış gözlenmemiştir. 300 kg/ton (5,48 M) şartlarında Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %76,69, %59,95, %52,07, ve %48,43'tür. Bu sonuçlar ışığında, HCl'nin yüksek korozif etkisi de göz önünde bulundurularak sonraki deneylerde optimum HCl miktarı 300 kg/ton (5,48 M) olarak alınmıştır.

4.5.2.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 300 kg/ton (5,48 M) HCl

Yıkama çözeltisi: %1'lik HCl

P.K.O: %40

Liç süresi: 220 dak.

Pülp sıcaklığı: 25, 30, 40, 50, 60, 70 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 2,9

HCl liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4. 19: HCl liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği

Şekil 4.19'da grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına bağlı olarak arttığı görülmektedir. En yüksek Th, Ce, Nd ve La verimleri sırasıyla %80,12, %77,12, %70,22 ve %71,13 olup 70°C şartlarında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre HCl liçi için optimum pülp sıcaklığı en yüksek Th, Ce, Nd ve La çözünme veriminin de elde edildiği 70°C olarak alınmıştır. HCl asidinde 90°C'de liç verimlerinde artış sağlanabilmektedir, fakat yüksek sıcaklığın hem güvenlik riskleri hem de yüksek HCl tüketimi dolayısıyla sakıncaları bulunmaktadır.

Klorür iyonlarının fazla olması sayesinde pülpte çökelme olmadığından HCl deneylerinde karıştırma ve süzmede herhangi bir zorluğa rastlanmamıştır.

4.5.3. Nitrik Asitle (HNO₃) Liç Deneyleri

HNO₃ liç deneylerinde %55 saflıkta HNO₃ kullanılmıştır. Katı faz %1'lik HNO₃ çözeltisi ile 2 kademe yıkanmıştır. Deneylerden önce yapılan stokiyometrik hesaplarda aşağıdaki reaksiyonların olacağı düşünülmektedir:

 $LnFCO_3 + 3HNO_3 \rightarrow Ln(NO_3)_3 + HF + H_2CO_3$

 $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2CO_3$

(Ln: Ce, La, Nd, Pr ve diğer nadir toprak metallerini temsil etmektedir.)

4.5.3.1. PKO Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 300 kg/ton (2,57 M) HNO₃

Yıkama Çözeltisi: %1'lik HNO3

PKO: % 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50

Liç süresi: 240 dak.

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 0,89

HNO₃ liçinde toryum ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin PKO'ya göre değişim grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4. 20: HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği

Şekil 4.20'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimlerinde PKO'ya bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %80,14, %76,22, %66,78 ve

%58,14 ile %35 PKO şartlarında gerçekleşmiş olup bu noktadan sonra ise verim azalmaya başlamıştır. Elde edilen bulgular ışığında, sonraki HNO₃ liçi deneylerinde optimum PKO'nun, en yüksek verimin de elde edildiği %35 PKO değeri olarak alınmasına karar verilmiştir.

4.5.3.2. Liç Süresinin Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 300 kg/ton (2,57 M) HNO₃ Yıkama çözeltisi: %1'lik HNO₃ PKO: %35 Liç süresi: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 220, 240, 260 dak Liç sıcaklığı: 25 °C Karıştırma hızı: 250 devir/dak Ortalama pH: 1,15

HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4. 21: HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin süreye bağlı değişim grafiği

Şekil 4.21'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri 120 dak.'ya kadar çözünme süresine bağlı olarak artış göstermektedir. En yüksek Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %82,99, %76,33, %66,47 ve %57,99 ile sırasıyla 220 dak., 180 dak., 260 dak. ve 240 dak. şartlarında gerçekleşmiş olup bu noktadan sonra ise tüm elementler için çözünme verimi sabitlenmiştir. 120 dak. şartlarında Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %82,93, %76,19, %66,25 ve %57,98 olmuştur. Elde edilen bulgular ışığında, 120 dak.'dan sonra Th, Ce, Nd ve La için önemli bir değişim gözlenmediğinden, sonraki HNO₃ liçi deneylerinde optimum çözünme süresi 120 dakika olarak alınmıştır.

4.5.3.3. Asit Miktarının Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 25 (2,14·10⁻¹ M), 50 (4,27·10⁻¹ M), 100 (8,55·10⁻¹ M), 200 (1,71 M), 400 (3,42 M), 600 (5,14 M), 800 (6,85 M) kg/ton HNO₃

Yıkama çözeltisi: %1'lik HNO3

P.K.O: %35

Liç süresi: 120 dak.

Liç sıcaklığı: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 3,16

HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin asit miktarına bağlı değişim grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4. 22: HNO₃ asit liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit miktarına göre değişim grafiği

Şekil 4.22'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi asit miktarına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %89,56 ile 800 kg/ton (6,85 M) şartlarında gerçekleşmiştir. Ce ve La çözünme verimleri de asit miktarına göre artış gösterirken, Nd çözünme verimi belirli bir noktaya kadar artış göstermiş, bu noktadan sonra da sabit bir trend izlemiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %76,39, %66,33 ve %57,31 olup sırasıyla 800 kg/ton (6,85 M), 600 kg/ton (5,14 M) ve 800 kg/ton (6,85 M) şartlarında gerçekleşmiştir. 400 kg/ton (3,42 M) şartlarında çözünme verimleri Th, Ce, Nd ve La için sırasıyla %82,96, %76,11, %66,22 ve %57,19'dur. 400 kg/ton asit miktarından sonra Th, Ce, Nd ve La için hem de asit miktarı kullanımındaki artışın ekonomik olmadığı gerçeği de göz önünde bulundurularak, optimum asit miktarı 400 kg/ton (3,42 M) olarak alınmıştır.

4.5.3.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi

Deney koşulları:

Asit miktarı: 400 kg/ton (3,42 M) HNO3

Yıkama çözeltisi: %1'lik HNO3

P.K.O: %35

Liç süresi: 120 dak.

Pülp sıcaklığı: 25, 30, 40 50, 60, 70 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 0,98

HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme veriminin pülp sıcaklığına bağlı değişim grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4. 23: HNO₃ asit liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği

Şekil 4.23'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi pülp sıcaklığına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %90,88 ile 60 °C şartlarında gerçekleşmiştir. Ce ve Nd'nin çözünme verimleri çok az miktarda da olsa artış göstermiş ve en yüksek çözünme verimleri sırasıyla %78,61 ve %67,18 ile 70 °C şartlarında gerçekleşmiştir. La çözünme verimi sıcaklığa bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermiş ve en yüksek La çözünme verimi %60,22 olup 60 °C şartlarında gerçekleşmiştir. 60 °C'de Ce ve Nd çözünme

verimleri sırasıyla %77,45 ve %67,15'dir. Ce ve Nd için 60 °C ve 70 °C sıcaklıklarda çözünme verimleri arasında önemli bir farkın bulunmadığı gözlenmiştir.

Yapılan deneyler sonunda görülmüştür ki, nitrik asit (HNO₃) orijinal cevherde, sülfürik asite nazaran daha etkili olmuş, yaklaşık 400 kg/ton (3,42 M) nitrik asit kullanıldığında iki saat çözündürme süresi sonunda toryumun çözeltiye geçiş verimi %80'lere ulaşmıştır. Çözündürme süresindeki artışa bağlı olarak ise bu verimin %90'lara ulaştığı görülmüştür.

4.5.4. Sodyum Hidroksit ile (NaOH) Liç Deneyleri

NaOH liç deneylerinde %20'lik ve %30'luk NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Katı faz %1'lik NaOH çözeltisi ile 2 kademe yıkanmıştır.

4.5.4.1. PKO Etkisi

Deney koşulları:

Baz miktarı: 200 kg/ton (2,69 M) %20'lik çözelti NaOH

Yıkama Çözeltisi: %1'lik NaOH

PKO: % 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50

Liç süresi: 240 dak

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 9,27

NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya bağlı değişim grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4. 24: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim grafiği

Şekil 4.24'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre tüm elementler için çözünme verimleri PKO'ya olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %63,29, %52,24, %43,61 ve %51,61 ile %35 PKO şartlarında gerçekleşmiştir. Bu noktadan sonra PKO'ya bağlı olarak çözünme verimlerinde önemli bir değişim gözlenmediğinden, elde edilen bu bulgular ışığında optimum PKO değeri, en yüksek çözünme verimlerinin de elde edildiği %35 olarak alınmıştır.

4.5.4.2. Liç Süresinin Etkisi

Deney koşulları:

Baz miktarı: 200 kg/ton (2,69 M) %20'lik çözelti (NaOH)

Yıkama Çözeltisi: %1'lik (NaOH)

PKO: %35

Liç süresi: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 220, 240, 260, 320 dk

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 8,48

NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin liç süresine bağlı değişim grafiği Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4. 25: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin liç süresine göre değişim grafiği

Şekil 4.25'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi liç süresine bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %63,22 ile 120 dakika şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %51,99, %43,64 ve %51,45 olup 260 dk şartlarında gerçekleşmiştir. 120 dk şartlarında Ce, Nd ve La verimleri sırasıyla %51,83, %43,59 ve %51,22 olmuştur. Ce, Nd ve La verimleri doğrusal olarak artış gösterse de, 120 dk'dan sonra önemli bir değişiklik olmadığından optimum liç süresi 120 dk olarak alınmıştır.

4.5.4.3. Baz Miktarının Etkisi

Deney koşulları:

Baz miktarı: 25 (3,37·10⁻¹ M), 50 (6,74·10⁻¹ M), 100 (1,35 M), 200 (2,69 M), 300 (4,04 M), 400 (5,38 M), 500 (6,73 M) kg/ton %20'lik çözelti NaOH

Yıkama Çözeltisi: %1'lik NaOH

PKO: %35

Liç süresi: 120 dak.

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 8,46

NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin baz miktarına bağlı değişim grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4. 26: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin baz miktarına göre değişim grafiği

Şekil 4.26'da grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi baz miktarıyla orantılı olarak nispeten artış göstermektedir. Bu noktadan sonra gerek Th gerekse Ce, Nd ve La çözünme verimleri dramatik olarak azalmaya başlamıştır. En yüksek Th çözünme verimi %65,19 ile 500 kg/ton (6,73 M) şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %54,23, %46,27 ve %54,26 olup 500 kg/ton (6,73 M) şartlarında gerçekleşmiştir. Gerek Th, gerekse NTE (Ce, Nd, La)'lerin en yüksek çözünme verimleri dikkate alınarak, optimum baz miktarı 500 kg/ton (6,73 M) olarak belirlenmiştir.
4.5.4.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi

Deney koşulları:

Baz miktarı: 500 kg/ton (6,73 M) %30'luk çözelti NaOH

Yıkama Çözeltisi: %1'lik NaOH

PKO: %35

Liç süresi: 120 dak.

Pülp Sıcaklığı: 25, 30, 40, 50, 60, 70°C

Karıştırma hızı: 250 devir/dak

Ortalama pH: 8,99

NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına bağlı değişim grafiği Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4. 27: NaOH liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim grafiği

Şekil 4.27'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi pülp sıcaklığına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %65,15 ile 50°C şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %54,21, %45,63 ve %54,01 olup sırasıyla 50°C, 40°C

ve 50°C şartlarında gerçekleşmiştir. 50°C'de Nd çözünme verimi %45,44'tür. Gerek Th, gerekse NTE (Ce, Nd, La)'lerin en yüksek çözünme verimleri dikkate alınarak, optimum sıcaklık 50°C olarak belirlenmiştir.

Alkali liçte yüksek reaktif miktarları harcanmasına karşılık Th verimi (%65,15) oldukça düşüktür. Çünkü silikatlar fazla reaktif sarfına neden olmaktadır.

4.5.5. Kimyasal Çözündürme Deneylerinde Tane Boyutunun Th ve NTE (Ce, Nd, La) Çözünme Verimlerine Etkisi

Deneylere esas olan numunelerin çözünme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla -106 µm, -75 µm ve -38 µm olmak üzere üç farklı boyut grubunda kimyasal çözündürme deneyleri yapılmıştır. Söz konusu deneylerde, en yüksek verimlerin elde edildiği nitrik asit (HNO₃) kullanılmış ve deneyler %35 PKO, 120 dak., 400 kg/ton HNO₃ ve 60°C şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bütün deneyler esnasında karıştırma hızı 250 dev/dak olarak ayarlanmıştır.

HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin tane boyutuna bağlı değişim grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4. 28: HNO₃ liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin tane boyutuna göre değişim grafiği

Şekil 4.28'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri tane boyutu azaldıkça artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %94,32 ile -38 µm tane boyutu şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %82,35, %77,43 ve %70,21 olup -38 µm tane boyutu şartlarında gerçekleşmiştir. Gerek Th, gerekse NTE (Ce, Nd, La)'lerin en yüksek çözünme verimleri dikkate alınarak, optimum tane boyutu -38 µm olarak belirlenmiştir.

4.5.6. Liç Öncesi İşlemlerin Th ve NTE'lerin Çözünme Verimlerine Etkisi

Yapılan liç işlemleri sonucunda en iyi koşulların sağlandığı -38 μ m tane boyutu ve %35 PKO, 120 dak., 400 kg/ton HNO₃ ve 60°C şartlarında kazanılması hedeflenen içerikler (özellikle NTE içerikleri) tamamıyle çözeltiye alınamamış olup, Th %94,32 verimle ve sırasıyla Ce, Nd ve La %82,35, %77,43 ve %70,21 verimle kazanılabilmiştir. Bu nedenle liç öncesi işlemlerin liç yapılacak Th, Ce, Nd ve La çözünme verimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sülfatlayıcı kavurma ve su liçi üzerinde yürütülmüştür.

Bu grup deneysel çalışmalarda amaç numunedeki nadir toprak minerallerini sülfata dönüştürmektir. Cevher boyutu -38 μ m, bekletme süresi 2 saat, 25° C oda sıcaklığı ve %98'lik H₂SO₄ stokiyometrik olarak hesaplanan miktarda cevher ile karıştırılmıştır. Numuneye ilave edilen H₂SO₄ miktarı aşağıdaki reaksiyonlara göre kompozit cevher veya ön konsantredeki bastnaziti nadir toprak metal sülfatına, fluoriti HF gazına, kalsiti kalsiyum sülfata dönüştürecek, ayrıca demir ve manganez ile de reaksiyon oluşturacak şekilde hesaplanmıştır:

$$LnFCO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Ln_2(SO_4)_3 + 2HF + 2H_2CO_3$$
 Rx1

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$
 Rx7

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2CO_3 \qquad Rx4$$

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$$
 Rx8

 $MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$ Rx9

Numune 2 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra, porselen bir kap içerisine alınarak 200°C'de 4 saat boyunca kavrulmuştur. Kavrulmuş numunenin bir kısmı distile su ile karıştırmalı banyoda liç edilmiştir.

Bu grup deneysel çalışmalarda kavurma sıcaklığı (50°C, 100°C, 200°C, 300°C), kavurma süresinin (1, 2, 3, 4, 5, 6 saat) kavurma işlemi üzerinde etkileri incelenmiştir.

4.5.6.1. Kavurma Sıcaklığının Etkisi

Deney Koşulları:

Kavurma Süresi: 4 sa.

Tane Boyutu: -38 µm

Su liçi süresi: 3 sa.

PKO: %25

Şekil 4.29'da Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin kavurma sıcaklığına göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 29: Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin kavurma sıcaklığına göre değişim grafiği

Şekil 4.29' da grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi kavurma sıcaklığına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermektedir. En yüksek Th çözünme verimi %96,78 ile 200°C şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %89,42, %81,92 ve %83,6 olup sırasıyla 200°C, 300°C ve 300°C şartlarında gerçekleşmiştir. 200°C'de Nd çözünme verimi %81,39 ve La çözünme verimi %83,12 olup 200°C şartlarındaki çözünme verimleri ile aralarında önemli bir fark görülmediğinden Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum kavurma sıcaklığı 200°C olarak belirlenmiştir.

4.5.6.2. Kavurma Süresinin Etkisi

Deney Koşulları:

Tane Boyutu: -38 µm

Su liçi süresi: 3 sa.

PKO: %25

Şekil 4.30'da Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin kavurma süresine göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 30: Th ve NTE (Ce, Nd, la) çözünme verimlerinin kavurma süresine göre değişim grafiği

Şekil 4.30'da grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi kavurma süresine bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış göstermiş, arından azalmaya başlamıştır. En yüksek Th çözünme verimi %96,83 ile 2 saat şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %89,21, %81,43 ve %80,92 olup 2 saat şartlarında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar ışığında Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum kavurma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Kavurma deneyleri sunucunda optimum kavurma süresi 2 saat, kavurma sıcaklığı ise 200°C olarak bulunmuştur. Bir dizi kavurma deneyi yapılarak kavurma stoğu oluşturulmuş, izleyen aşamada su liçi deneylerinin optimizasyonuna göre optimum sülfatlama süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. 2 saati geçen kavurmalarda liç verimlerinin düştüğü görülmektedir. Burada kavurma esnasında oluşan metal sülfatlar bozunduğu düşünülmektedir.

4.5.7. Su Liçinde Th ve NTE (Ce, Nd, La) Çözünme Verimlerinin Liç Süresine Göre Değişimi

Deney Koşulları:

Kavurma Süresi: 2 sa. Kavurma Sıcaklığı: 200°C Oda sıcaklığında bekleme süresi: 2 sa. Tane Boyutu: -38 μm Su liçi süresi: 1, 2, 3, 4, 5, 6 sa. PKO: %20

Şekil 4.31'de liç süresinin Th ve NTE (Ce, Nd, La) verimlerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4. 31: Liç süresinin Th ve NTE (Ce, Nd, La) verimlerine etkisi

Şekil 4.31'de grafiksel olarak verilen sonuçlara göre Th çözünme verimi liç süresine bağlı olarak belirli bir noktaya kadar dramatik olarak artış gösterdiği ve daha sonra önemli bir artışın olmadığı görülmektedir. En yüksek Th çözünme verimi %97,23 ile 6 saat şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %91,43, %91,66 ve %89,12 olup sırasıyla 8,6 ve 6 saat şartlarında gerçekleşmiştir. 4 saat liç süresinde Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %97,19, %91,22, %91,09 ve %88,43 olup en yüksek çözünme verimlerinin elde edildiği şartlardaki değerlerle aralarında önemli bir fark görülmediğinden Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum liç süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

4.5.8. Çözücü Cinsine Göre Çözünme Verimlerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde, dört farklı çözücü cinsi ile yapılmış olan deneylerden elde edilen Th ve NTE (Ce, Nd, La) verimleri, çözücüler arasındaki verimlerin daha net bir şekilde görülebilmesi açısından çözücü cinsine göre karşılaştırılmıştır.



Şekil 4. 32: Farklı çözücülerin Th çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği

Şekil 4.32'de de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucunda en yüksek Th çözünme verimi HNO_3 asit liçi yöntemiyle elde edilmiştir. Th çözünme verimleri H_2SO_4 asit liçinde %66,67, HCl asit liçinde %80,12, HNO₃ asit liçinde %90,88 ve NaOH baz liçinde %65,15 olarak bulunmuştur. Sülfatlayıcı kavurma+su liçi deneyi sonucunda elde edilen Th çözünme verimi %97,23 olmuştur.



Şekil 4. 33: Farklı çözücülerin Ce çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği

Şekil 4.33'de de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucunda en yüksek Ce çözünme verimi HNO_3 asit liçi yöntemiyle elde edilmiştir. Ce çözünme verimleri H_2SO_4 asit liçinde %51,04, HCl asit liçinde %77,12, HNO₃ asit liçinde %77,45 ve NaOH baz liçinde %54,21 olarak bulunmuştur. Sülfatlayıcı kavurma+su liçi deneyi sonucunda elde edilen Ce çözünme verimi %91,43 olmuştur.



Şekil 4. 34: Farklı çözücülerin Nd çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği

Şekil 4.34'de de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucunda en yüksek Nd çözünme verimi HCl asit liçi yöntemiyle elde edilmiştir. Nd çözünme verimleri H_2SO_4 asit liçinde %43,22, HCl asit liçinde %70,22, HNO₃ asit liçinde %67,15 ve NaOH baz liçinde %45,44 olarak bulunmuştur. Sülfatlayıcı kavurma+ su liçi deneyi sonucunda elde edilen Nd çözünme verimi %91,66 olmuştur.



Şekil 4. 35: Farklı çözücülerin La çözündürme verimlerinin karşılaştırma grafiği

Şekil 4.35'de de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucunda en yüksek La çözünme verimi HCl asit liçi yöntemiyle elde edilmiştir. La çözünme verimleri H₂SO₄ asit liçinde %40,29, HCl asit liçinde %71,13, HNO₃ asit liçinde %60,22 ve NaOH baz liçinde %54,01 olarak bulunmuştur.Sülfatlayıcı kavurma+su liçi deneyi sonucunda elde edilen Nd çözünme verimi %89,12 olmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Enerji, ekonomik kalkınmanın ve toplumsal gelişmenin kaynağıdır. Buna göre dengeli ve ileri kalkınmada enerji, insanların refahı ve ülke ekonomisinin gelişmesinde belirleyici unsur olmaktadır. Enerji talebinin; her dönemde yeterince, verimli, güvenilir, ekonomik, devamlı ve çevreye dost koşullarda sağlanması temel hedefler arasında olması gerekmektedir. Ülkemizin kalkınmasında, enerji potansiyeli açısından olabildiğince bağımsız kalabilmenin ve çeşitlendirmeye gidebilmenin anahtarı, yıllardır ihmal edilen öz kaynaklarımızın geliştirilmesidir. Kendi doğal potansiyelini bilmeyen ve geliştiremeyen ülkeler, enerjide ve ekonomide dışarıya giderek daha artan oranlarda bağımlı kalmaya mahkumdurlar.

Gelişmekte olan ülkeler için nükleer enerji kalkınma ve enerji ihtiyacını karşılama için şarttır. INFCE'nin 1980 tahminlerinde olduğu gibi Dünya Enerji Talebi sürekli artacaktır. Ayrıca küresel ısınma ve sera gazı etkisi sorunu ileride daha da artacaktır. Bu yüzden nükleer enerji ve alternatif radyoaktif Th-yakıtı önem kazanacaktır. Nükleer enerji üretiminde Th-yakıt, reaktörde kalış süresi uranyum çekirdekten daha fazla olması ve azaltılmış yakıt tüketiminden dolayı maliyetleri düşürmektedir. Th'dan U²³³ üretimi U zenginleştirmekten oldukça kolaydır. Th-yakıtlı reaktörlerin atıkları U-yakıtlılardan daha az radyotoksiktir ve daha az miktarda atık üretmektedirler. Ayrıca Th-yakıt birçok reaktörde direk olarak bazılarında ise küçük modifikasyonlardan sonra kullanılabilir özelliktedir. Th/U yakıtında CANDU, hafif sulu (LWR), yüksek sıcaklık ve gaz soğutmalı ve enerji yükselteçli (EA) reaktörler gelecek vaat etmektedir. Bunların dışında hızlı beslemeli reaktörler (FBR) de diğer reaktörlere parçalanabilir yakıt üretebilecek niteliktedir. Bu veriler ışığında da toryumun geleceğin stratejik nükleer yakıtı olma potansiyeline sahip olduğu söylenebilmektedir.

Türkiye dünyanın ikinci büyük kompleks Th rezervine sahip olması ve nükleer enerji reaktörleri kurma planları nedeniyle yerli nükleer yakıt olabilecek Th'a gereken önemi vermelidir. Buna bağlı olarak ise hem kompleks yerli toryum cevherini zenginleştirme hem de Th-yakıtlı reaktörler konusunda Ar-Ge çalışmalarına üniversite-sanayi-devlet işbirliği kapsamında destek olunması gerekmektedir. Kurulacak/seçilecek nükleer

santralların hem uranyum hem de toryum yakıtlı çalışması ucuz, yerli ve güvenilir enerji arzı açısından çok önemlidir. Türkiye için önemli bir enerji kaynağı olan toryum Türkiye'nin enerji sorununu tamamen çözebilecek potansiyele sahiptir. Ülkemizde radyoaktif yakıt olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olan uranyum ve toryum cevherleşmeleri üzerinde gerek rezerv geliştirme, gerekse bu rezervlerin ekonomik olarak zenginleştirme olanaklarının araştırılması konularında yapılacak bilimsel çalışmalara daha fazla önem verilmelidir. Bu gibi çalışmalar sonucunda elde edilecek veriler toryumun nükleer yakıt olarak kullanılabilirliği konusundaki literatürün gelişimine de katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada Eskişehir Beylikahır yöresindeki Devebağırtan, Küçükhöyüklü ve Canavarini bölgelerinden alınıp harmanlanan kompozit numunenin karakterizasyonu ve kimyasal çözündürme yöntemleriyle kazanımının araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda tüvenan numunelerin üzerinde karakterizasyon deneyleri ile cevher hazırlama gerçekleştirilmiştir. ve zenginlestirme deneyleri Karakterizasyon çalışmaları kapsamında fiziksel özelliklerin saptanması amacıyla nem, yoğunluk ve tane boyut analizleri; kimyasal özelliklerin saptanması amacıyla kimyasal analizler; mineralojik özelliklerin saptanması amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, ince ve parlak kesit çalışmaları ve optik mikroskop incelemeleri ve elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla pH ve zeta potansiyeli profili ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları kapsamında ise laboratuvar ölçekli kimyasal çözündürme deneyleri ve çözündürme öncesi sülfatlayıcı kavurma deneyleri yapılmıştır.

Deneylere esas olan numunlere öncelikle orjinal nem içeriklerini kaybetmeden nem analizleri uygulanmıştır. Bu analizlerin sonucunda, kompozit toryum numunesinin toplam %0,14 nem içerdiği belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalara esas numunelere yaş elek analizleri yapılmıştır. Elek analizleri sonucunda kompozit toryum numunesinin d_{50} ve d_{80} boyutlarının sırasıyla 0,45 mm ve 1,58 mm olduğu tespit edilmiştir.

Deneylere esas olan numunelerinin yoğunluklarının belirlenmesi amacıyla piknometre ile yoğunluk analizleri yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda tüvenan numunenin ortalama yoğunluğu 3,29 g/cm³ olarak tespit edilmiştir.

Deneylere esas olan numunelerin mineralojik yapılarının ortaya konulabilmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerin sonucunda numunenin yüksek oranda fluorit-CaF₂ ve plumbian-barit (Ba, Pb)SO₄ içerdiği belirlenmiştir.

Mineralojik incelemeler kapsamında, elek analizi sonucunda elde edilen fraksiyonlar mineral kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla optik mikroskop altında incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. Gerçekleştirilen mineralojik incelemeler sonucunda cevherin breşik bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Numunede cevherleşmeyi oluşturan ana minerallerin fluorit, barit ve bastnazit olduğu görülmüştür. Brokit ve monazite de az da olsa rastlanmıştır. NTE (Nd, La ve Ce' lar) içerdiği görülmüştür. Bastnazitin çoğunlukla barit ve fluorit minerallerinin arasını dolduran dolgu malzemesi olarak bulunduğu görülmüştür. Yer yer de ince fluorit ve barit mineralleriyle iç içe fazlar halinde olduğu gözlenmiştir. Numunede az da olsa pirit mineralleri gözlenmiştir. Ancak bu piritlerin çoğu alterasyona uğrayıp mor limonite dönüşmüştür. Psilomelan ve pirolusit halinde çok az miktarda da olsa mangan cevherleşmeleri olduğu gözlenmiştir. Kalsit, dolomit, klorit, kuvars, kalsedon ve mika minerallerinin cevherin yaklaşık %5'ini oluşturduğu görülmüştür.

Deneylere esas olan numunelerin morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizlerine göre numunede bulunan bastnazit mineralinin, fluorit ve barit taneciklerindeki bastnazit gözenekler içinde dağılmış olup mikron boyutları mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bastnazit, SEM çalışmalarında fluorit–bastnazit–alüminyum silikat fazlarında gözlenmiştir. Bastnazitin dolgu malzemesi olarak fluorit ve barit fazlarında yayıldığı görülmüştür. Numunedeki bastnazit mineralinin, fluorit ve barit taneciklerindeki gözenekler içinde dağılmış olup 5-90 µm boyutları arasında dağılım gösterdiği gözlenmiştir. İri fluorit kristallerinin parçalanarak içinde bastnazit ve demir–mangan oksitlerin de bulunduğu karbonat bir çimentoya bağlandığı gözlenmiştir.

İnce kesit çalışmaları sonucunda deneylere esas olan numunenin yaklaşık %45'ini fluorit mineralinin oluşturduğu görülmüştür. Fluorit mineralinin 0,1-10 mm arasında dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Baritin ise numunede %35 oranında bulunmakta olduğu görülmüştür. Baritin idiomorf kristaller halinde olup, kirli beyaz ve sarı renkte

olduğu gözlenmiştir. Numunede mikaya, apatite, kalsite, dolomite ve fluorit-barit kenetlenmesine rastlanmıştır.

Numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla ICP yöntemiyle gerçekleştirilen komple kimyasal analizler sonucunda numunenin majör oksit ve iz element içerikleri ortaya konmuştur. Yapılan analizler sonucunda numunenin %2,79 La, %2,29 Ce, %0,29 Nd, 450 ppm Y, %0,69 Th ve 200,3 ppm U içerdiği belirlenmiştir.

Numunelerin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla pH ve zeta potansiyeli profili ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen pH profili incelendiğinde numunenin pH değerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Zeta potansiyeli ölçümlerinde numunenin sıfır yük noktasının yaklaşık olarak 4,7 olduğu belirlenmiştir. pH profili deneylerinde tespit edilmiş olan numunenin alkali bölgede ve yaklaşık pH 8 civarında tampon bir pH oluşturmasının etkisi zeta potansiyeli ölçümlerinde de kendini göstermiş olup pH 5-10 aralığında yapılan ölçümlerde numune ortamın pH değerini kendi doğal pH değerin çekme eğilimi göstermiştir.

Tez kapsamında yapılan liç deneylerinde numunelerin toryum ve NTE içeriklerinin yüksek tenör ve yüksek verimle çözeltiye alınması amaçlanmıştır. Sülfürik asit (H₂SO₄) ile gerçekleştirilen liç deneylerinde; %15-20-25-30-35-40-45-50 PKO, 30-60-90-120-150-180-220-240-260-320 dak. liç süresi, 25-50-100-200-400-600-800 kg/ton H₂SO₄ miktarı ve 25-30-40-50-60-70-80-90°C pülp sıcaklığı parametreleri denenmiş olup Th ve NTE (Ce,Nd,La) için en iyi sonuçlar %35 PKO, 400 kg/ton H₂SO₄ miktarı, 220 dak. liç süresi ve 70 °C pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. Belirtilen bu optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, %66,67 Th çözünme verimi, %51,04 Ce çözünme verimi, %43,22 Nd çözünme verimi ve %40,29 La çözünme verimi elde edilmiştir.

Hidroklorik asit (HCl) ile gerçekleştirilen liç deneylerinde; %15-20-25-30-35-40-45-50 PKO, 30-60-90-120-150-180-220-240-260-320 dak. liç süresi, 25-50-100-200-300-400-500-600 kg/ton HCl miktarı ve 25-30-40-50-60-70°C pülp sıcaklığı parametreleri denenmiş olup Th ve NTE (Ce, Nd, La) için en iyi sonuçlar %40 PKO, 300 kg/ton HCl miktarı, 220 dak. liç süresi ve 70°C pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. Belirtilen bu optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, %80,12 Th çözünme

verimi, %77,12 Ce çözünme verimi, %70,22 Nd çözünme verimi ve %71,13 La çözünme verimi elde edilmiştir.

Nitrik asit (HNO₃) ile gerçekleştirilen liç deneylerinde; %15-20-25-30-35-40-45-50 PKO, 30-60-90-120-150-180-220-240-260 dak. liç süresi, 25-50-100-200-400-600-800 kg/ton HNO₃ miktarı ve 25-30-40-50-60-70°C pülp sıcaklığı parametreleri denenmiş olup Th ve NTE (Ce, Nd, La) için en iyi sonuçlar %35 PKO, 400 kg/ton HNO₃ miktarı, 120 dak. liç süresi ve 60°C pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. Belirtilen bu optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, %90,88 Th çözünme verimi, %77,45 Ce çözünme verimi, %67,15 Nd çözünme verimi ve %60,22 La çözünme verimi elde edilmiştir.

Sodyum hidroksit (NaOH) ile gerçekleştirilen liç deneylerinde; %15-20-25-30-35-40-45-50 PKO, 30-60-90-120-150-180-220-240-260-320 dak. liç süresi, 25-50-100-200-300-400-500 kg/ton NaOH miktarı ve 25-30-40-50-60-70°C pülp sıcaklığı parametreleri denenmiş olup Th ve NTE (Ce, Nd, La) için en iyi sonuçlar %35 PKO, 500 kg/ton HNO₃ miktarı, 120 dak. liç süresi ve 50°C pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. Belirtilen bu optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, %65,15 Th çözünme verimi, %54,21 Ce çözünme verimi, %45,44 Nd çözünme verimi ve %54,01 La çözünme verimi elde edilmiştir.

Liç deneylerinde; üç farklı asit ve bir baz kullanımı ve bu asitler ve bazda denenen tüm parametreler sonucunda, en iyi sonuç HNO₃ kullanımında ve %35 PKO, 400 kg/ton HNO₃ miktarı, 120 dak. liç süresi ve 60°C pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiş olup. %90,88 Th çözünme verimi, %77,45 Ce çözünme verimi, %67,15 Nd çözünme verimi ve %60,22 La çözünme verimi elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonunda görülmüştür ki, HNO₃ orijinal cevherde, H₂SO₄'e nazaran daha etkili olmuş, yaklaşık 400 kg/ton nitrik asit kullanıldığında iki saat çözündürme süresi sonunda toryumun çözeltiye geçiş verimi %90'a ulaşmıştır. Çözündürme süresindeki artışa bağlı olarak ise bu verimin %90'lara ulaştığı görülmüştür.

Çözündürme işlemlerinde kullanılan HNO₃ ve HCl gibi kuvvetli ve diffüzyon sabitleri yüksek asitler, katyonlarla çökecek bileşikler vermediklerinden H₂SO₄'den daha etkin bir şekilde toryumu çözmekte, aynı verim için asit sarfiyatı H₂SO₄'den daha düşük olmaktadır. Ayrıca karıştırma ve süzme işlemlerinde zorluk çıkarmadıklarından toryum çözünme verimini olumlu yönde etkilemişlerdir. Bu iki asitten HCl sınai uygulamalarda daha elverişli gözüktüğünden diğerine nazaran tercih edilebilmektedir.

Deneylere esas olan numunelerin çözünme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla -106 µm, -75 µm ve -38 µm olmak üzere üç farklı boyut grubunda kimyasal çözündürme deneyleri yapılmıştır. Söz konusu deneylerde, en yüksek verimlerin elde edildiği HNO₃ kullanılmış ve deneyler %35 PKO, 120 dak., 400 kg/ton HNO₃ ve 60°C şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bütün deneyler esnasında karıştırma hızı 250 dev/dak olarak ayarlanmıştır. Th, Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin tane boyutu azaldıkça artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek Th çözünme verimi %94,32 ile -38 µm tane boyutu şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %82,35, %77,43 ve %70,21 olup -38 µm tane boyutu şartlarında gerçekleşmiştir. Gerek Th, gerekse NTE (Ce, Nd, La)'lerin en yüksek çözünme verimleri dikkate alınarak, optimum tane boyutu -38 µm olarak belirlenmiştir.

Liç öncesi işlemlerin Th ve NTE'lerin çözünümüne etkisinin araştırılması kapsamında deneylere esas olan numunelere sülfatlayıcı kavurma ve su liçi işlemleri uygulanmıştır.

Yapılan ilk grup deneylerde kavurma sıcaklığının Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerine etkisi araştırılmıştır. -38 µm tane boyutundaki numuneyle, %25 PKO şartlarında 4 saat süren kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyden elde edilen sonuçlara göre Th çözünme veriminin kavurma sıcaklığına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek Th çözünme verimi %96,78 ile 200°C şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %89,42, %81,92 ve %83,6 olup sırasıyla 200°C, 300°C ve 300°C şartlarında gerçekleşmiştir. 200°C'de Nd çözünme verimi %81,39 ve La çözünme verimi %83,12 olup 200°C şartlarındaki çözünme verimleri ile aralarında önemli bir fark görülmediğinden Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum kavurma sıcaklığı 200°C olarak belirlenmiştir.

Bir sonraki deneyde kavurma süresinin Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerine etkisi araştırılmıştır. -38 µm tane boyutundaki numuneyle, %25 PKO şartlarında 1, 2, 4 ve 6 saat süren kavurma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyden elde edilen sonuçlara göre Th çözünme veriminin kavurma süresine bağlı olarak belirli bir noktaya kadar artış

gösterdiği, bu noktadan sonra ise azalmaya başladığı görülmektedir. En yüksek Th çözünme verimi %96,83 ile 2 saat şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %89,21, %81,43 ve %80,92 olup 2 saat şartlarında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar ışığında Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum kavurma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Yapılan kavurma demeylerinden elde edilen optimum koşullar ışığında 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 10 saat liç süresi şartlarında su liçi optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre Th çözünme veriminin liç süresine bağlı olarak belirli bir noktaya kadar dramatik olarak artış gösterdiği ve daha sonra önemli bir artışın olmadığı görülmektedir. En yüksek Th çözünme verimi %97,23 ile 6 saat şartlarında gerçekleşmiştir. En yüksek Ce, Nd ve La çözünme verimleri ise sırasıyla %91,43, %91,66 ve %89,12 olup sırasıyla 8,6 ve 6 saat şartlarında gerçekleşmiştir. 4 saat liç süresinde Th, Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %97,19, %91,22, %91,09 ve %88,43 olup en yüksek çözünme verimlerinin elde edildiği şartlardaki değerlerle aralarında önemli bir fark görülmediğinden Th ve NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri için optimum liç süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Cevherin oda sıcaklığında H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 çözeltileri ile yeterli düzeyde liç edilemeyeceği ve asit tüketimlerinin yüksek olması aşikardır. Liç verimlerinin düşük olmasında hekzagonal yapılı bastnazit mineralinin asit çözeltilerinde çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. HCl kuvvetli ve H_2SO_4 'e göre çok daha pahalıdır. HNO_3 ise hem korozif hem de çok pahalıdır. Asit kazanımı ile ilgili teknolojik çalışmalar mutlaka yapılmalıdır.

Nükleer enerjinin Türkiye'nin enerji üretiminde gelecekte önemli bir yere sahip olacağı artık bir gerçektir. Bu bağlamda toryum hammaddeleri ve bu hammaddelerin alternatif kaynaklardan elde edilmesi stratejik açıdan büyük öneme sahiptir.

Yapılan bu yüksek lisans tezi kapsamında ilerleyen yıllarda toryumun önemli bir enerji olan nükleer enerji üretiminde uranyumun yerine kullanılması, Türkiye'deki toryum potansiyelinin doğru ve yararlı bir şekilde değerlendirilmesi ve toryum içeriklerinin HNO₃ gibi temini kolay asitlerin, uygulanabilir sınırlardaki kullanımı sonucunda yüksek verimde çözeltiye alınarak kazanılmasının değerlendirilebilir bir alternatif olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Adalıoğlu, U., Bayülken, A., Dayday, N., Gençay Ş., Özemre, A. Y., Türkcan, E., 2003, Yakın Geleceğin Nükleer Yakıtı Olarak Toryum, Umran, Sayı: 103, s. Ek Bölümü.
- Akar, A., Özmerih, L., 1974, Toryum, Madencilik Dergisi, 13, 1, 27-34.
- Akkoyunlu, A., 2006, *Türkiye'de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri*, Türkiye Nükleer Teknoloji Platformu Enerji Kitabı, 131-145.
- Ali, A. M. I., El-Nadi, Y. A., Daoud, J. A., Aly, H. F., 2007, Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction, *International Journal of Mineral Processing*, 81, 217-223.
- AMR, 2011, AMR Mineral Metal Inc. [online], http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_43-101_Technical_Report_AMEC_20111024_OPT.pdf [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2015].
- Atılgan, İ., 2000, Türkiye' nin Enerji Potansiyeline Bakış, *Gazi Üniversitesi* Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15, 1, 31-47.
- ATSDR, 2015, Agency For Toxic Substances & Disease Registry, Chemical and Physical Informations, [online], http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp147-c3.pdf, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2015].
- Bian, X., Yin, S., Luo, Y., Wu, W., 2011, Leaching Kinetics of Bastnaesite Concentrate in HCl Solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 2306-2310.
- Bulatovic, S.M., 2010, Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Volume 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals, Elseiver B.V., 230 p., ISBN: 978-0-444-53082-0.
- Can, Ş., 1997, *Nükleer Yakıt Çevrimleri*, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 1, 1-22.
- Carminati, F., Klapisch, R., Revol, J. P., Roche, CH., Rubio, J. A., Rubbia, C., 1993, *An Energy Amplifier for Cleaner and Inexhaustible Nuclear Energy Production Driven by a Particle Beam Accelerator*, CERN/AT/93-47(ET).
- Castor, S. B. Hendrick, J. B., 2006, Rare Earth Elements, *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, Colorado, 769-792.
- Çiftçi, M. S., 1984, Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır Fluoritli Kompleks Cevher Yatağının Fluorit Yönünden Değerlendirilmesine İlişkin Ön Teknolojik

Çalışmalar, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi.

- DPT, 1996, Nükleer Enerji Hammaddeleri Uranyum-Toryum, Yayın No: 2429, ÖİK: 487, Ankara.
- Enkhtaivan, N., 2013, *Termik Santral Uçucu Küllerinin İz Element İçeriklerinin Araştırılması*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği A.B.D., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ertuğrul, E., 2004, *Bor ve Toryum Madenleri Sektörü*, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, ISBN 975-7406-34-1, Ankara.
- Ertürk, F., 2006, *Nükleer Enerji ve Çevre*, Sürdürülebilir Kalkınma İçin Nükleer Enerjinin Önemi, 143-152.
- Ertürk, F., Akkoyunlu, A., Varınca, K. B., 2006, *Enerji Üretimi ve Çevresel Etkileri,* TASAM Stratejik Rapor, 14, 62.
- Eyal, Y., Olander, D. R., 1990, Leaching of Uranium and Thorium From Monazite: I. Initial Leaching, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 7, 1867-1877.
- Eyal, Y., Olander, D. R., 1990, Leaching of Uranium and Thorium From Monazite: II. Elemental Leaching, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 7, 1879-1887.
- Eyal, Y., Olander, D. R., 1990, Leaching of Uranium and Thorium From Monazite: III. Leaching of Radiogenic Daughters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 7, 1889-1896.
- Goncaloğlu, B. İ., Ertürk, F., Ekdal, A., 2000, Termik Santrallerle Nükleer Santrallerin Çevresel Etki Değerlendirmesi Açısından Karşılaştırılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 9, 340, 9-14.
- Gui, W., Zhang, H., Liu, Q., Zhu, X., Yang, Y., 2014, Recovery of Th (IV) from acid leaching solutions of bastnaesite at low concentrations, *Hydrometallurgy*, 147-148, 157-163.
- Hingant, N., Clavier, N., Dacheux, N., Barre, N., Hubert, S., Obbade, S., Taborda, F., Abraham F., 2009, Preparation, sintering, and leaching of optimized uranium thorium dioxides, *Journal of Nuclear Materials*, 385, 400-406.
- Huang, Y., Zhang, T., Dou, Z., Liu, J., Tang, F., 2014, Study on Leaching Rare Earths from Bastnaesite Treated by Calcification Transition, *Journal of Rare Earths*, 32, 11, 1043-1047.
- İnci, U., 1978, Türkiye'nin Enerji Sorunu ve Nükleer Enerji, *Jeoloji Mühendisliği* Dergisi, 6, 5-10.
- İpekoğlu, B., 1983, *Eskişehir-Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

- Kadıoğlu, S., Tellioğlu, Z.,1996, *Enerji Kaynaklarının Kullanımı ve Çevreye Etkileri*, TMMOB 1. Enerji Sempozyumu, Ankara.
- Kaya, M., 2008, *Toryum Nükleer Yakıtının Perspektifi, ve Ülkemizde Enerji Üretimi Açısından Önemi*, 14. International Energy and Environmental Technology Systems Fair and Conferences, ICCI-2008, pp. 256-263.
- Kaya, M., Bozkurt, V., 2003, *Thorium as a Nuclear Fuel*, 18th. International Mining Congress and Exhibition of Turkey IMCET, 571-578.
- Kessler, G., 2003, *Nükleer Fisyon Reaktörleri*, Springer-Verlag Wien New York, Sayfa 83.
- Kopuz, B., Bilge, A. N., 1997, Eskişehir Belikahır Toryum Cevherinde Klorlama Yöntemiyle Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Birbirinden Ayrılması, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Sayfa 87-98.
- Marrero, T. W., Morris, J. S., Manahan, S. E., 2004, Radioactivite Waste Forms Stabilized by ChemCar Gasification: Characterization and Leaching Behavior of Cerium, Thorium, Protactinium, Uranium and Neptunium, *Chemosphere*, 54, 873-885.
- MTA, 1986, Kızılcaören Köyü (Sivrihisar-ESKİŞEHİR) Civarındaki Kompleks Cevher Yatağına Ait (Fluorit+Barit+Nadir Toprak Elementleri) Maden Jeolojisi Sonuç Raporu, MTA Genel Müdürlüğü Maden Etüt ve Arama Daire Başkanlığı.
- MTA, 2010, *Eskişehir İli Maden ve Enerji Kaynakları*, [online], http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Eskisehir_M adenler.pdf, [Ziyaret Tarihi: 04 Şubat 2015].
- MTA, 2013, *Türkiye Maden Rezervleri*, [online], http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].
- ODTÜ, 1993, Beylikahır Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesi ve Metalurjik Yönden Kazanılması, Nihai Rapor, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Maden ve Metalurji Mühendisliği Bölümlen, Uygulamalı Araştırmalar Proje Kod No 91-03-05-01-06.
- Özbaş K. E., Hiçyılmaz, C., Özbayoğlu, G., 1995, *Beylikahır Barit ve Fluorit Minerallerinin Zenginleştirilmesi*, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Sayfa 7-14.
- Özbayoğlu, G., Atalay, M. Ü., 2000, Beneficiation of Bastnaesite by a Multi-Gravity Seperator, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 520-523.
- Özbayoğlu, G., Atalay, Ü., Hiçyılmaz, C., 1995, *Beylikahır Kompleks Cevherinin Zenginleştirilmesi*, Türkiye 14. Madencilik Kongresi, Sayfa 431-436.

- Özdemir, O., 2001, *Tunçbilek Termik Santrali Uçucu Küllerinin Karakterizasyonu ve Yan Ürünlerinin Eldesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher ve Kömür Hazırlama Programı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Özyurt, M., Seyitoğulları, Ş., İyit, L., 2007, *Nükleer Enerji Santrallerinin Çevresel Etkilerinin Değerlendirilmesi*, TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası Odası, Nüksem 2007 Nükleer Enerji Sempozyumu.
- Pehlivan, Y., 2014, Bor, Toryum, Neptunyum Gerçeği ve Türkiye' deki Enerji Sorununa Kısa Bir Bakış, Aydınlanma 1923, Sayı 50, Sayfa 42-47.
- Radermacher, E., *Contribution of the Energy Amplifier to New Applications*, [online], https://cas.web.cern.ch/cas/Pruhonice/PDF/Radermacher.pdf, CERN, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].
- Rubbia, C., Rubio, J. A., Buono, S., Carminiati, F., Fietier, N., Galvez, J., Geles, C., Kadi, Y., Klapisch, R., Mandrillon, P., Revol, J. P., Roche, CH., 1995, *Conceptual Design of a Fast Neutron Operated High power Energy Amplifier*, European Organisation for Nuclear Research, CERN/AT/95-44(ET).
- Sert, Ş., 2005, Eskişehir-Beylikahır Cevher Konsantresinde Th ve Ce'un Diğer Nadir Toprak Elementlerinden Anyon Değiştirici Reçine ile Ayrılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler A.B.D., Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Sienicki, J. J., Smith, M. A., Moisseytsev A., Bodnar, Y. D., Yang, W. S., Leibowitz, L. L., 2005, SSTAR Lead-cooled, Small Modular Fast Reactor with Nitride Fuel, Workshop on Advanced Reactors with Innovative Fuels, ARWIF.
- Smith, C. F., Helsey, W. G., Brown, N. W., Sienicki, J. J., Moisseytsev, A., Wade, D. C., 2008, SSTAR: The US Lead-cooled Fast Reactor (LFR), *Journal of Nuclear Materials*, 376, 3, 255-259.
- Şahin, H. M., Yıldız, K., Altınok, T., Kılıç, Y., 2002, Bir Toryum Füzyon-fisyon Reaktöründe Nükleer Atıkların Farklı Soğutucularla Değerlendirilmesi, *Politeknik Dergisi*, 5, 2, 163-172.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2013, *Nükleer Güç Santralleri ve Türkiye*, Nükleer Enerji Proje Uygulama Daire Başkanlığı Yayın No:2.
- TAEK, 2010, Günümüzde Nükleer Enerji, [online], http://www.taek.gov.tr/nukleerguvenlik/nukleer-enerji-ve-reaktorler/166-gunumuzde-nukleer-enerji-rapor.html, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].
- TAEK, 2012, *Toryum*, [online], http://www.taek.gov.tr/nukleer-guvenlik/nukleer-enerjive-reaktorler/172-nukleer-yakit-cevrimi/471-toryum.html, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].
- TAEK, 2013, *Çakıl Yataklı Modüler Reaktör*, [online], http://www.taek.gov.tr/nukleerguvenlik/nukleer-enerji-ve-reaktorler/167-ileri-nukleer-reaktor-calismalari/447cakil-yatakli-moduler-reaktor.html, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].

TMMOB Fizik Mühendisleri Odası, 2011, Nükleer Enerji Raporu, Bölüm 1, Sayfa 24.

- TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 2009, Toryum Raporu, [online], http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=117&, [Ziyaret Tarihi: 03 Şubat 2015].
- TÜBİTAK, 2015, *Elementlerin Kullanım Alanları*, [online], http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periyodik/kullanim5.html , [Ziyaret Tarihi: 02 Şubat 2015].
- USGS, 2014, *Thorium*, 2014, [online], http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thorium/mcs-2014-thori.pdf , [Ziyaret Tarihi: 30.04.2015].
- Ünak, T., 2007, Nükleer Teknolojinin Parlayan Yıldızı: Toryum, Türkiye' nin Toryum Potansiyeli ve Stratejik Önemi, *Stratejik Araştırmalar Dergisi*, 9, 157-179.
- Wang, L., Yu Y., Huang, X., Long, Z., Cui, D., 2013, Toward Greener Comprehensive Utilization of Bastnaesite: Simultaneous Recovery of Cerium, Fluorine, and Thorium from Bastnaesite Leach Liquor Using HEH(EHP), *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 162-167.
- World Nuclear Association, 2014, Supply of Uranium, [online], http://www.worldnuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Uranium-Resources/Supply-of-Uranium/, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2015].
- World Nuclear Association, 2014, *Thorium*, [online], http://www.worldnuclear.org/info/current-and-future-generation/thorium/ [Ziyaret Tarihi: 03 Şubat 2015].
- Yaylı, A., Çolak, I., Aybers, M. T., Güreli, L., Akşit, A. A., Can, Ş., Can, F., Bayram, Y., 1997, (U,Th)O₂ Bileşik Oksit Nükleer Yakıt Üretimi, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 1, 125-131.
- Yörükoğlu, A., Obut, A., Girgin, İ., 2003, Effect of Thiourea on Sulphuric Acid Leaching of Bastnaesite, *Hydrometallurgy*, 68, 195-202.
- Zakrzewska-Koltuniewicz, G., Herdzik-Koniecko, I., Cojocaru, C., Chajduk, E., 2014, Experimental Design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V,Mo, Yb and Th) from Low-Grade Uranium Ore, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 136-145.
- Zararsız, S., 2005, Uranyum, Teknoloji Dairesi, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sayfa 1-18.
- Zararsız, S., Tanrıkut, A., 2003, Türkiye' nin Nadir Toprak Elementleri ve Toryum Kompleks Cevheri Üzerine Yapılan Çalışmalar ve İleriye Yönelik Öneriler, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sayfa 50-51.

- Zhang, L., Wang, Z., Tong, S., Lei, P., Zou, W., 2004, Rare Earth Extraction from Bastnaesite Concentrate by Stepwise Carbochlorination-Chemical Vapor Transport-Oxidation, *Metallurgical and Materials Transactions*, 35B, 217-221.
- Zhang, Q., Saito, F., 1998, Non-thermal Process for Extracting Rare Earths from Bastnaesite by means of Mechanochemical Treatment, *Hydrometallurgy*, 47, 231-241.
- Zhang, Z, Guo, F., Meng, S., Jia, Q., Li, H., Li, D., 2010, Simultaneous Recovery of Cerium and Fluorine from Bastnaesite Leach Liquor by Mixtures of Cyanex 923 and HEH(EHP), *Industrial Engineering Chemistry Research*, 49, 6184-6188.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Tuğba Deniz TOMBAL
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	13.06.1982, Kaymakçı
Telefon	0539 716 82 13
E-mail	tugba.tombal@istanbul.edu.tr
Web adres	http://muhendislik.istanbul.edu.tr/maden/?p=7727

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Lisans	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği	2013
Lise	Balıkesir T.C. Ziraat Bankası Fen Lisesi	2000

Makaleler / Bildiriler

Hacıfazlıoğlu H., Kurşun Ünver İ., Tombal T.D., Terzi M., "The Dissolution Of Vanadium In Silica Sand In Aqueous Solutions Of Organic And Inorganic Acids", 24rd International Mining Congress and Exhibition of Turkey, ANTALYA, TÜRKİYE, 14-17 Nisan 2015, pp.1395-1401