

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**UO₂(NO₃)₂-HNO₃-TBP'Lİ SİSTEMLERİN DAĞILIM
KATSAYILARININ MATEMATİKSEL MODELLEMESİ:
DENEYSEL VERİLER VE LİTERATÜR İLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

Emre ÇAĞLAK

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

İkinci Danışmanı: Prof. Dr. H. Okan ZABUNOĞLU

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 07.03.2016

Bornova-İZMİR

2016

Sayın Emre ÇAĞLAK tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “ $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-TBP$ ’li Sistemlerin Dağılım Katsayılarının Matematiksel Modellemesi: Deneysel Veriler ve Literatür İle Karşılaştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 07.03.2016 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL



Raportör Üye : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ



Üye : Doç. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ



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

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-TBP$ 'li Sistemlerin Dağılım Katsayılarının Matematiksel Modellemesi: Deneysel Veriler ve Literatür İle Karşılaştırılması” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

07.03.2016



Emre ÇAĞLAK

ÖZET

UO₂(NO₃)₂-HNO₃-TBP'Lİ SİSTEMLERİN DAĞILIM KATSAYILARININ MATEMATİKSEL MODELLEMESİ: DENEYSEL VERİLER VE LİTERATÜR İLE KARŞILAŞTIRILMASI

ÇAĞLAK, Emre

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

İkinci Danışmanı: Prof. Dr. H. Okan ZABUNOĞLU

Mart 2016, sayfa 60

Uranil nitrat ve nitrik asidin, sulu çözelti ve tribütil fosfat (TBP) arasındaki dağılım dengesini anlamak, PUREX ekstraksiyon modeli için gerekli verilerin elde edilmesi amacı ile önemlidir. Dağılım reaksiyonlarına dayanarak, tahmini dağılım katsayılarını hesaplamak amacı ile bir ampirik matematik model ve MATLAB programı geliştirilmiştir. % 30 hacim TBP sistemi için, deneysel olarak belirlenen dağılımlar, hesaplanan değerler ve literatürdeki değerlerin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: TBP, kullanılmış nükleer yakıt, yeniden işleme, PUREX, solvent ekstraksiyonu, uranil nitrat, dağılım katsayısı.

ABSTRACT**MATHEMATICAL MODELLING OF DISTRIBUTION
COEFFICIENTS OF $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-TBP}$ SYSTEMS:
COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA AND
LITERATURE**

ÇAĞLAK, Emre

MSc Thesis, Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Okan ZABUNOĞLU

March 2016, pages 60

Understanding the distribution equilibria of uranyl nitrate and nitric acid between aqueous solution and tributyl phosphate (TBP) is important in order to determine the necessary data for extraction modeling of the PUREX process. Based on the distribution reactions, an empirical mathematical model and a MATLAB program have been developed to allow computer calculation of estimated distribution coefficients. For the 30 vol % TBP system, good agreement was shown between experimentally obtained distribution coefficients, values in the literature and the calculated coefficients.

Keywords: TBP, spent nuclear fuel, reprocessing, PUREX, solvent extraction, uranyl nitrate, distribution coefficient.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin tüm aşamalarında bilgi birikiminden, önerilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e en içten sevgi ve saygılarımla birlikte teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmam ve nükleer mühendislik eğitimim boyunca bilgi ve önerilerinden sıkça yararlanma fırsatı bulduğum, bana yaptığım işi sevdiren değerli danışman hocam Hacettepe Üniversitesi Nükleer Enerji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. H. Okan ZABUNOĞLU'na en içten sevgi ve saygılarımla birlikte teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince öneri ve eleştirileri ile desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Meral ERAL'a, Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ'a ve Sayın Prof. Dr. Şule AYTAŞ hocalarıma ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sunduğu tüm imkanlar ve çalışma ortamı için Enstitü Müdürü Sayın Prof. Dr. Turgay KARALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca gösterdikleri sabır ve verdikleri destekten dolayı aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1 Sulu Yeniden İşleme (Aqueous Reprocessing).....	4
2.1.1 PUREX prosesi	6
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1 Dağılım Katsayılarının Deneysel Saptanması	22
3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar.....	22
3.1.2 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri.....	22
3.1.3 Kullanılan analiz yöntemleri.....	24
3.2 Dağılım Katsayılarının Matematiksel Hesaplanması.....	27
3.2.1 S.M. Goldberg, M. Benedict, H.W. Levi denklemleri.....	27
3.2.2 Çok boyutlu Newton-Raphson yöntemi.....	34
3.2.3 Organik faz ve sulu faz için özkütle denklemleri	36
3.2.4 Molal-molar konsantrasyon ilişkisi.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1 Deneysel Sonuçlar	44
4.2 Ekstraksiyon Denge Diyagramı	46
4.3 D_U ve D_{HNO_3} Değerlerinin, Deneysel ve Literatür ile Karşılaştırılması. 50	
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR DİZİNİ	55
ÖZGEÇMİŞ	60
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Çok kademeli–zıt akım, ekstraksiyon prosesi.....	5
2.2 PUREX prosesinin akım şeması	7
2.3 TBP'nin molekül yapısı	11
2.4 Uranyum dağılım katsayısının (D_U), hacimce (v/o) TBP konsantrasyon ilişkisi	16
2.5 Uranyum dağılım katsayısının (D_U) sıcaklık (T °C) ile ilişkisi	17
2.6 Pu (IV) dağılım katsayısının (D_U) sıcaklık (T °C) ile ilişkisi	17
2.7 Uranyum ve plütonyumun birlikte fisyon ürünlerinden ayrılması	19
2.8 Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılma prosesi	20
3.1 Organik (o) ve sulu fazın (s), ayırma hunisi yardımı ile ayrılması	24
3.2 ICP-OES çalışma mekanizması	25
3.3 IC çalışma mekanizması	27
3.4 Sulu faz için ölçülen ve hesaplanan özkütle değerleri	37
3.5 Organik faz için ölçülen ve hesaplanan özkütle değerleri	40
4.1 Uranyum denge diyagramı.....	47
4.2 Uranil nitrat ve HNO_3 konsantrasyonlarının uranyum dağılım katsayısına (D_U) etkisi.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.3 Uranil nitrat ve HNO ₃ konsantrasyonlarının nitrik asit dağılım katsayısına (D _{HNO₃}) etkisi	49
4.4 Hesaplanan D _U değerlerinin, deneysel veriler ve literatür ile karşılaştırılması	52
4.5 Hesaplanan D _{HNO₃} değerlerinin, deneysel veriler ve literatür ile karşılaştırılması	52

ÇİZELGELER DİZİNİÇizelgeSayfa

2.1	TBP'nin bazı fiziksel özellikleri	12
2.2	nDD ve 30 v/o TBP-nDD karışımının bazı fiziksel özellikleri	13
3.1	Başlangıç sulu faz UNH ve HNO ₃ değerleri.....	23
3.2	Sulu faz aktivite denklemleri için katsayıları 1.....	30
3.3	Sulu faz aktivite denklemleri için katsayıları 2.....	30
3.4	Sulu faz aktivite değerlerinin karşılaştırılması	36
3.5	Sulu ve organik faz, toplam nitrat, uranyum ve nitrik asit konsantrasyon değerleri	45
4.1	Deneysel ve hesaplanan dağılım katsayı değerlerinin karşılaştırılması	45
4.2	D _U ve D _{HNO₃} değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama (İngilizce sözcükler “<i>italik</i>” gösterilmiştir.)</u>
DF	Dekontaminasyon faktörü
U	Uranyum
UN	Uranil nitrat
UNH	Uranil nitrat hexahidrat
H	Nitrik asit (HNO ₃)
K _U	Uranyumun denge sabiti
D _U	Uranyum dağılım katsayısı
K _H	Nitrik asit denge sabiti
D _H	Nitrik asit dağılım katsayısı
x	İlgili iyonun sulu fazdaki molalitesi (mol.kg ⁻¹ H ₂ O)
y	İlgili iyonun organik fazdaki molalitesi (mol.kg ⁻¹ TBP)
y _{TBP}	Kompleks yapmamış TBP molalitesi (mol.kg ⁻¹ TBP)
a _U	Sulu fazdaki uranyumun aktivitesi
a _H	Sulu fazdaki nitrik asidin aktivitesi
a _{H₂O}	Suyun aktivitesi
λ _U	Organik fazdaki uranyumun aktivitesi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ_H	Organik fazdaki nitrik asidin aktivite katsayısı
λ_{TBP}	Organik fazdaki kompleks yapmamış TBP'nin aktivite katsayısı
L_U	Organik fazdaki uranyumun aktivite katsayı oranı
L_H	Organik fazdaki nitrik asidin aktivite katsayı oranı
J	Jacobian matrisi
m_i	i. çözünenin molalitesi (Mol.kg ⁻¹ H ₂ O veya TBP)
M_i	i. çözünenin molaritesi (Mol.Lt ⁻¹)
ρ_a	Sulu fazın özkütlesi (g.cm ⁻³)
MW_i	i. çözünenin molekül ağırlığı
ρ_o	Organik fazın özkütlesi (g.cm ⁻³)

Kısaltmalar

KNY	Kullanılmış nükleer yakıt
PWR	Basınçlı su reaktörü " <i>Pressurized Water Reactor</i> "
BWR	Kaynar su reaktörü " <i>Boiling Water Reactor</i> "
CANDU	CANada Döteryum-Uranyum reaktörü
LWR	Hafif sulu reaktör " <i>Light Water Reactor</i> "

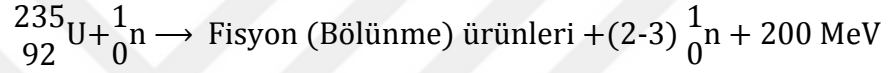
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar

IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
PUREX	Plütonyum URanyum Ekstraksiyon yöntemi
TBP	Tributil fosfat " <i>Tributyl phosphate</i> "
MIBK	Metil izobütil keton
Butex	<i>β-β'-dibutoxydiethylether</i>
HTTA	<i>Thenoyltrifluoroacetone</i>
nDD	Normal dodekan
NPH	Normal parafin hidrokarbon
DBP	Dibütil fosfat
MBP	Monobütil fosfat
ANL	<i>Argonne National Laboratory</i>
KAPL	<i>Knolls Atomic Power Laboratory</i>
ORNL	<i>Oak Ridge National Laboratory</i>

1. GİRİŞ

Nükleer teknolojinin en önemli kullanım alanı hiç şüphesiz nükleer güç santrallerinde enerji üretmektir. Nükleer güç santrallerinde enerji, ağır izotopların (Genellikle ^{235}U ve ^{239}Pu) bölünme (filyon) zincir reaksiyonunun devamlı ve kontrollü bir şekilde yürütülmesi ile elde edilir. Bölünme sonrası açığa çıkan enerji, nükleer yakıt içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Oluşan ısı enerjisi, bir soğutucu aracılığı ile türbin ve bu sisteme bağlı jeneratörde elektrik enerjisine dönüştürülür.



Nükleer güç santrallerinde enerji üretiminin kaynağı nükleer yakıttır. Ticari nükleer santrallerin genelinde (örneğin, PWR, BWR, CANDU) uranyum temel nükleer yakıt elemanıdır ve doğal halde kütlece $\sim \% 99.284$ ^{238}U , $\sim \% 0.711$ ^{235}U ve eser miktarda ^{234}U izotopları şeklinde bulunur (Benedict et al., 1981). Nükleer yakıtlar, nükleer santrallerin tipine bağlı olarak farklı geometrilerde ve formlarda üretilmektedir. Genelde nükleer yakıtlar, seramik uranyum dioksit (UO_2) formunda ve 1cm çap ve uzunluğunda silindirik peletler halindedir. Uranyumun dioksit formuna dönüştürülmesi, madenden çıkartılması, dönüştürme (sarı pasta/ UF_6) ve zenginleştirme yöntemlerini kapsar. Yakıt olarak UO_2 , reaktörün tipine göre doğal veya ağırlıkça $\% 3-5$ ^{235}U zenginliklerde kullanılır.

Nükleer yakıtlar reaktörde ışınlandıktan sonra, ağırlıkça fissil izotop içeriğinin azalması sonucu filyon zincir reaksiyonunun sürekliliğini gerçekleştiremez ve kullanılmış yakıt olarak (KNY) reaktörden alınır. Reaktörden alınan yakıtlar, soğutma havuzlarında en az birkaç yıl (>5 yıl) bekletilerek soğutulur “*interm storage*”. Bu havuzlardan radyoaktivitesi büyük ölçüde azalmış olarak alınan KNY’lar, açık/kapalı nükleer yakıt çevrimi senaryolarına göre: taşınır, depolanır veya yeniden işleme tesislerine gönderilir.

Standart 1000 MWe gücündeki ağırlıkça % 3.3 zenginleştirilmiş UO_2 taze yakıt ile yüklü LWR (Hafif sulu reaktör), 33000 MWd/ton U yanma oranı ile % 80 kapasite faktörü ve 1100 gün ışınilandıktan sonra oluşan KNY'nin içeriğini yaklaşık; kütlece % 95.5 U (% 0.85 ^{235}U), % 0.9 Pu (% 70 $^{239+241}Pu$), % 3.5 fisyon ürünleri ve % 0.1 diğer (uranyum ötesi) aktinitler oluşturur (Benedict et al., 1981). Bu değerler dikkate alındığında, kabaca KNY'nin içeriğindeki fisil uranyumun ağırlıkça doğada bulunma yüzdesinden fazla olması ve yan ürün olarak plütonyumun oluşması KNY'nin mevcut kaynaklara ek bir kaynak olarak değerlendirilebilir olduğunu gösterir.

Uranyumun nükleer yakıt olarak kullanılması, var olan uranyum rezervlerinin etkili ve yeterli bir şekilde kullanılmasının önemini arttırmaktadır. Günümüzde ekonomik olarak çıkartılabilen (<130\$/kg) uranyum rezervi 5 902 900 ton U ve yıllık tüketimi yaklaşık 51 600 ton U dur (OECD/IAEA, 2014). Mevcut güç düzeyinde, bilinen uranyum kaynakları basitçe yaklaşık 100 yıl yetecek kadardır. Ek olarak, kurulan yeni nükleer santrallerin artması ile küresel uranyum kullanımı gittikçe artan bir trende sahiptir. KNY'nin bu noktada yeniden işlenmesi, uranyum kaynaklarının daha verimli bir şekilde kullanılmasında da etkili rol oynar. (Ekonomik ve mühendislik ölçekli).

KNY'nin yeniden işlenmesi, nükleer yakıtların nükleer reaktörde ışınilandıktan sonraki oluşan içeriğinin birbirinden ayrılmasını kapsayan kimyasal bir işlemdir. Genel olarak bu kimyasal işlemde, KNY'nin içindeki değerli/kullanılabilir aktinitlerin (Uranyum-Plütonyum) geri kazanılması amaçlanmaktadır. Kimyasal ve ekonomik olarak kullanılmayan/ayrıl(a)mayan yüksek seviyeli radyoaktif fisyon ürünleri bu esnada toplanarak, katı atık formunda depolanır. Bilinen ilk kullanılmış "nükleer yakıtların yeniden işlenmesi uygulaması", Manhattan Projesi kapsamında nükleer silah malzemesi elde etmek amacıyla kullanılmıştır (Navratil et al., 1984). Günümüzde yeniden işleme, nükleer yakıt çevirimi uygulamalarında barışçıl amaçlar ile kullanılmaktadır.

Nükleer yakıt çevriminin bir parçası olarak ele alındığında yeniden işleme, KNY'nin jeolojik depolanmasında ve gömülecek olan atığın hacminin azaltılmasında da etkilidir (KNY'nin ~%3.6'lık kısmı). Uranyum ve plütonyum gibi bölünmeye yatkın aktinitlerin geri kazanılmasından sonra, KNY'nin radyoaktivitesinin büyük çoğunluğunu oluşturan bölünme ürünleri, katı cam atık

formda “*vitriification*” depolanır. Bu işlemde aynı zamanda gömülecek/depolanacak olan atık nötrleştirilerek uzun dönem radyoaktif ektileri azaltılır.

KNY'nin yeniden işlenmesi konusunda günümüze kadar birçok kimyasal yöntem öngörüldü ve gösterildi. Ancak, en yaygın olarak üzerinde çalışılan ve uygulaması bulunan, sulu yeniden işleme “*aqueous reprocessing*” kapsamında solvent ekstraksiyon “*solvent extraction*” yöntemidir. Solvent ekstraksiyonu yöntemi, hızlı reaksiyon kinetiği “*rapid kinetics*”, sürekli işleme “*continuous operation*”, yüksek ayırma gücü “*high throughput*”, organik fazın tekrar kullanılabilmesi ve yüksek radyoaktiviteden dolayı uzaktan takip/kontrol edilme “*remote handling*” özellikleri sebebi ile KNY'nin yeniden işlenmesinde büyük öneme sahiptir (Choppin et al., 1996).

Uranyum ve plütonyumun fisyon ürünlerinden (tamamen veya kısmen) TBP ile solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ayrılması işleminde; uranyum, plütonyum, ekstrakte edilebilen fisyon ürünleri ve nitrik asidin, farklı konsantrasyonlardaki dağılım davranışları bilgisinin iyi saptanması gerekmektedir. KNY'nin yaklaşık kütlece % 95'ini oluşturan uranyumun nitrik asit çözeltisinin TBP ile solvent ekstraksiyonu, bu bağlamda büyük öneme sahiptir. Özellikle nitrat konsantrasyonu, uranyum konsantrasyonu, hacimce TBP konsantrasyonu ve ekstraksiyon sıcaklığı (°C) gibi farklı parametrelere bağlı dağılım katsayısı (D) değerlerinin, bu tez kapsamında; U(VI)-HNO₃-TBP'li sistemler için, hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanıp, literatür değerleri ile karşılaştırılması amaçlanmaktadır. İşletme/üretim halindeki yeniden işleme tesislerinde TBP, fiziksel özellikleri sebebi ile (viskozite, öz kütle) seyreltici ile kullanılır. Büyük ölçekli uranyum ekstraksiyonu için optimum TBP konsantrasyonu, hidrokarbonlarla seyreltik hacimce % 30'dur. Yapılan hesaplar ve deneysel veriler, hacimce % 30 TBP-nDD (normal dodekan) ve ekstraksiyon sıcaklığı 25°C üzerinden yapılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Sulu Yeniden İşleme (Aqueous Reprocessing)

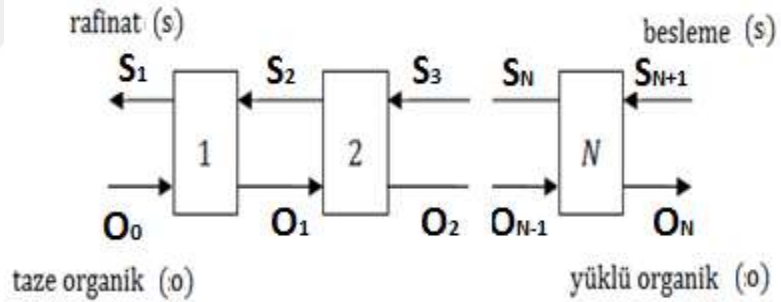
Sulu yeniden işleme, KNY'yi asidik bir çözeltide çözdükten sonra oluşan çözeltiden ilgilenilen elementi/elementleri kimyasal yollar ile ayırma işlemidir (uranyum, plütonyum). Bu süreçte, geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile oluşan çözeltiden minör aktinitlerin ve diğer bölünme ürünlerinin ayrılması da mümkündür (Moyer, 2010). Ancak, KNY'nin içeriğinin birbirinden ayrılması işlemi, oluşturulan çözeltilerin farklı türlerde elementleri içermesinden dolayı (bölünme ürünleri, aktinitler, korozyon ürünleri) oldukça karmaşık bir işlemdir. Diğer taraftan, radyoaktif bozunumlar sonucu ortamdaki radyoaktivite, fisyon yapabilen izotopların varlığından dolayı çözeltilerin kritik olma sorunu, bu karmaşık işlemin uzaktan kontrollü olarak gerçekleştirilmesini gerektirir.

Birçok sulu yeniden işleme yönteminde, uranyumun kararlı U^{6+} kompleksleri ve plütonyumun indirgenebilir-yükseltgenebilir (Pu +3, +4, +6) olma özelliğinden yararlanılmaktadır (Choppin et al., 1996). Geçmişte (1940'larda) savunma sanayince plütonyumu, plütonyum fosfat (+3 ve +4) olarak çöktürme işlemi kullanıldı (Choppin et al., 1996; Navratil et al., 1984). Fakat bu yöntem ile saf olarak plütonyum ve uranyumun büyük ölçekli ve kontrollü olarak ayrılması mümkün değildi. Çöktürme yöntemine alternatif yöntem olarak, sıvı-sıvı/ solvent ekstraksiyonu yöntemi (Warf, 1949) denendi.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu; asidik çözeltideki elementi/ elementleri birbiri içerisinde çözünmeyen iki ayrı sıvı faz arasındaki dağılım katsayıları farkından yararlanarak ayırma/ekstrakte etme metodu olarak tanımlanır. Genellikle, fazlardan biri ayrılması istenen elementin/elementlerin içerisinde bulunduğu sulu faz, diğeri ise sulu çözeltideki elemente/elementlere karşı yüksek çekme gücüne sahip organik fazdır. Çoğu durumda bu yöntemde, çözünenlerin kütle transferini bir fazdan diğeri bir faza geçişini sağlamak için bir karıştırıcı "mixer" kullanılır. Karıştırılan fazlar, dinlendirme "settler" süresinden sonra ayrılır. İlgilenilen

elementin/elementlerin sulu fazdan organik faza transfer olması “ekstraksiyon”, organik fazdan sulu faza transferine ise geri ekstraksiyon “*back-extraction*” veya sıyırma “*stripping*” denir. Birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki kütle transferi, hızlı reaksiyon kinetiği ve fazların öz kütle farkından yararlanılarak sağlanır.

Denge durumunda tek bir kademede, fazlar arasında kütle transferi sınırlıdır. Sıvı sıvı ekstraksiyonun en önemli avantajlarından biri de, ekstraksiyon işlemini devamlı ve çok kademeli-zıt akım prensibi ile gerçekleştirilmesidir. Bu yöntem istenilen elementin/elementlerin yüksek verimle ekstrakte edilmesine olanak sağlar. Zıt akım prensibinde, organik ve sulu fazlar her bir kademedeki kontaktöre “*mixer-settler*” zıt yönlü olarak beslenir.



Şekil 2.1 Çok kademeli-zıt akım, ekstraksiyon prosesi

Bu akış diyagramında, ekstrakte edilmek istenen elementin/elementlerin içerisinde bulunduğu sulu faz akışı “*feed stream*” S_{N+1} ve taze organik faz akışı “*solvent stream*” O_0 olarak gösterilmiştir. Her bir kademede sulu faz ve organik faz zıt yönlü olarak akmaktadır. Ekstrakte edilen elementçe/elementlerce yükü N. kademeden ayrılan organik faz O_N , 1. Kademeden ayrılan ve ilgili elementçe/elementlerce fakir sulu rafinat ise, S_1 olarak gösterilmiştir. Kısaca, S_{N+1} ve O_N istenen elementçe/elementlerce en yüksek konsantrasyonlara sahip sulu ve organik fazlardır.

Solvent ekstraksiyon prosesinin ekonomik olması için, kullanılan organik fazın tekrar kullanılabilir olması gerekmektedir. Bu bağlamda organik faza transfer olan elementler, organik fazdan sıyrıldıktan sonra organik fazın safsızlıklarından ayrılması ile [asit hidroliz ürünleri, radyoaktif bozunumlar sonucundaki oluşumlar, sulu fazın organik fazda çözünmesi gibi (Benedict et al., 1981)] organik faz tekrar ekstraksiyon prosesine taze organik olarak beslenir “*solvent treatment*”¹.

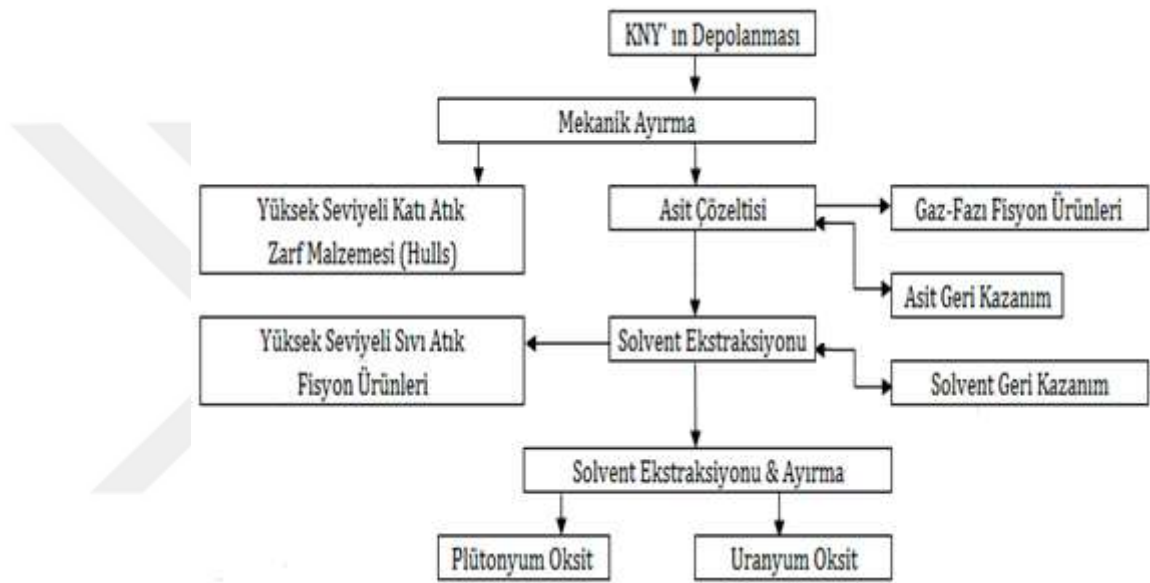
2.1.1 PUREX prosesi

Günümüzde nükleer endüstride kullanılmış nükleer yakıtın içeriğinin birbirinden ayırmasında en çok kullanılan yöntem PUREX prosesidir. PUREX adını, **Plutonium URanium EXtraction, Plutonium Uranium Recovery by EXtraction** veya **Plutonium Uranium Reduction EXtraction,** kelimelerinin baş harflerinden almaktadır (Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996; Nash et al., 2011). General Elektrik şirketi tarafından geliştirilen bu yöntem, 1950 yılında ilk pilot tesis kapsamında Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı’nda kurulmuştur (Benedict et al., 1981). Genelde yeniden işleme tesisleri, nükleer yakıtın reaktörde maksimum yanma oranına ve/veya yakıtın ağırlıkça fisil izotop zenginliğine ve KNY’nin ışınımlandıktan sonra minimum soğuma süresine göre dizayn edilir ve lisanslanır (Croff et al., 2008; Kazimi et al., 2011).

PUREX prosesi, kullanılmış nükleer yakıtı, nitrik asitte çözdükten sonra uranyum ve plütonyumun ayrılması ve saflaştırılması işlemini kapsar. Aslında bu işlem, uranyum ve plütonyumu yüksek radyoaktif fisyon ürünlerinden solvent ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edip sonrasında birbirinden tamamen veya kısmen ayırma işlemidir. Genellikle, parafinik hidrokarbonlarla seyreltilmiş

¹TBP’nin, hidroliz ve radyoliz bozunum ürünleri başlıca; dibütil fosfat (DBP), monobütil fosfat (MBP) ve H₃PO₄ ‘dür (Benedict et al., 1981; Maillen and Tallent, 1984; Choppin et al., 1996). Organik faz Na₂CO₃ ve NaOH çözeltisi ile yıkanarak tekrar kullanılır.

hacimce % 30 TBP organik solvent olarak kullanılır. Saflaştırılmış uranyum ve plütonyum proses sonrasında oksit formuna dönüştürülür. Atık fisyon ürünleri çözeltisi nötrleştirilir ve depolanmak üzere toplanır. PUREX prosesinin genel akım şeması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 PUREX prosesinin akım şeması

PUREX prosesinin ana basamakları,

- Zarf malzemesinin ayrılması “*Decladding/Dejacketing*”
- UO_2 'nin HNO_3 ile çözülmesi “*Dissolution*”
- Çözeltinin ekstraksiyon işlemine hazırlanması “*Feed preparation*”
- Uranyum ve plütonyumun beraber ve birbirinden ayrılması “*Co-decontamination & Partition*”
- Uranyumun saflaştırılması “*Uranium purification*”
- Plütonyumun saflaştırılması “*Plutonium purification*”
- Uranyum ve plütonyumun oksitleri formuna dönüştürülmesi “*Uranium and plutonium reversion to oxides*”

PUREX prosesinin ilk üç basamağı, başlangıç basamakları olarak adlandırılır (head-end). Bu basamaklar, kullanılmış nükleer yakıtın uygun sulu çözelti formuna getirilip, ekstraksiyon işlemine hazırlık aşamalarıdır. Ekstraksiyon işlemine hazır hale getirilen çözülden, ilk olarak uranyum ve plütonyumun diğer fisyon ürünlerinden ayrılır ve sonra uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılır, saflaştırılır ve son basamak olan (tail-end) oksitleri formuna dönüştürülür.

Uranyum ve plütonyumun her bir kademede, diğer fisyon ürünleri safsızlıklarından ayrılması, dekontaminasyon faktörü (DF) olarak tanımlanır. DF, Eşitlik (1)'de gösterilmiştir.

$$DF = \frac{U/Pu'un\ besleme\ çözeltisindeki\ \beta,\ \gamma\ \frac{aktivitesi}{gram}}{U/Pu'un\ ürün\ çözeltisindeki\ \beta,\ \gamma\ \frac{aktivitesi}{gram}} \quad (1)$$

DF'nin ekstraksiyon kademelerinde yüksek olması, her bir kademede saflaştırmanın ve veriminin yüksek olması anlamına gelir. PUREX prosesinde genel olarak DF, ekstraksiyonun kademelerinde uranyum ve plütonyum için 10^6 - 10^7 civarındadır (Lindland, 1961; Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996; Zabunoğlu and Özdemir, 2004).

Zarf malzemesinin ayrılması

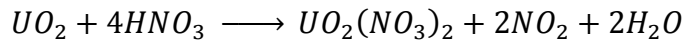
Nükleer santrallerin tipine göre nükleer yakıtlar alüminyum, zirkaloy ve paslanmaz çelik gibi zarf malzemeleri ile kaplanır (Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996; Lamarsh et al., 2001). Kullanılmış nükleer yakıtın yeniden işlenmesinin ilk basamağı yakıtın zarf malzemesinden ayrılmasıdır. Zarf malzemesinin türüne göre kimyasal veya mekanik olarak ayırma/sıyırma yöntemi

kullanılır. Kimyasal ayırma: zarf malzemesinin bir asit ile çözülmesi işlemidir, ekstra asit sarfiyatı ve radyoaktif atığın hacminin fazla olmasından dolayı günümüzde tercih edilmemektedir (Benedict et al., 1981). Mekanik ayırma ise, yakıt demetlerinin önce küçük parçalar halinde kesilmesi ve bu parçaların seyreltik nitrik asit [1M HNO₃, Fransa, La Hague (Kenneth, 2009)] ile çözülmesini kapsar. Nitrik asitte çözünmeyen zarf malzemesi “*cladding hulls*” su ile yıkanır ve yüksek seviyeli katı radyoaktif atık olarak depolanır (Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996; Kenneth, 2009).

UO₂'nin HNO₃ ile çözülmesi

Zarf malzemesinin mekanik ayrılması işlemi sırasında, ilk etapta yakıt ile zarf malzemesi arasında kalan boşlukta toplanan fisyon ürünleri, yüksek seviyeli radyoaktif gaz atık olarak depolanır (Kr, ³H, I, ¹⁴C) (Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996; OECD, 2012).

Zarf malzemesinden ayrılan nükleer yakıt, konsantre nitrik asit çözeltisi [<10M HNO₃ (Benedict et al., 1981)] ile çözülür. Nitrik asitte çözme işleminin devam etmesi ile yakıt içerisinde toplanan diğer gaz fisyon ürünleri ve onların bileşik formları ayrılır, depolanır. UO₂'nin HNO₃ ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir. Reaksiyon sonucunda oluşan NO₂, nitrik asit sarfiyatını azaltmak için tekrar kullanılır.



Besi çözeltisinin ekstraksiyon işlemine hazırlanması

KNY'nin HNO₃ çözeltisini ekstraksiyon işlemine hazırlama, nitrik asitte çözünmeyen fisyon ürünlerinin temizlenesi, çözeltinin berraklaştırılması, ekstraksiyon için uygun pH'ın (asiditenin) ayarlanması ve konsantrasyonların ayarlanması işlemlerini kapsar. Ayrıca bu işlem sırasında, plütonyumun NaNO₂/NO₂ ile IV değerliliğine indirgenmesi/yükseltgenmesi [Pu (VI)'dan Pu (IV)'e-

Pu(III)'den Pu(IV)'e] sağlanır (Noch et al., 1977; Benedict et al., 1981). Fransa, La Hague tesisinde, besleme çözeltisi için verilen değerler: U (VI)= 250 g.Lt⁻¹, Pu (IV)= 2.5 g.Lt⁻¹, Filyon ürünleri ~9g.Lt⁻¹; çözeltinin toplam βγ aktivitesi ~ 200 Ci.Lt⁻¹, toplam α aktivitesi de ~1.87 Ci.Lt⁻¹ olarak gösterilmiştir (Madic, 1988).

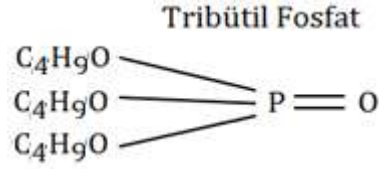
TBP ile solvent ekstraksiyonu

PUREX prosesinin ana basamağı, TBP ile ekstraksiyon basamaklarıdır. Bu tez kapsamında U(VI)-HNO₃-30 v/o TBP-nDD'li sistemler için; uranyum ve nitrik asit dağılım katsayısı (D) değerlerinin, hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanıp, literatür değerleri ile karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

TBP'nin seçimi

KNY'nin yeniden işlenmesi kapsamında kullanılan ilk solvent/organik Handford A.B.D de, aktinitler ile kompleks oluşturması özelliği ile methylisobutylketone (MIBK) idi [Örneğin, Pu(NO₃)₄.MIBK₂]. Ancak MIBK yüksek asit konsantrasyonlarında kararsızdır (Choppin et al., 1996; Kenneth, 2009; Kislik, 2012; Taylor, 2015). Daha sonra, İngiltere'de Butex (β-β'-dibutoxydiethylether) solvent olarak denendi. MIBK'a kıyasla aside karşı daha kararlı, daha az parlayıcı ve yüksek ayırma gücüne sahiptir. Uygun solvent arayışları devam ederken, A.B.D'de Thenoyl trifluoroacetone (HTTA), Rusya'da % 15 dibutylether-CCL₄ ve Kanada'da Trigly [Cl(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂Cl₄] solvent olarak gösterildi (Choppin et al., 1996; Kenneth, 2009; Kislik, 2012). Ancak öngörülen tüm solventler kendi içinde tesis ölçekli çalışmalar için problemlili idi. Trigly sadece plütonyumu ekstrakte ediyordu ve yüksek radyoaktivitede kararsızdır. Bu durum %15 dibutylether-CCL₄'ün solvent olarak kullanılmasında da aynı idi. HTTA'nın ekstraksiyon kinetiği yavaştı (Navratil et al., 1984). Butex ve MIBK; yüksek viskozite, düşük parlama noktası ve öz kütlelerinin suyunkine yakın olması ve Butex'in içinde kristal yapılu uranyum kompleksleri oluşmasından dolayı solvent seçimi olarak dezavantajlıdır [UO₂(NO₃)₂.3H₂O.C₁₂H₂₆O₃] (Navratil et al., 1984). Windscale'de plütonyumun

saflaştırılması için TBP “*Tri-n-butyl phosphate*” kullanıldı. TBP, uranyum ve plütonyumun fisyon ürünlerinden ayrılması için iyi bir seçimdir. TBP’nin molekül yapısı Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 TBP’nin molekül yapısı

Günümüzde işletme/üretim halindeki tüm yeniden işleme tesisleri organik faz olarak TBP’yi kullanmaktadır. TBP diğer organik fazlara nazaran, daha kararlı, az uçucu, parlama noktası yüksek, ucuz ve seçiciliğinin yüksek (uranyum ve plütonyuma karşı) olması nedeni ile tercih edilir. Fakat yoğunluğunun ve vizkositesinin yüksek olması, tesis ve sürekli üretim bağlamında, seyreltici ile kullanılmasını gerektirir. TBP’nin yeniden işleme kapsamında tercih edilmesi kısaca;

- İyi fiziksel özelliği,
- Yüksek derecede radyolitik ve nitrik asit kararlılığı,
- Ekstraksiyon gücü,
- Fisyon ürünlerine karşı iyi dekontaminasyon sağlamasıdır.

TBP’nin ekstrakte etmesi

Işınlanmış nükleer yakıt elementlerinin yeniden kazanılmasında, TBP öngörülen organiklere göre birçok yönden avantajlıdır. TBP ile solvent ekstraksiyon yöntemi nükleer endüstride, özellikle kullanılmış nükleer yakıtın içerisinde bulunan aktinitlerin ayrılmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir (Noch et al., 1977; Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996). TBP’nin uranyum ve plütonyuma karşı selektivitesi yüksektir. Ucuz bulunabilir olması ve kolay saflaştırılması ticari olarak önemlidir. TBP uçucu değildir ve yüksek kaynama noktasına sahiptir. 25°C’de, sudaki çözünürlüğü 0.39 g.Lt⁻¹ ve suyun TBP

içerisindeki çözünürlüğü 64 g.Lt^{-1} dir. Kimyasal, termal ve radyasyona karşı kararlılığı yüksektir. Fisyon ürünlerine karşı selektivitesi düşüktür. Ancak, öz kütlesinin suyun öz kütlesine yakın olması ve viskozitesinin yüksek olması, kontaktör kademelerinde fazların karıştırılması ve ayrılması işlemini zorlaştırır. Sonuç olarak tesis bazında TBP, seyreltici ile birlikte kullanılır (Noch et al., 1977; Benedict et al., 1981; Choppin et al., 1996). TBP'nin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 TBP'nin bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	TBP ¹
Kimyasal Formülü	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄
Molekül Ağırlığı	266
Renk	Su Beyazı
Koku	Hoş Kokulu
Kırılma İndisi 20 °C de	14.223
Viskozite	
25 °C	3.32 cP
85 °C	0.8 cP
Kaynama Noktası	
760 Torr	289 °C
15 Torr	173 °C
1 Torr	121 °C
Yoğunluk 25 °C de	0.9724
Donma Noktası	-80 °C
Parlama Noktası	145 °C
Dielektrik Sabiti 30 °C de	7.97
Sudaki Çözünürlüğü 25°C de	0.39 g.Lt-1
TBP de Suyun Çözünürlüğü 25 °C de	64 g.Lt-1

¹ (Benedict et al., 1981)

Günümüzde PUREX prosesi kapsamında seyreltilici olarak;

- Normal parafin hidrokarbonlar (NPH), saf normal dodecane (nDD) veya C₉-C₁₄ karbon zincirli karışımları
- Alkillenmiş ve polimerizasyon ürünleri (örneğin, hidrojenlenmiş polipropilen tetramer, dallanmış parafinler)
- Doyurulmuş petrol ürünleri (örneğin, kokusuz kerosen).

A.B.D seyreltici olarak nDD veya NPH'yi tercih etmektedir (Benedict et al., 1981). Buna karşı İngiltere'de THORP yeniden işleme tesisinde, seyreltici olarak kerosen kullanılmaktadır (Philips et al., 2000). Seyreltici olarak kullanılan hidrokarbonların yüksek radyoaktiviteye karşı kararlı olmaları gerekir.

Hidrokarbonların yüksek radyoaktiviteye karşı kararlılığı (Navratil et al., 1984):

n – alkanes > branched alkanes > cycloalkanes > alkanes

şeklindedir.

Bu durumda normal dodekan ve NPH, kerosene göre daha kararlıdır. Bu tez kapsamında seyreltici olarak nDD seçilmiştir. nDD ve hacimce % 30 TBP-nDD karışımının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 nDD ve 30 v/o TBP-nDD karışımının bazı fiziksel özellikleri

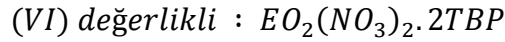
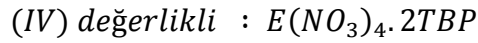
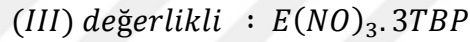
Fiziksel Özellikleri	nDD ¹	30 v/o TBP-nDD ¹
Molekül Ağırlığı	170.34	
Kırılma İndisi 25 °C'de	1.4226	
Viskozite		
25 °C	0.0140 P	0.0173 P
Normal Kaynama Noktası	216 °C	
Yoğunluk 25 °C'de	0.749 g.mL ⁻¹	0.814 g.mL ⁻¹
Donma Noktası	-9.6 °C	
Parlama Noktası	74 °C	78 °C

¹ (Benedict et al., 1981)

TBP'nin ekstraksiyon mekanizması

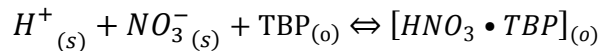
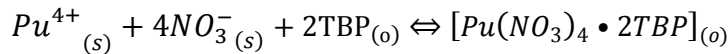
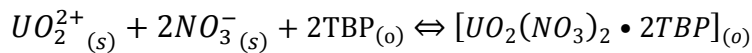
TBP ile ekstraksiyon prosesinde, uranyum ve plütonyumu beraber fisyon ürünlerinden ve birbirinden ayırmada, elementlerin sulu fazdaki ekstrakte edilebilir nitrat kompleksleri formundan yararlanır. Sulu fazdaki UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} ve IV değerlikli fisyon ürünlerinin bazılarının [örneğin, Zr^{4+} , $Ru(NO)$] nitrat kompleks formları oluşturması, diğer fisyon ürünlerine kıyasla daha fazladır (Benedict et al., 1981). U(VI) ve Pu(IV)'ün ekstrakte edilebilen nitrat kompleksleri formundaki benzerlik, TBP ile ekstraksiyonda diğer fisyon ürünlerinin bu elementlerden ayrılmasını sağlar. Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılmasında ise, Pu (IV)'ün Pu(III)'e indirgenme reaksiyonundan yararlanır.

Farklı değerlikli elementlerin (E) TBP ile ekstraksiyon mekanizması kısaca;



Ve nitrik asidin TBP ile ekstraksiyon mekanizması: $HNO_3 \cdot TBP$ şeklindedir.

TBP, metal iyonlarla kovalent bağ ile bağlanır, ancak su ve nitrik asit ile hidrojen bağı yapar (Marcus, 1982). Uranyum (VI), plütonyum(IV) ve HNO_3 'ün TBP ile ekstraksiyon mekanizması:



Dağılım katsayısı (D) olmak üzere;

$$D = \frac{\text{Metal komplekslerin organik fazdaki konsantrasyonu}}{\text{Metal iyonunun sulu fazdaki konsantrasyonu}} \quad (2)$$

Uranyum için dağılım katsayısı, (aktivite katsayıları bir alındığında);

$$D_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{(o)}}{[UO_2^{2+}]_{(s)}} \quad (3)$$

Kütlelerin etkisi yasasına göre uranyumun denge sabiti;

$$K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{(o)}}{[UO_2^{2+}]_{(s)} [NO_3^-]_{(s)}^2 [TBP]_{(o)}^2} \quad (4)$$

Ortak çözüm yapılırsa;

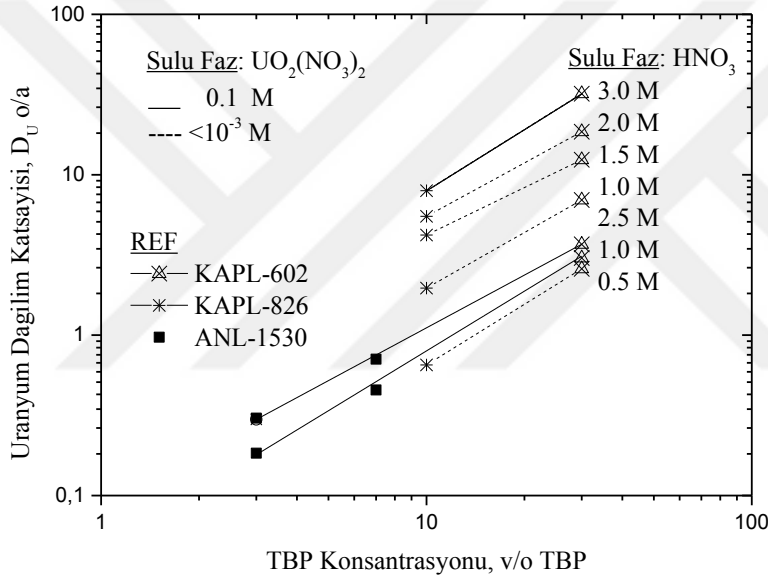
$$D_U = K_U [NO_3^-]_{(s)}^2 [TBP]_{(o)}^2 \quad (5)$$

$$D_{Pu} = K_{Pu} [NO_3^-]_{(s)}^4 [TBP]_{(o)}^2 \quad (6)$$

Yani, plütonyum ve uranyumun dağılım katsayısı (D), kompleks yapmamış “free” TBP konsantrasyonunun karesi ile orantılıdır. Plütonyumun ekstraksiyonu, nitrik asit konsantrasyonunun dördüncü dereceden kuvveti ile orantılıdır. Benzer şekilde uranyumun ekstraksiyonu, sulu fazdaki nitrat konsantrasyonu karesi ile orantılıdır. Uranyum ve plütonyumun dağılım katsayısı, farklı konsantrasyonlardaki nitrik asit ile önce artmakta, fakat yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında nitrik asidin TBP ile kompleks yapması arttığı için, uranyum ve plütonyumun dağılım katsayısını azaltmaktadır.

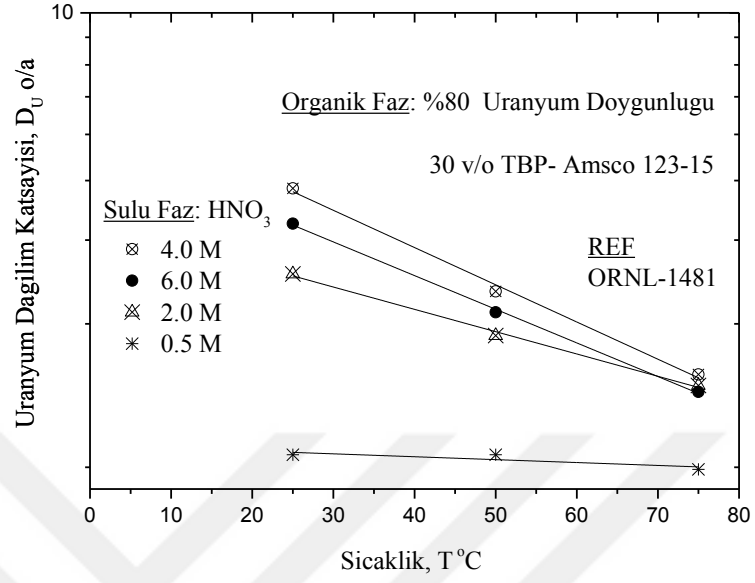
Solventteki TBP hacim oranının artırılması, ekstrakte olabilen tüm elementlerin dağılım katsayılarını artırır. Ancak TBP'nin viskozitesinin yüksek

olması ve yoğunluğunun suyun yoğunluğuna yakın alması, kontaktörlerde fazların birbirinden ayrılması işlemini zorlaştırır. Diğer taraftan, yüksek TBP yüzdelerinde, TBP sulu fazda daha çok çözünür. Büyük ölçekli uranyum ekstraksiyonu için optimum TBP konsantrasyonu, hidrokarbonlarla seyreltik hacimce % 30'dur. Hacimce % 30 TBP (~1.09 M)'nin teorik olarak maksimum uranyum ekstraksiyon kapasitesi ~129.71 g.Lt⁻¹ (0.545 M)'dir. Uranyum dağılım katsayısı (D_U), TBP hacim yüzdesinin (v/o) ilişkisi Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

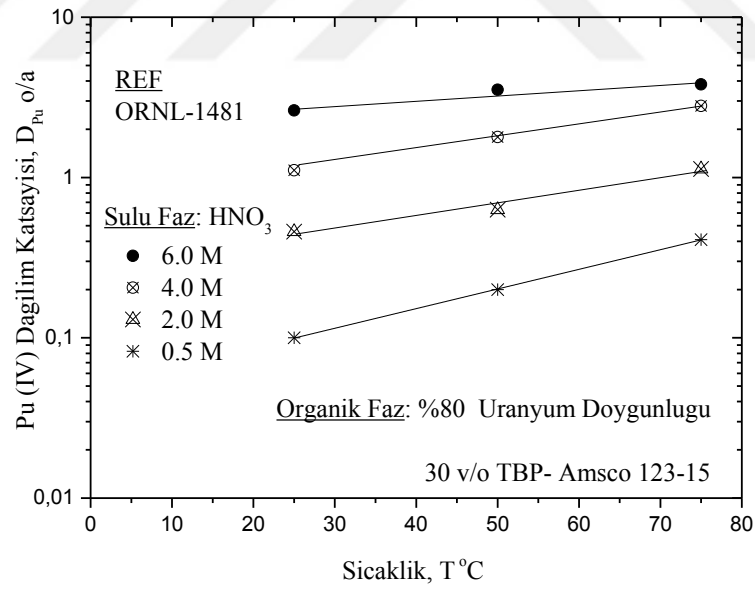


Şekil 2.4 Uranyum dağılım katsayısının (D_U), hacimce (v/o) TBP konsantrasyon ilişkisi

Ekstraksiyon sıcaklığı, dağılım katsayısına (D) etki eden bir diğer önemli parametredir. Ekstraksiyon sıcaklığının 25 °C'den 75 °C'ye artması; yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında uranyum için dağılım katsayılarını azaltmaktadır. Ancak; plütonyum, toplam beta, zirkonyum, niyobyum ve rutenyum gibi kısmen ekstrakte olabilen elementlerin dağılım katsayısı sıcaklık ile artmaktadır. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da sırasıyla; uranyum (D_U) ve plütonyumun (D_{Pu}) dağılım katsayısının sıcaklık (T °C) ile ilişkisi gösterilmiştir (ORNL-1481).



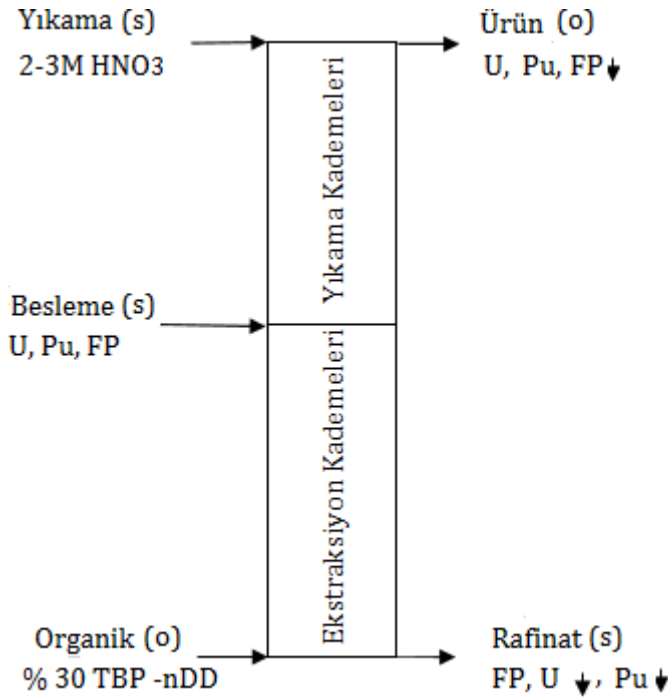
Şekil 2.5 Uranyum dağılım katsayısının (D_U) sıcaklık (T °C) ile ilişkisi



Şekil 2.6 Pu (IV) dağılım katsayısının (D_{Pu}) sıcaklık (T °C) ile ilişkisi

Uranyum ve plütonyumun fisyon ürünlerinden ayrılması “coextraction”

Ekstraksiyonun ilk basamağında amaç: uranyum ve plütonyumun birlikte fisyon ürünlerinden ayrılmasıdır. Ekstraksiyon işlemine hazırlanmış KNY'nin HNO_3 çözeltisi, ekstraksiyon ve yıkama “*extraction & scrubbing stages*” kademelerinin bulunduğu kontaktöre ortadan beslenir. % 30 TBP-nDD ile seyreltilmiş organik sıvı alt ekstraksiyon kademesinden, 2-3 M HNO_3 (Lindland, 1961; Alfredson et al., 1975; Benedict et al., 1981; Zabunoğlu and Özdemir, 2004) yıkama çözeltisi ise üst yıkama kademesinden kontaktöre beslenir. Zıt akım prensibine göre, uranyum ve plütonyum az miktarda fisyon ürünleri safsızlıkları ile beraber organik faza ekstrakte olur ve fisyon ürünlerinin çoğu sulu çözeltide kalır. Fisyon ürünleri, sulu atık/rafinat olarak ekstraksiyon kademesinin altından, uranyum ve plütonyum da ürün olarak yıkama kademesinin üst kısmından alınır. Uranyum ve plütonyumun fisyon ürünlerinden ayrılması Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



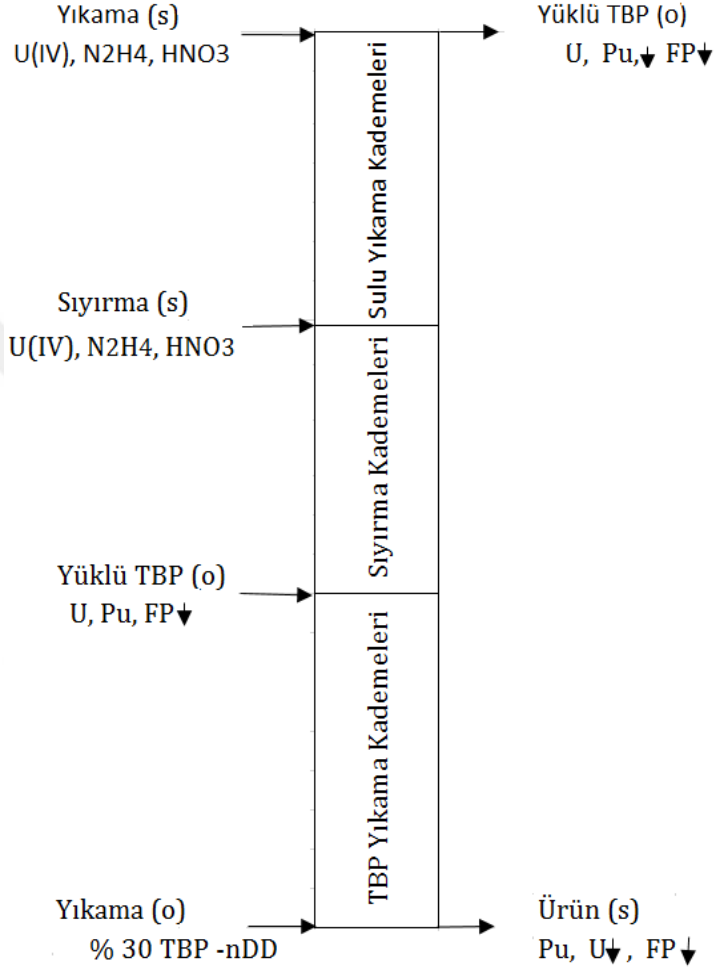
Şekil 2.7 Uranyum ve plütonyumun birlikte fisyon ürünlerinden ayrılması

Bu işlem kendi içinde bir optimizasyon gerektirmektedir, yani uranyumun organik faza fazla ekstrakte edilmesi, bir yandan uranyum için fisyon ürünlerinden temizlenmesini (DF) artırırken, diğer yandan ekstrakte edilen plütonyumun miktarını azaltacaktır. Bu kapsamda tesis bazında, organik fazın uranyum doygunluğu ~ % 60-%80 (Benedict et al., 1981) civarında tutulmaktadır.

Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılması “Partitioning”

Büyük oranda fisyon ürünlerinden arınmış organik fazdaki uranyum ve plütonyum, birbirinden ayırmak üzere ayırma kontaktörüne beslenir. Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılması işlemi; (IV) değerlikli plütonyumun indirgeyici reaktifler aracılığı ile Pu(III)'e indirgenmesi ile gerçekleştirilir. Hydrazine (N_2H_4) ile stabilize edilmiş U(IV) ve HNO_3 indirgeyici reaktif olarak günümüzde tercih edilmektedir (Schlea et al., 1963; Benedict et al., 1981) [eskiden indirgeyici ana reaktif olarak Fe(II) kullanılmakta idi (Lindland, 1961; Benedict et al., 1981)]. U(IV)'ün ekstrakte edilebilmesi, TBP yıkama çözeltisinin U(IV)'ü ekstrakte etmesine ve sulu fazda Pu(III)'ün kalmasını sağlar.

U(IV)'ün TBP ile ekstrakte edilebilme özelliği ve Pu(IV)'ü Pu(III)'e indirgeyebilme özelliği ile U(IV), N_2H_4 , HNO_3 çözeltisi, plütonyumu organik fazdan sıyırmak için, ayırma kontaktöründe besleme çözeltiye yakın olarak gönderilir. Benzer bir çözelti de organik fazda kalan plütonyumu tamamen temizlemek için, kontaktöre yukardan gönderilir. Bu sayede plütonyumun organik fazdan sulu faza geçişi sağlanır. Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılma prosesi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Uranyum ve plütonyumun birbirinden ayrılma prosesi

Uranyumun sıyırılması, saflaştırılması ve oksit formuna dönüştürülmesi

Plütonyum ve uranyumun birbirinden ayrılması işleminden sonra, uranyum yüklü organik faz, sıyırma kontaktörüne alttan beslenir. Seyreltik nitrik asit sıyırma çözeltisi ise bu kontaktöre üstten beslenerek zıt-akım prensibi ile organik fazdaki uranyumun kütle transferi, sulu faza geçer. Sıyırma çözeltisi olarak genellikle $0.01M HNO_3$ kullanılır (Lindland, 1961; Benedict et al., 1981).

Eser miktarda safsızlık içeren sulu uranyum çözeltileri ürünü konsantre edilmek üzere, buharlaştırıcılara gönderilir. Buharlaştırılan çözeltilerin nitrik asit konsantrasyonu ayarlandıktan sonra, ikinci saflaştırma kademelerine (ekstraksiyon-sıyırma) beslenir. Ekstraksiyon-sıyırma işlemi ile yüksek saflıkta uranyumun sulu çözeltileri ürünü alınır. Alınan çözelti konsantre edilmek üzere buharlaştırılır ve silika-jel yatağından geçirilerek Zr ve Nb fisyon ürünlerinden tamamen temizlenir (Alfredson et al., 1975; Benedict et al., 1981). Son uranyum ürünü konsantre edilir ve amonyum di uranat şeklinde çöktürülür, süzülür, kalsine edilerek oksit formuna getirilir.

Plütonyumun saflaştırılması ve oksit formuna dönüştürülmesi

Sulu fazdaki plütonyum çözeltileri, içerisindeki uranyum ve fisyon ürünlerinden arınmak için ekstraksiyon-sıyırma kontaktörlerine beslenir (ikinci plütonyum çevrimi). Büyük ölçüde safsızlıklarından ayrılmış plütonyum çözeltileri, saflaştırma için anyon değişim prosesinden geçirilir. Oksalatları şeklinde çöktürülür, süzülür ve kalsine edilerek PuO_2 formuna getirilir (Lindland, 1961; Benedict et al., 1981).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Dağılım Katsayılarının Deneysel Saptanması

3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

- TBP (Tribütil Fosfat) : (Merck) $(C_4H_9O)_3PO$ 1Lt=0.97 kg, $M=266.31 \text{ g. mol}^{-1}$
- Normal dodekan: (Merck) $C_{12}H_{26}$ 1Lt=0.75 kg, $M=170.34 \text{ kg. mol}^{-1}$
- $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Merck): $502.13 \text{ g. mol}^{-1}$
- HNO_3 (Merck): % 65' lik, 1Lt=1.39 kg
- Ultrapur saf su: Elix ve Mili-Q içeren Milipore model saf su cihazından elde edilmiştir (18.2 M Ω .cm, 1-5 ppb TOC)
- Perkin Elmer Optima 2000 DV model ICP-OES

ICP-OES cihaz parametreleri:

- U İçin Dalga Boyu: 385.958 nm
 - Pompa Akış Hızı: 1.5 mL.dk^{-1}
 - RF Gücü: 1000 Watt
 - Plazma Akış Hızı: 15 Lt.dk^{-1}
 - Yardımcı Gaz Akış Hızı: 0.20 Lt.dk^{-1}
 - Nebülizör Gaz Akış Hızı: 0.80 Lt.dk^{-1}
 - Ölçüm Tipi: Axial Ölçüm
 - Okuma Tekrarı: 2
 - Okuma Gecikme Süresi: 10 s
- DIONEX-ICS 5000 İyon Kromatografisi

3.1.2 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri

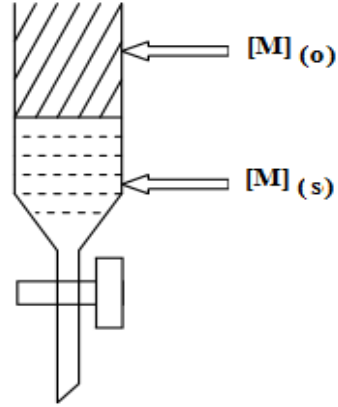
U(VI) ve nitrik asidin TBP ile ekstraksiyon çalışmaları, bilinen uranil nitrat ve nitrik asit başlangıç derişimleri üzerinden, oda sıcaklığında (25°C) kesikli “*batch*” yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

İlk etapta: 1.1M, normal dodekan ile seyreltilmiş hacimce % 30 TBP stok çözeltisi hazırlanmıştır (500 cc). Gerçekleştirilen deneylerde kullanılan başlangıç sulu faz uranyl nitrat hegzahidrat (UNH) ve nitrik asit değerleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Sulu faz derişimleri 10’ar cc’lik hacimler halinde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1 Başlangıç sulu faz UNH ve HNO₃ değerleri

DeneyNo	UNH (gram)	HNO ₃ (mol.Lt ⁻¹)	DeneyNo	UNH (gram)	HNO ₃ (mol.Lt ⁻¹)
1.	0.508	1.0	6.	1.5036	1.0
2.	0.501	2.0	7.	1.5060	2.0
3.	0.501	3.0	8.	1.5055	3.0
4.	0.501	4.0	9.	1.5052	4.0
5.	0.502	5.0	10.	1.5080	5.0

Hazırlanan sulu faz örneklerine, hacimce % 30 TBP stok çözeltisinden bir pipet yardımı ile 10’ar cc’lik hacimler eklenerek 4 dakika boyunca çalkalanmış ve (minimum 10 dakika) dinlenme süresine bırakılmıştır. Ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesinden sonra, ayırma hunisi yardımı ile fazların birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Sulu faz üzerinden, uranyum ve nitrat tayini analizleri yapılmıştır. Sulu fazdaki uranyum konsantrasyonu, ICP-OES (uygun okuma aralığına seyreltilerek), nitrat konsantrasyonları ise iyon kromatografi yöntemi ile ölçülmüştür. Şekil 3.1’de ayırma hunisi yardımı ile fazların birbirinden ayrılması gösterilmiştir.



Şekil 3.9 Organik (o) ve sulu fazın (s) ayırma hunisi yardımı ile ayrılması

3.1.3 Kullanılan analiz yöntemleri

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

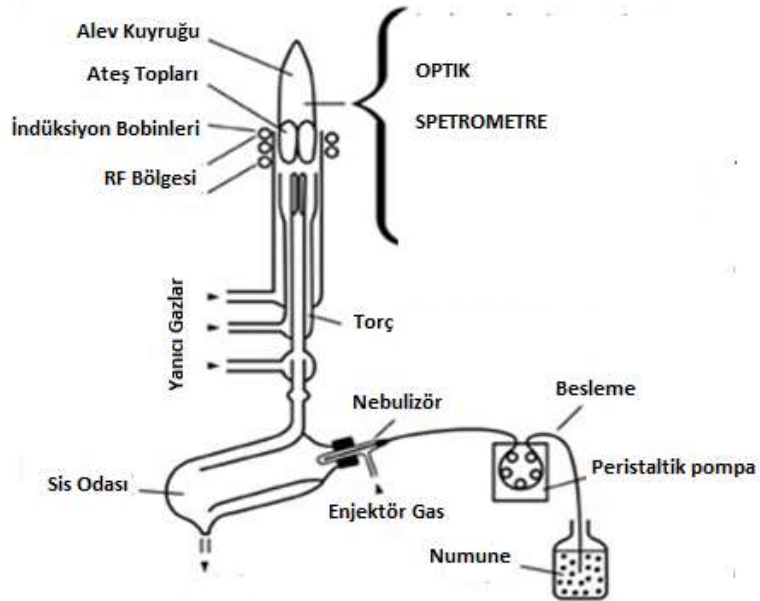
İndüktif eşleşmiş plazma “*Inductively Coupled Plasma (ICP)*” ağır elementlerin tayininde kullanılan analitik yöntemlerden birisidir. Argon gibi inert bir gaz ile oluşturulmuş yüksek enerjili plazmada, tayini istenen numunenin 10 000 K’e ulaşan sıcaklıkta uyarılmış atomlar ve iyonlar oluşturması sağlanır. Numune içerisindeki her bir element kendine özgü dalga boyunda elektromanyetik radyasyon yayımlar. Yayımlanan dalganın şiddeti, bir optik emisyon spektrometresi (OES) yardımı ile ölçülür. Ölçülen değer/değerler, numune içerisindeki istenilen elementin/ elementlerin derişimi hakkında bilgi verir.

ICP-OES’ in çalışma mekanizması:

ICP-OES iki ana kısımdan oluşmaktadır. İndüktif eşleşmiş plazma ve optik emisyon spektrometresi: ICP torç, üç kuvarz tüp içerir. Radyo frekans jeneratörü bu kuvarz tüpünü çevreler. Yüksek sıcaklıkta plazmayı oluşturmak için argon gazı kullanılır.

Sistem devreye alındığında, Radyo frekans jeneratörü tarafından oluşturulan radyo frekans sinyali bobin içerisinden geçirilerek yoğun bir elektromanyetik alan oluşturulur. Torçun içerisinden gelen argon gazı iyonizasyon sürecini başlatmak için Tesla ünitesi ile ateşlenir. Ateşleme işlemi bittikten sonra, buji görevi gören tesla ünitesi kapatılır. Argon gazı yoğun elektromanyetik alan içerisinde iyonize edilmiştir ve radyo frekans bobininin manyetik alanının içinde belirli bir döner simetrik olarak akar. Yaklaşık 10 000 K sabit yüksek sıcaklıktaki plazma, nötr argon atomları ve yüklü paracıklar arasında oluşturulan elastik olmayan bir çarpışma sonucu üretilir.

Bir peristaltik pompa sayesinde, sulu veya organik numune analitik nebulizer ile sisleştirilerek plazma alevi içine ulaştırılır. Numune hemen plazmadaki elektronlar ve yüklü iyonlar ile çarpışır ve kendi yüklü iyonlarına bölünür. Çeşitli moleküller atomlarına ayrılır, elektron kaybederler ve geri kazanmak için elementler kendi karakteristik dalga boylarında elektromayetik radyasyon yayarlar. Yayınlanan dalga boyları optik emisyon spektrometresi ile bileşenlerine göre ayrılarak ölçülür. Ölçülen değerlerden numune içerisindeki istenen elementin/elementlerin derişim miktarı tayin edilir (Dean, 1992).



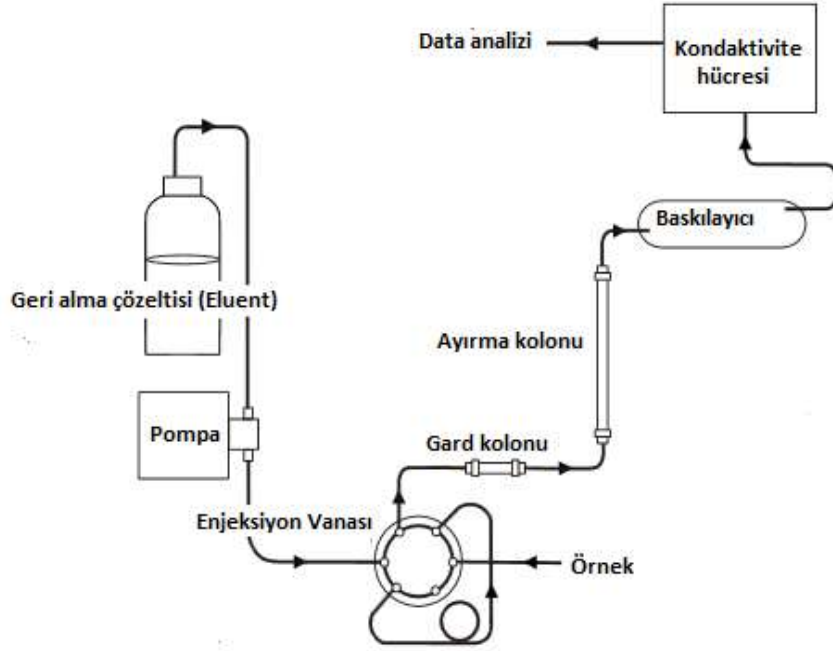
Şekil 3.2 ICP-OES çalışma mekanizması (kaynak: www.icp-oes.com)

İyon kromatografi yöntemi (IC)

İyon Kromatografi yöntemi (IC): Bir çözeltilde bulunan belirli iyonların (anyon ve katyonların) konsantrasyonlarını ölçmeye yarayan analitik bir yöntemdir. Sıvı kromatografi yönteminin bir formu olan iyon kromatografisinde iki ayrı faz bulunur; durgun ve hareketli faz. Durgun faz olarak, kolonların içinde iyon değiştirme reçineleri kullanılır. Hareketli faz ise, pompa yardımı ile reçinelere basılan geri alma “*eluent*” çözeltilisidir. Örnek içerisindeki iyonlar geçici olarak reçinelere tutulur. Örnek iyonları ile durgun ve hareketli faz arasındaki etkileşimler, örnek içerisindeki iyonlara göre farklılıklar gösterir. Bu tutunma karakteristiklerinden örnek iyonların tayini yapılır.

Tipik bir iyon kromatografi sistemi; Geri alma çözeltilisi, pompa, enjeksiyon vanası, gard kolonu, ayırma veya analitik kolon, baskılayıcı, kondaktivite hücresi ve data analizi bölümlerinden oluşur.

Pompa devresi, hareketli fazın, gard ve analitik kolonlara ulaşmasını sağlar. Gard kolonu, analitik kolonun küçük versiyonudur ve sisteme zararlı kontaminantların ön temizlenmesinde kullanılır. Ölçümü yapılması istenilen örnekler, oto-örnekleyici ile (veya manuel olarak) sisteme beslenir ve enjeksiyon vanası yardımı ile hareketli faz ile karıştırılır. Örnek iyonları içeren hareketli faz, iyon değişim matrislerinin bulunduğu reçinelerine basılır. Eğer kolon anyon kolonu ise, reçineler pozitif yüklü matrisler içerir. Örnek içerisindeki anyonlar, reçine içerisindeki pozitif yüklü matrislere geçici olarak tutunur. Sonunda, hareketli faz ile reçine arasında bir rekabet gerçekleşir. Ölçülmesi istenen iyonlar, belirli sıcaklık ve pH’da belirli iyon değiştirme eğilimleri oluşu sebebi ile kromatografi sırasında birbirinden ayrılırlar ve geri alma çözeltilisi ile iyonların tekrar hareketli faza aktarılması sağlanır. İyon yüklü hareketli faz, baskılayıcıya “*suppressor*” beslenir. Baskılayıcı, hareketli fazın arka plan iletkenliğini düşürür. Son olarak, iyonlar kondaktivite hücrelerinden geçerken, bilgisayar-yazılım yardımı ile görülebilen belirli pikler oluşturur, bu piklerin altında kala alanlar, kalibrasyon standartlar ile karşılaştırılır. Gözlemlenen pikler, iyon konsantrasyonları ile doğru orantılıdır (Peter, 2000).

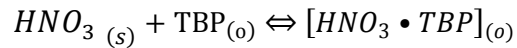
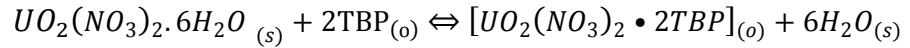


Şekil 3.3 IC çalışma mekanizması (kaynak: <https://tue.iitm.ac.in/>)

3.2 Dağılım Katsayılarının Matematiksel Hesaplanması

3.2.1 S.M. Goldberg, M. Benedict, H.W. Levi denklemleri

Uranil nitrat ve nitrik asidin, sulu çözeltisi ve hacimce % 30 hidrokarbonla seyreltilmiş TBP (organik faz) arasındaki denge reaksiyonları;



(s) ve (o) sırası ile sulu faz ve organik fazı göstermektedir. Denge denklemlerine göre aktivite katsayıları hesaba katıldığında uranyum ve nitrik asidin denge sabiti (uranil nitrat ve nitrik asidin ekstraksiyonu birbirinden bağımsız varsayımı ile);

Uranil nitrat için;

$$K_U = \frac{[\lambda_U(y_H, y_U)] y_U [a_{H_2O}(x_H, x_U)]^6}{[a_U(x_H, x_U)][\lambda_{TBP}(y_H, y_U)]^2 (y_{TBP})^2} \quad (7)$$

Nitrik asit için;

$$K_H = \frac{[\lambda_H(y_H, y_U)] y_H}{[a_H(x_H, x_U)][\lambda_{TBP}(y_H, y_U)] y_{TBP}} \quad (8)$$

Şeklindedir. Bu denklemlere göre:

- U: Uranil nitrat (UN) veya uranil nitrat hexahidrat (UNH)
H: Nitrik asit (HNO₃)
H₂O: Su
TBP: Kompleks yapmamış TBP
x: İlgili iyonun sulu fazdaki molalitesi (mol.kg⁻¹ H₂O)
y: İlgili iyonun organik fazdaki molalitesi (mol.kg⁻¹ TBP)
a_{H₂O}: Sulu fazdaki H₂O'nun aktivitesi
a_H: Sulu fazdaki nitrik asidin aktivitesi
a_U: Sulu fazdaki uranyumun aktivitesi
λ_H: Organik fazdaki nitrik asidin aktivite katsayısı
λ_U: Organik fazdaki uranyumun aktivite katsayısı
λ_{TBP}: Organik fazdaki kompleks yapmamış TBP'nin aktivite katsayısını göstermektedir.

TBP'nin moleküler ağırlığı 266.317 alındığında; y_{TBP}: kompleks yapmamış TBP molalitesi ile organik fazdaki nitrik asit ve uranyumun molal konsantrasyonu arasındaki ilişki Eşitlik (9) ve (10)' da gösterilmiştir.

$$y_{TBP} = \frac{1000}{266.317} - y_H - 2 y_U \quad (9)$$

$$= 3.75493 - y_H - 2 y_U \quad (10)$$

Eşitlik (7) ve (8), organik fazdaki aktivite katsayıları oranı cinsinden yazıldığında;

Uranil nitrat için:

$$L_U = \frac{K_U [\lambda_{TBP}(y_H, y_U)]^2}{[\lambda_U(y_H, y_U)]} = \frac{y_U [a_{H_2O}(x_H, x_U)]^6}{[a_U(x_H, x_U)](3.75493 - y_H - 2y_U)^2} \quad (11)$$

Nitrik asit için:

$$L_H = \frac{K_H [\lambda_{TBP}(y_H, y_U)]}{[\lambda_H(y_H, y_U)]} = \frac{y_H}{[a_H(x_H, x_U)](3.75493 - y_H - 2y_U)} \quad (12)$$

elde edilir.

Eşitlik (11) ve (12); sulu faz ile ilgili terimler bir tarafa, organik faz ile ilgili terimler ise diğer tarafta kalacak şekilde tekrar düzenlendiğinde:

$$\frac{a_U(x_H, x_U)}{[a_{H_2O}(x_H, x_U)]^6} = \frac{y_U}{[L_U(y_H, y_U)](3.75493 - y_H - 2y_U)^2} \quad (13)$$

$$a_H(x_H, x_U) = \frac{y_H}{[L_H(y_H, y_U)](3.75493 - y_H - 2y_U)} \quad (14)$$

a_U, a_H ve a_{H_2O} 'nun, sulu fazdaki nitrik asit ve sulu uranil nitrat molalitesine bağlı; L_H ve L_U 'nun, organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molalitesine bağlı eşitlikleri; (15), (16), (17), (18), (19)'da gösterilmiştir (Goldberg et al., 1972).

Çizelge 3.2 Sulu faz aktivite denklemleri için katsayılar 1 (Goldberg et al., 1972)
$$S = 1.1696 (\text{kg.mole}^{-1})^{0.5}$$

Katsayılar	Birimler	Alt simge 2	Alt simge 3
A	$(\text{kg.mol}^{-1})^{0.5}$	+1.118816	+1.395422
10^2B	(kg.mol^{-1})	+11.82976	+9.236731
10^3C	$(\text{kg.mol}^{-1})^2$	-6.985887	-6.755264
10^4D	$(\text{kg.mol}^{-1})^3$	+1.288488	+1.284050

Çizelge 3.3 Sulu faz aktivite denklemleri için katsayılar 2 (Goldberg et al., 1972)

Katsayılar	Birimler	
R	(kg.mol^{-1})	1.01085
R_H	$(\text{kg.mol}^{-1})^2$	-0.143084
R_U	$(\text{kg.mol}^{-1})^2$	-0.323067
R_{HU}	$(\text{kg.mol}^{-1})^3$	0.0365150
R_{HH}	$(\text{kg.mol}^{-1})^3$	0.00301169
R_{HHU}	$(\text{kg.mol}^{-1})^4$	0.000215242

Nitrik asidin, sulu fazdaki nitrik asit molalitesine ve sulu fazdaki uranil nitrat molalitesine bağılı aktivitesi,

$$a_H(x_H, x_U) = x_H(x_H + 2x_U) \exp(2(n_1) + x_U(n_2)) \quad (15.1)$$

$$n_1 = -\frac{S(x_H + 2x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2(x_H + 2x_U)^{\frac{1}{2}}} + 2B_2x_H + \frac{3}{2}C_2x_H^2 + \frac{4}{3}D_2x_H^3 \quad (15.2)$$

$$n_2 = R + R_Hx_H + \frac{R_U}{2}x_U + \frac{R_{HU}}{2}x_Hx_U + R_{HH}x_H^2 + \frac{R_{HHU}}{2}x_H^2x_U \quad (15.3)$$

Uranil nitratın, sulu fazdaki nitrik asit molalitesine ve sulu fazdaki uranil nitrat molalitesine bağılı aktivitesi,

$$a_U(x_H, x_U) = x_U(x_H + 2x_U)^2 \exp(3(o_1) + x_H(o_2) + 3(o_3)) \quad (16.1)$$

$$o_1 = -\frac{2S(3x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_3(3x_U)^{\frac{1}{2}}} + 2B_3(3x_U) + \frac{3}{2}C_3(3x_U)^2 + \frac{4}{3}D_3(3x_U)^3 \quad (16.2)$$

$$o_2 = R + \frac{R_H}{2}x_H + R_Ux_U + \frac{R_{HU}}{2}x_Hx_U + \frac{R_{HH}}{3}x_H^2 + \frac{R_{HHU}}{3}x_H^2x_U \quad (16.3)$$

$$o_3 = -\frac{2S(x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2(x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}}} + \frac{2S(3x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2(3x_U)^{\frac{1}{2}}} \quad (16.4)$$

Suyun Aktivitesi;

$$a_{H_2O}(x_H, x_U) = \exp\left(-\frac{2x_H}{55.509}(p_1)\right) \exp\left(-\frac{3x_U}{55.509}(p_2)\right) (p_4) \exp(p_5) \quad (17.1)$$

$$p_1 = 1 - \frac{S}{A_2^3 x_H} \left(1 + A_2 x_H^{\frac{1}{2}} - 2 \ln \left(1 + A_2 x_H^{\frac{1}{2}} \right) - \frac{1}{1 + A_2 x_H^{\frac{1}{2}}} \right) + B_2 x_H + C_2 x_H^2 + D_2 x_H^3 \quad (17.2)$$

$$p_2 = 1 - \frac{2S}{A_3^3 3x_U} (p_3) + B_3 3x_U + C_3 (3x_U)^2 + D_3 (3x_U)^3 \quad (17.3)$$

$$p_3 = 1 + A_3 (3x_U)^{\frac{1}{2}} - 2 \ln \left(1 + A_3 (3x_U)^{\frac{1}{2}} \right) - \frac{1}{1 + A_3 (3x_U)^{\frac{1}{2}}} \quad (17.4)$$

$$p_4 = \left(\frac{\left(\left(1 + A_2 x_H^{\frac{1}{2}} \right) \left(1 + A_2 (3x_U)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \left(\frac{4S}{A_2^3 55.509} \right)}{1 + A_3 (x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (17.5)$$

$$p_5 = \frac{2S}{55.509} (p_6) + \frac{4S}{A_2^2 55.509} (p_7) - \frac{(x_H x_U)}{55.509} (p_8) \quad (17.6)$$

$$p_6 = -\frac{x_H (x_H)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2 (x_H)^{\frac{1}{2}}} + \frac{(x_H + 3x_U) (x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2 (x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}}} - \frac{(3x_U) (3x_U)^{\frac{1}{2}}}{1 + A_2 (3x_U)^{\frac{1}{2}}} \quad (17.7)$$

$$p_7 = -(x_H)^{\frac{1}{2}} + (x_H + 3x_U)^{\frac{1}{2}} - (3x_U)^{\frac{1}{2}} \quad (17.8)$$

$$p_8 = R + R_H x_H + R_U x_U + \frac{3}{4} R_{HU} x_H x_U + R_{HH} x_H^2 + \frac{2}{3} R_{HHU} x_H^2 x_U \quad (17.9)$$

Nitrik asidin, organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molal konsantrasyonuna bağılı aktivite katsayı oranı (organik faz hacimce % 30 TBP);

$$L_H(y_H, y_U) = 0.6634 \exp[-0.5994y_H - 0.6264(2y_U)] \quad (18)$$

Uranil nitratın, organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molal konsantrasyonuna bağlı aktivite katsayı oranı (organik faz hacimce % 30 TBP);

$$L_U(y_H, y_U) = 34.57 \exp[-1.534y_H - 0.08310(2y_U) + 0.0005334y_H(2y_U) + 0.4748(y_H)^2 - 0.06656(2y_U)^2] \quad (19)$$

Eşitlik (13) ve (14)'de; a_U , a_H ve a_{H_2O} 'nun, sulu fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molalitesine bağlı, (15), (16), (17); L_H ve L_U 'nun, organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molalitesine bağlı denklemleri, (18), (19), yerlerine yazıldığında, denge durumundaki bilinen sulu fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molal konsantrasyonlarına karşı, organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molal konsantrasyonları, kuadratik denklemler (13) ve (14)'ün Newton-Raphson yöntemi ile çözümünden hesaplanır. Denge durumundaki bilinen organik fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molalitesine karşı, sulu fazdaki nitrik asit ve uranil nitrat molalite değerleri de benzer şekilde bulunabilir. Eşitlik (13) ve (14)'ün ortak çözümünden bulunan, sulu faz ve organik faz (30 v/o TBP) arasındaki, uranil nitrat ve nitrik asit molalite değerleri, (Coddington et al., 1958)'da yayınlanan 32 farklı deneysel veri ile karşılaştırılmış ve ortalama deviasyonu 0.064 olarak bulunmuştur.

Tezin bu bölümünde; korelasyonlardan elde edilen sulu faz ve organik faz (30 v/o TBP) uranil nitrat ve nitrik asit molalitesini, uygun organik faz ve sulu faz sistemleri için özkütle (ρ_o , ρ_a) denklemleri ve molal konsantrasyonlardan molar konsantrasyonlara çevirim eşitlikleri kullanılarak, denge durumundaki sulu ve organik fazlar için uranil nitrat ve nitrik asit molar konsantrasyon izotermelerinin gösterilmesi amaçlanmaktadır. Ek olarak, hesaplanan organik ve sulu faz uranil nitrat ve nitrik asit molar konsantrasyonlarından; D_U ve D_{HNO_3} trendlerinin ve uranyumun solvent doygunluk “*solvent saturation*” eğrilerinin saptanması ve bulunan değerlerin, elde edilen deneysel ve literatür değerleri ile karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

3.2.2 Çok boyutlu Newton-Raphson yöntemi

Eşitlik (13) ve (14) genel formda,

$$f_1(x_H, x_U) = g_1(y_H, y_U) \quad (20)$$

$$f_2(x_H, x_U) = g_2(y_H, y_U) \quad (21)$$

Kuadratik formdaki denklem (20) ve (21), $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ olacak şekilde düzenlendiğinde;

$$F_1 = f_1(x_H, x_U) - g_1(y_H, y_U) = 0 \quad (22)$$

$$F_2 = f_2(x_H, x_U) - g_2(y_H, y_U) = 0 \quad (23)$$

$\mathbf{F}=(F_1, F_2)^T$ ve $\mathbf{x}=(x_1, x_2)^T$; Organik fazdaki bilinen nitrik asit uranil nitrat molal konsantrasyonları için: x_H, x_U sırası ile x_1 ve x_2 olsun; veya sulu fazdaki bilinen nitrik asit ve uranil nitrat molal konsantrasyonları için: x_1, x_2 sırası ile y_H, y_U dir.

$\mathbf{F}(\mathbf{x})$ vektör ve $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^2$ olmak üzere, $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ vektörünün her bir komponenti Taylor serisi şeklinde açıldığında;

$$F_1(x_1, x_2) = F_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) + (x_1 - x_1^{(0)}) \frac{\partial F_1}{\partial x_1} + (x_2 - x_2^{(0)}) \frac{\partial F_1}{\partial x_2} + ydt \quad (24)$$

$$F_2(x_1, x_2) = F_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) + (x_1 - x_1^{(0)}) \frac{\partial F_2}{\partial x_1} + (x_2 - x_2^{(0)}) \frac{\partial F_2}{\partial x_2} + ydt \quad (25)$$

Yani,

$$\mathbf{F}(x^{(1)}) = \mathbf{F}(x^{(0)}) + J \cdot [x^{(1)} - x^{(0)}] + ydt \quad (26)$$

Burada, “ydt” yüksek dereeden terimler

J , $x = x^{(0)}$ daki Jacobian matrisi,

$$J = J(x^{(0)}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \quad (27)$$

şeklindedir.

Özetle, $x^{(0)}$ başlangıç tahmini değer olmak üzere, yüksek dereceden terimleri ihmal ettiğimizde, aşağıdaki eşitlik gerçek köke yaklaşıma kadar çözülür. (Chen et al., 1999)

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - J^{-1}(x^{(n)})F(x^{(n)}), \quad n = 0,1,2, \dots \quad (28)$$

Varsayımlar ve Sınırlamalar

- Nitrik asit ve uranil nitratın, 30 v/o TBP ile ekstraksiyonu birbirinden bağımsızdır.
- Uranil Nitrat molalitesine göre görece çok düşük nitrik asit molal konsantrasyonlarında, veya nitrik asit molalitesine göre görece çok düşük uranil nitrat molal konsantrasyonlarında sulu faz aktive değerleri; ortak iyon etkisi “*common ion effect*” sebebi ile farklılıklar göstermektedir. Çizelge 3.4’de sulu faz aktivite değerlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.
- Fazların birbiri içerisindeki çözünürlüğü ihmal edilmiştir.
- Nitrik asidin organik faza ekstraksiyonu $[HNO_3 \cdot TBP]_{(o)}$ şeklindedir.
- Organik Fazın bozulması “*Solvent Degradation*” ihmal edilmiştir.

Çizelge 3.4 Sulu faz aktivite değerlerinin karşılaştırılması

Sulu faz molalite değerleri				
HNO ₃	3.38	2.13	0.05	0.05
UN	0.0038	0.0061	0.1010	0.3770
Sulu faz aktivite değerleri				
H ₂ O				
(Goldberg et al., 1972)	0.8635	0.9188	0.9937	0.9799
(Davis et al., 1962)	0.8634	0.9186	0.9935	0.9796
HNO ₃				
(Goldberg et al., 1972)	11.08	3.134	0.006332	0.02003
(Davis et al., 1962)	11.08	3.132	0.002071	0.003556
UN				
(Goldberg et al., 1972)	0.009006	0.003689	0.0008007	0.02214
(Davis et al., 1962)	0.000008954	0.000008912	0.000595	0.02082

3.2.3 Organik faz ve sulu faz için özkütle denklemleri

Sulu faz için özkütle denklemleri

Uranil nitrat ve nitrik asit çözeltileri için (Sakurai et al., 1987)'de öngörülen korelasyonlar kullanılmıştır. 1987'de yayımlanan çalışmada; 126 farklı set için özkütle değerleri deneysel olarak ölçülmüş, bulunan değerler korelasyon haline getirilmiştir (0-530 gU.Lt⁻¹, 0-7 mol.Lt⁻¹ HNO₃, T: 10°C-60°C).

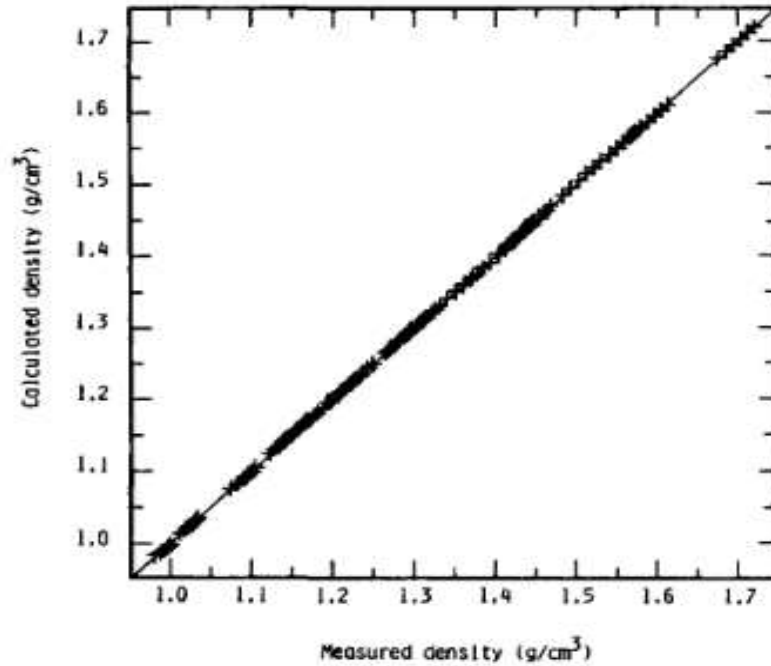
Oluşturulan korelasyon (Burger et al., 1949; Moeken, 1969) denklemleri ile karşılaştırılmıştır ve sonuçların uygunluğu gözlemlenmiştir. Ancak, Burger ve

arkadaşlarının yaptığı çalışmada; 0.6 mol.Lt⁻¹ den küçük nitrik asit konsantrasyonları denklem haline getirilmiş, Moeken ise özkütle denklemini; dokuz farklı nitrik asit ve uranil nitrat konsantrasyon değerleri kullanarak oluşturmuştur (U: 250-300 g.Lt⁻¹, HNO₃: 2.6-3.7 mol.Lt⁻¹).

Nitrik asit ve uranil nitrat çözeltileri için özkütle denklemi (Sakurai et al., 1987)

$$\begin{aligned} \rho_T = & 1.4152 * 10^{-3} * C_{U25} + 3.7154 * 10^{-2} * C_{HN25} - 1.549 * 10^{-4} * T \\ & - 7.547 * 10^{-8} * C_{U25}^2 - 4.799 * 10^{-4} * C_{HN25}^2 - 2.336 \\ & * 10^{-6} * T^2 - 1.211 * 10^{-5} * C_{U25} * C_{HN25} - 8.633 * 10^{-5} \\ & * C_{HN25} * T - 1.075 * 10^{-6} * C_{U25} * T + 1.0005 \end{aligned} \quad (29)$$

Eşitlik (29) ve 126 farklı özkütle değerleri için: ölçülen ve hesaplanan değerler grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.4 Sulu faz için ölçülen ve hesaplanan özkütle değerleri (Sakurai et al., 1987)

Ölçülen ve hesaplanan özkütle değerleri için 1.0-1.7 g.cm⁻³ aralığında standart sapma 0.00097 g.cm⁻³ (% 0.097) olarak not edilmiştir.

Moeken Eşitlikleri (Moeken, 1969),

$$\rho_{20} = 1.0185 + 0.3086 * C'_{U20} + 0.0294 * C_{HN20} \quad (30)$$

$$\rho_T = \rho_{20} / (1 + C * (T - 20)) \quad (31)$$

$$C = 3.41 * 10^{-4} + 0.56 * 10^{-4} * C_{HN20} + 1.05 * 10^{-4} * C'_{U20} \quad (32)$$

$$\rho_{25} = 1.0171 + 0.3081 * C'_{U25} + 0.0289 * C_{HN25} \quad (33)$$

Burger Eşitlikleri (Burger et al., 1949),

$$\rho_{25} = 1.0012 + 0.3177 * C'_U + 0.03096 * C_{HN} \quad (34)$$

$$\rho_T = 1.0125 * \rho_{25} + 1.000145 * T - 0.0005 * T * \rho_{25} - 0.0036 \quad (35)$$

ρ_T	:	T °C'deki özkütle (g.cm ⁻³)
ρ_{20}	:	20 °C'deki özkütle (g.cm ⁻³)
ρ_{25}	:	25 °C'deki özkütle (g.cm ⁻³)
C_{U25}	:	25 °C'deki Uranyum konsantrasyonu (g.Lt ⁻¹)
C'_{U20}	:	20 °C'deki Uranyum konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
C'_{U25}	:	25 °C'deki Uranyum konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
C'_U	:	Uranyum konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
C_{HN20}	:	20 °C'deki Nitrik asit konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
C_{HN25}	:	25 °C'deki Nitrik asit konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
C_{HN}	:	Nitrik asit konsantrasyonu (mol.Lt ⁻¹)
T	:	Sıcaklık (°C)

Organik faz için özkütle denklemi

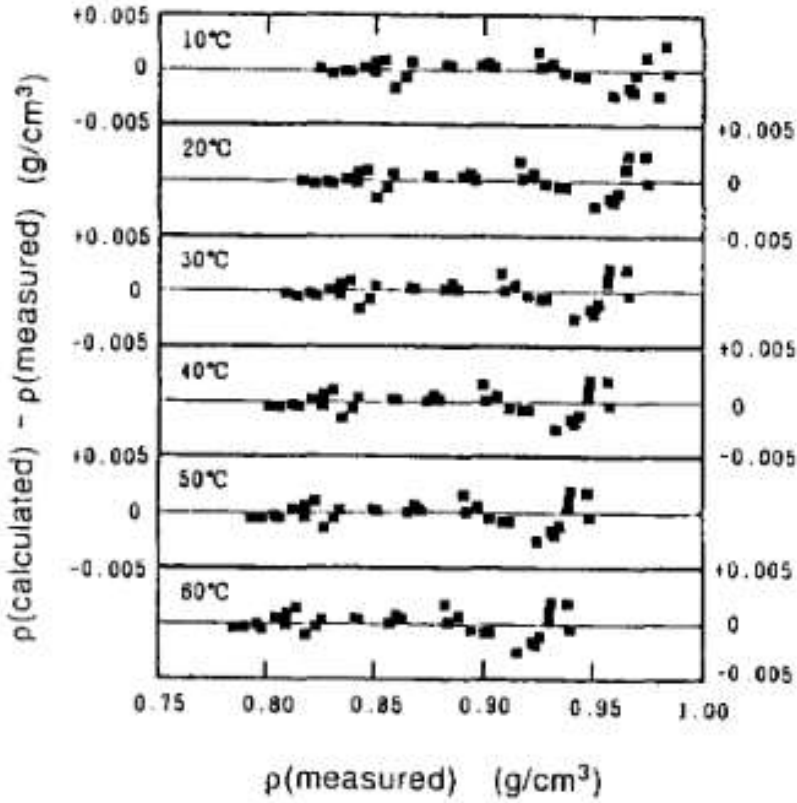
Uranil nitrat, nitrik asit ve 30 v/o TBP normal Dodekan çözeltileri için (Sakurai et al., 1992)'de öngörülen korelasyonlar kullanılmıştır. İlgili kaynaktaki deneylerde; uranil nitrat konsantrasyonu ve nitrik asit konsantrasyonu bilinen sulu çözeltiler, 30 v/o TBP-nDD organik faz ile ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon sonrası organik faz, özkütle ölçümleri için örnek olarak kullanılmıştır. Uranyum, nitrik asit ve su konsantrasyonları sırası ile Davis-Gray yöntemi, alkalimetrik titrasyon ve Karl Fisher yöntemi ile bulunmuştur. Ayrıca yapılan ölçümler için analitik hatanın % 0.3'den küçük olduğu not edilmiştir. 186 set özkütle deneysel verisi kullanılarak oluşturulan eşitlik (U: 0-120 g.Lt⁻¹, HNO₃: 0-1.2 mol.Lt⁻¹, H₂O: 0-10 g.Lt⁻¹, T: 10°C-60°C);

$$\begin{aligned} \rho_T = & 1.4392 * 10^{-3} * \overline{C_U} + 2.9474 * 10^{-2} * \overline{C_H} + 3.097 * 10^{-4} * \overline{C_W} \\ & - 8.054 * 10^{-4} * T - 7.061 * 10^{-7} * \overline{C_U}^2 - 7.17 * 10^{-7} \\ & * \overline{C_U} * T + 0.83013 \end{aligned} \quad (36)$$

Eşitlik (36) için 0.8-1.0 g.cm⁻³ özkütle aralığında standart sapma 0.00107 g.cm⁻³ (% 0.1) olarak gösterilmiştir. Eşitlik (36) (Ricardson, 1973)'un $\overline{C_W}$ nin $\overline{C_U}$ ve $\overline{C_H}$ 'a bağlı korelasyonu ile tekrar düzenlendiğinde, yani ilgili özkütle denkleminin $\overline{C_W}$ terimsiz hali;

$$\begin{aligned} \rho_T = & 1.4104 * 10^{-3} * \overline{C_U} + 2.7792 * 10^{-2} * \overline{C_H} - 8.054 * 10^{-4} * T \\ & - 6.493 * 10^{-7} * \overline{C_U}^2 - 7.17 * 10^{-7} * \overline{C_U} * T + 0.83307 \end{aligned} \quad (37)$$

Eşitlik (37) için 0.8-1.0 g.cm⁻³ özkütle aralığında standart sapma 0.00109 g.cm⁻³ (% 0.1) olarak gösterilmiştir. Eşitlik (37) için deneysel bulguların, hesaplanan değerler ile karşılaştırılması Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Organik faz için ölçülen ve hesaplanan özkütle değerleri (Sakurai et al., 1992)

Literatürdeki organik faz için farklı özkütle denklemleri:

Shuler denklemi (Shuler, 1960),

100 v/o TBP-HNO₃-H₂O sistemler için,

$$\rho_{25} = 0.9830 + 0.0195 * \overline{C}_H \quad (38)$$

Leroy denklemleri (Leroy, 1967),

30 v/o TBP-dodecane-HNO₃-H₂O sistemleri için,

$$\rho_{20} = 0.8265 + 0.028 * \overline{C}_H \quad (39)$$

$$\rho_{20} = 0.8265 + 0.034 * \overline{C}_H - 0.007 * \overline{C}_H^{3/2} \quad (40)$$

Aartsen and Korvezee denklemleri (Aartsen and Korvezee, 1964),

100 v/o TBP-U(VI)-H₂O sistemleri için,

$$\rho_{25} = 0.9781 + 0.2616 * \overline{m_{UN}} \quad (41)$$

Codding denklemleri (Codding et al., 1958),

30 v/o TBP-kerosen-U(VI)-HNO₃-H₂O sistemleri için,

$$\rho_{25} = \rho_0 + (1.655 * 10^{-3} - 3.61 * 10^{-4} * \rho_0) * \overline{C_U} + (0.063 - 0.046 * \rho_0) * \overline{C_H} \quad (42)$$

Tachimori denklemleri (Tachimori et al., 1983),

30 v/o TBP-dodecane-U(VI)-Pu(IV)-HNO₃-H₂O sistemleri için

$$\rho_{25} = 0.835 + 1.336 * 10^{-3} * \overline{C_U} + 1.422 * 10^{-3} * \overline{C_{Pu}} + 2.8 * 10^{-2} * \overline{C_H} + 2.05 * 10^{-4} \overline{C_W} \quad (43)$$

- ρ_0 : Organik fazın özkütlesi (g.cm⁻³)
 ρ_{20} : 20 °C'deki özkütle (g.cm⁻³)
 ρ_{25} : 25 °C'deki özkütle (g.cm⁻³)
 $\overline{C_U}$: Uranyum konsanrasyonu (g.Lt⁻¹)
 $\overline{C_{Pu}}$: Plütonyum konsanrasyonu (g.Lt⁻¹)
 $\overline{C_W}$: Su konsanrasyonu (g.Lt⁻¹)
 $\overline{C_H}$: Nitrik asit konsanrasyonu (mol.Lt⁻¹)
T : Sıcaklık (°C)

3.2.4 Molal-molar konsantrasyon ilişkisi

Molarite çözeltinin birim hacminde çözünenin mol miktarı (mol.Lt^{-1} çözelti). Molalite ise çözücünün birim kütlesinde çözünen mol miktarı olarak tanımlıdır (mol.kg^{-1} çözücü). Sulu ve organik faz arasındaki, molal ve molar konsantrasyon ilişkisi Eşitlik (44) ve (45)'de gösterilmiştir.

Sulu faz için molal, molar konsantrasyon çevirim eşitliği,

$$m_i = \frac{M_i}{\rho_a - \sum_{i=1}^n \frac{M_i * MW_i}{1000}} \quad (44)$$

Burada, i= Uranil nitrat (UN) veya HNO_3 olmak üzere;

m_i = i. çözünenin molalitesi ($\text{mol.kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$)

M_i = i. çözünenin molaritesi (mol.Lt^{-1})

ρ_a = sulu fazın özkütlesi (g.cm^{-3})

MW_i = i. çözünenin molekül ağırlığını göstermektedir.

Organik faz için molal, molar konsantrasyon çevirim eşitliği,

$$m_i = \frac{M_i}{\left[\rho_o - \sum_{i=1}^n \frac{M_i * MW_i}{1000} \right] * (0.35825)} \quad (45)$$

Burada, i= Uranil nitrat (UN) veya HNO_3 olmak üzere;

m_i = i. çözünenin molalitesi ($\text{mol.kg}^{-1}\text{TBP}$)

M_i = i. çözünenin molaritesi (mol.Lt^{-1})

ρ_o = organik fazın özkütlesini (g.cm^{-3}) göstermektedir.

1kg 30 v/o TBP + nDD karışımı 0.35825 kg TBP içerir.

Sulu fazdaki bilinen UN ve HNO_3 molar konsantrasyonlarına karşı, denge durumunda organik faza ekstrakte olan UN ve HNO_3 molar konsantrasyon değerlerini bulmak için; Eşitlik (29)'dan elde edilen sulu faz özkütle değeri kullanılarak, Eşitlik (44) yardımı ile; molar-molal konsantrasyon çevirimi yapılır. Sulu faz UN ve HNO_3 molalitelere karşılık gelen organik faz UN ve HNO_3 molal konsantrasyonları, kuadratik denklemler (13) ve (14)'ün ortak çözümü ile hesaplanır. Hesaplanan organik faz UN ve HNO_3 molalitelere ve tahmini organik faz özkütle değeri Eşitlik (45)'de yerine yazılır. Oluşan iki bilinmeyenli iki denklem çözümü ile organik faz UN ve HNO_3 molar konsantrasyonları hesaplanır. Hesaplanan UN ve HNO_3 molarite değerleri, organik faz için belirlenmiş özkütle denkleminde; Eşitlik (37)'de yerine yazılır. Organik faz için bulunan özkütle değeri ile tahmini özkütle değeri birbirine yaklaşıncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Sulu fazdaki bilinen UN ve HNO_3 molarite değerlerine karşı, hesaplanan organik faz UN ve HNO_3 molarite değerlerinden; UN ve HNO_3 için, dağılım katsayı (D_U , D_{HNO_3}) değerleri hesaplanır. Bilinen organik faz UN ve HNO_3 molaritelere karşılık gelen sulu faz UN ve HNO_3 molarite değerleri de benzer şekilde bulunabilir.

Varsayımlar

- 30 v/o TBP normal dodekan (nDD) kullanılarak seyreltilmiştir. (Goldberg et al., 1972)'de kullanılan seyrelticiler; Amsco 125-82, C_{12} naphthene ve parafinin, fazlar arasındaki özkütle farklılıkları ihmal edilmiştir.
- Seyrelticinin dağılım katsayısına etkisi ihmal edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Deneysel Sonuçlar

Uranil nitrat ve nitrik asidin, normal dodekan ile seyreltilmiş hacimce % 30 TBP ile ekstraksiyonu, oda sıcaklığında (25 °C) kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sulu faz üzerinden yapılmıştır. Sulu fazdaki uranyum konsantrasyonu ICP-OES ile, nitrat konsantrasyonu ise iyon kromatografi yöntemi ile ölçülmüştür. Konsantre uranyum içeren sulu faz, ICP-OES'in okuma aralığına seyreltilmiştir (seyreltme hataları ihmal edilmiştir). Deneysel için başlangıç uranyum ve nitrik asit konsantrasyonları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Toplam nitrat konsantrasyonu, ekstraksiyon sonrası ayrılan sulu faz üzerinden direkt yapılmıştır. Başlangıç değerleri bilinen ve ekstraksiyon sonrası sulu faz üzerinden ölçülen değerler kullanılarak, organik faz konsantrasyonları hesaplanmıştır (kütlenin korunumu ve ekstraksiyon sonrası hacim değişiklikleri ihmal edilmiştir). Sulu faz ve organik faz için belirlenen değerler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Belirlenen değerlerden uranyum ve nitrik asidin dağılım katsayıları hesaplanmış ve Bölüm 3.2'de hesaplanan değerler ile karşılaştırılıp hata hesapları yapılmıştır. Çizelge 4.2'de deneysel ve hesaplanan dağılım katsayı değerlerinin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Sulu ve organik faz, toplam nitrat, uranyum ve nitrik asit konsantrasyon değerleri

Deney No	Sulu Faz			Organik Faz	
	[NO ₃] ⁻ (g.Lt ⁻¹)	[U] (g.Lt ⁻¹)	[HNO ₃] (mol.Lt ⁻¹)	[U] (g.Lt ⁻¹)	[HNO ₃] (mol.Lt ⁻¹)
1.	40.47	3.910	0.62	20.128	0.38
2.	90.19	2.225	1.45	21.575	0.56
3.	154.71	1.021	2.49	22.779	0.51
4.	224.56	0.736	3.62	23.064	0.38
5.	275.66	0.633	4.44	23.167	0.56
6.	48.60	18.344	0.63	53.056	0.37
7.	93.02	10.162	1.41	61.238	0.59
8.	161.66	6.458	2.55	64.942	0.45
9.	237.58	4.592	3.78	66.808	0.22
10.	264.42	4.774	4.22	66.626	0.78

Çizelge 4.2 Deneysel ve hesaplanan dağılım katsayı değerlerinin karşılaştırılması

Deney No	D _U ^d	D _U ^h	*Bağlı Sapma	D _{HNO₃} ^d	D _{HNO₃} ^h	Bağlı Sapma
1.	5.145	3.195	-0.610	0.612	0.137	-3.467
2.	9.697	7.322	-0.324	0.386	0.184	-1.098
3.	22.311	17.274	-0.292	0.205	0.191	0.073
4.	31.337	35.584	0.119	0.105	0.165	0.364
5.	36.599	39.568	0.075	0.126	0.137	0.080
6.	2.892	2.561	-0.129	0.587	0.071	-7.268
7.	6.026	5.358	-0.125	0.418	0.094	-3.447
8.	10.056	9.769	0.029	0.176	0.103	-0.709
9.	14.549	14.789	0.016	0.058	0.099	0.414
10.	13.956	14.920	0.065	0.185	0.090	-1.056

^d ve ^h sırası ile deneysel ve hesaplanan değerleri göstermektedir.

$$*\text{Bağlı Sapma} = \frac{\text{Hesaplanan} - \text{Deneysel}}{\text{Hesaplanan}}$$

4.2 Ekstraksiyon Denge Diyagramları

Uranyumun 25°C'deki denge diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Denge eğrileri; sulu faz uranyl nitrat ve nitrik asit molaritesine karşı, organik faza ekstrakte olan uranyumun molar konsantrasyonlarındaki değişimini göstermektedir. Sulu faz nitrik asit molaritesi sabit tutulmuştur. Sabit nitrik asit konsantrasyonlarında; organik ve sulu fazdaki uranyum konsantrasyonu lineer değişmektedir. Bu durum düşük uranyum konsantrasyonlarında dağılım katsayılarının değişmediğini gösterir. Uranyum konsantrasyonu arttıkça, organik faza ekstrakte olan uranyum, belirli bir değerde doygunluğa ulaşmıştır. Uranyumun teorik olarak doygunluğu Eşitlik (46)'da gösterilmiştir.

$$[\text{TBP}_{(o)}] = C - [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(o)} - 2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{(o)} \quad (46)$$

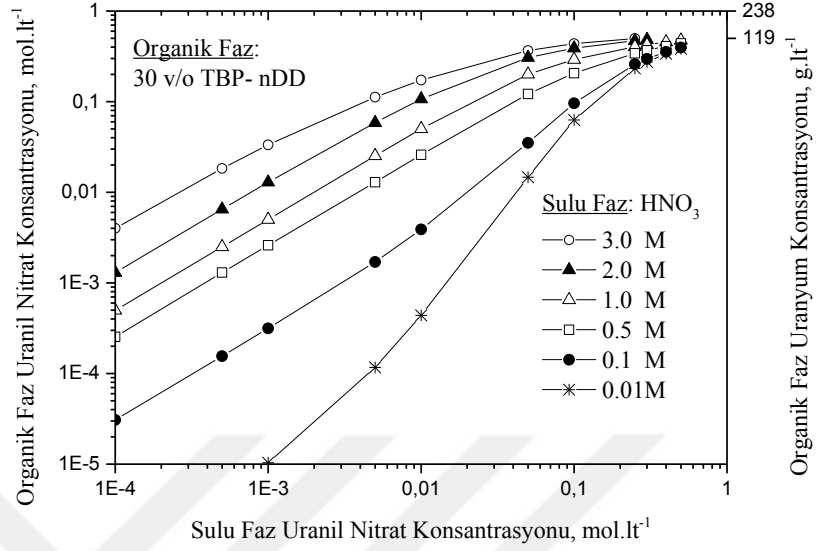
C: toplam TBP konsantrasyonu (30 v/o TBP= 1.09 M)

$\text{TBP}_{(o)}$: kompleks yapmamış TBP konsantrasyonu (mol.Lt^{-1})

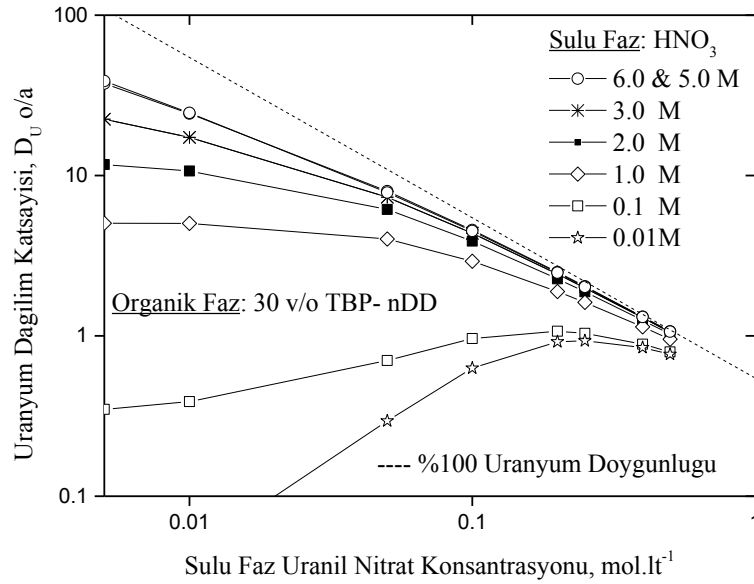
$\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$: organik faz nitrik asit konsantrasyonu (mol.Lt^{-1})

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$: organik faz uranyl nitrat konsantrasyonu olmak üzere;

% 100 TBP Uranyum doygunluğu: $0.545 \text{ mol.Lt}^{-1}$ yani 129.71 gram'dır.

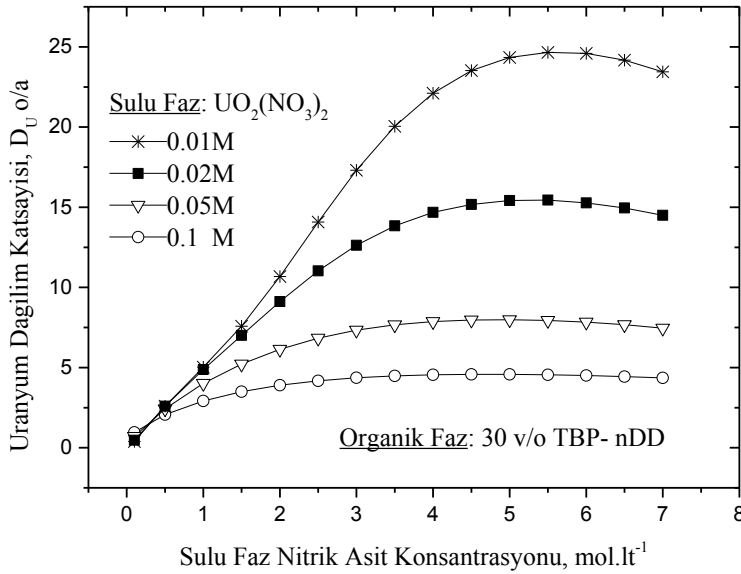


Şekil 4.1 Uranyum denge diyagramı

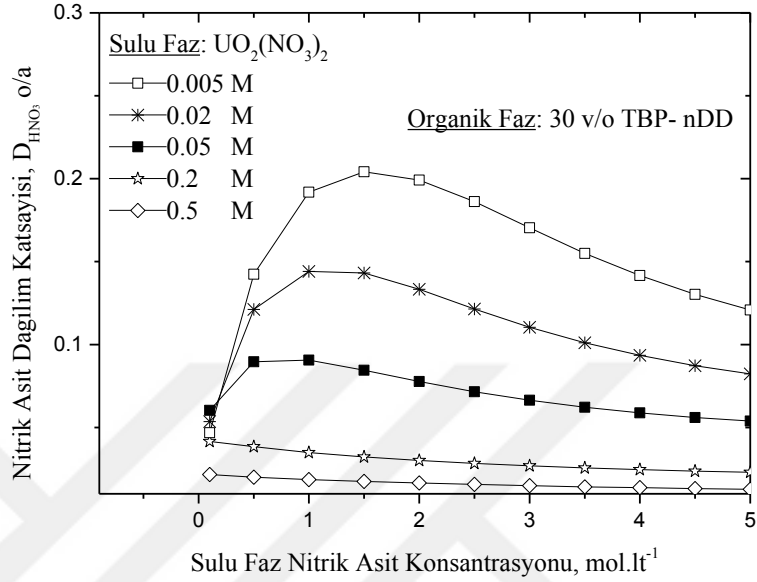
Şekil 4.2 Uranyl nitrat ve HNO₃ konsantrasyonlarının uranyum dağılım katsayısına (D_U) etkisi

Şekil 4.2’de uranyum dağılım katsayısının, sulu faz uranyum ve nitrik asit konsantrasyonlarına göre değişimi gösterilmektedir. Organik fazın yüksek uranyum doygunluğunda; nitrik asit molaritesinin değişimi uranyum ekstraksiyonunu üzerinde fazla etkili değildir. Ancak düşük uranyum konsantrasyonlarında, nitrik asidin molaritesinin artması (6M’a kadar), uranyum dağılım katsayısını önemli derecede arttırmaktadır.

Şekil 4.3’te uranyum dağılım katsayısının, sulu faz nitrik asit ve uranyum konsantrasyonu ile ilişkisi gösterilmiştir. Sulu faz uranyum konsantrasyonları (M) sabit tutulmuştur. Uranyumun dağılım katsayısı, 5M-6M nitrik asit konsantrasyonlarında maksimum değere ulaşmaktadır. 6M’dan büyük konsantrasyon değerlerinde dağılım katsayısı azalmakta; yani uranyumun ekstraksiyonu, nitrik asidin TBP ile ekstraksiyonuyla yarışmaktadır. Organik faz, %100 uranyum doygunluğuna yaklaştıkça; tüm dağılım katsayı değerleri, kompleks yapmamış TBP konsantrasyonunun azalması sebebi ile düşmektedir.



Şekil 4.3 Uranil nitrat ve HNO₃ konsantrasyonlarının uranyum dağılım katsayısına (D_U) etkisi



Şekil 4.4 Uranil nitrat ve HNO₃ konsantrasyonlarının nitrik asit dağılım katsayısına (D_{HNO₃}) Etkisi

TBP, sulu fazdaki bazı metallere ek olarak nitrik asidi de kısmen ekstrakte eder. Nitrik asidin TBP ile ekstraksiyon mekanizması; $TBP \cdot HNO_3$, $TBP \cdot 2HNO_3$, $TBP \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ şeklindedir. “ $TBP \cdot HNO_3$ ” en baskın formdur. Yüksek nitrik asit (8M-10M) ve çok seyreltik asit konsantrasyonlarında sırası ile; $TBP \cdot 2HNO_3$, $TBP \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ formların kompleks yapma olasılıkları artmaktadır (Davis, 1962). Yüksek uranyum konsantrasyonlarında, nitrik asit dağılım katsayısı değişmemektedir (yüksek uranyum doygunluğuna yakın). Düşük uranyum konsantrasyonlarında, nitrik asidin dağılım katsayısı 1M-2M arasında maksimuma ulaşmaktadır. Şekil 4.4’te uranyum ve nitrik asit konsantrasyonlarının, nitrik asit dağılım katsayısına etkisi gösterilmiştir.

4.3 D_U ve D_{HNO_3} Değerlerinin, Hesaplanan, Deneysel ve Literatür ile Karşılaştırılması

Çizelge 4.3 D_U ve D_{HNO_3} değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

<i>Dağılım Katsayı Değerlerinin Literatür ile Karşılaştırılması</i>							
Sulu Faz ^a		Dağılım Katsayısı (o/s)					
U	HNO ₃	D_U^l	D_U^h	Bağlı Sapma	$D_{HNO_3}^l$	$D_{HNO_3}^h$	Bağlı Sapma
15.9	0.02	0.403	0.46	0.123	0.025	0.0485	0.485
25	0.12	0.892	1.029	0.133	0.083	0.0582	-0.426
107.12	0.215	0.856	0.874	0.020	0.023	0.0227	-0.013
145.44	0.209	0.687	0.722	0.049	0.022	0.0182	-0.209
0.03	0.44	2.734	2.208	-0.238	0.161	0.1378	-0.168
5.2	0.31	1.692	1.604	-0.055	0.129	0.0973	-0.326
11.1	0.42	2.225	2.13	-0.045	0.119	0.0895	-0.330
32.31	0.37	1.632	1.624	-0.005	0.081	0.0511	-0.585
97.62	0.38	0.966	0.974	0.008	0.026	0.0235	-0.106
102.12	0.27	0.89	0.915	0.027	0.025	0.0233	-0.073
103.7	0.314	0.887	0.919	0.035	0.025	0.0228	-0.096
0.41	0.46	2.951	2.336	-0.263	0.152	0.14	-0.086
3.22	0.46	3.062	2.386	-0.283	0.152	0.125	-0.216
3.8	0.51	2.974	2.646	-0.124	0.157	0.1274	-0.232
5.23	0.48	3.04	2.485	-0.223	0.146	0.1168	-0.250
6.83	0.51	2.927	2.605	-0.124	0.139	0.1106	-0.257
23.33	0.51	2.173	2.095	-0.037	0.084	0.0619	-0.357
63.81	0.52	1.282	1.324	0.032	0.038	0.031	-0.226
72.85	0.52	1.271	1.223	-0.039	0.042	0.0282	-0.489
99.26	0.49	0.942	0.994	0.053	0.027	0.0228	-0.184
143.06	0.521	0.719	0.773	0.069	0.019	0.0176	-0.080
201.14	0.456	0.547	0.588	0.070	0.011	0.014	0.214
236.14	0.543	0.49	0.519	0.055	0.012	0.0124	0.032
0.02	0.83	5.459	4.172	-0.309	0.201	0.1956	-0.028
0.02	0.85	5.471	4.265	-0.283	0.202	0.1975	-0.023
3.81	0.99	6.037	4.903	-0.231	0.182	0.1549	-0.175
11.19	1.08	4.468	4.322	-0.034	0.111	0.0932	-0.191
25	1.04	2.743	2.888	0.050	0.069	0.0544	-0.268
52.91	1.07	1.677	1.789	0.063	0.047	0.032	-0.469
90.32	0.98	1.14	1.18	0.034	0.031	0.0224	-0.384
1.74	0.85	6.437	4.324	-0.489	0.176	0.175	-0.006
3.54	0.88	5.678	4.424	-0.283	0.159	0.1547	-0.028

Dağılım Katsayı Değerlerinin Literatür ile Karşılaştırılması (devam)

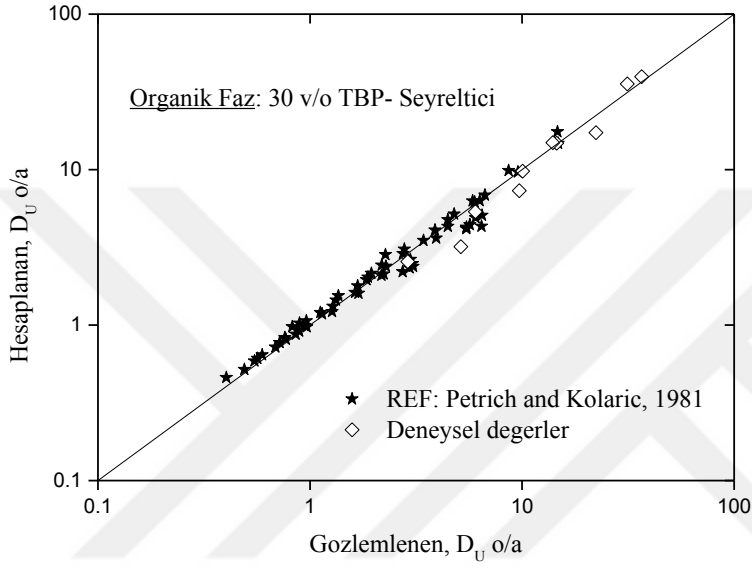
Sulu Faz ^a		Dağılım Katsayısı (o/s)					
U	HNO ₃	D _U ^l	D _U ^h	Bağlı Sapma	D _{HNO₃} ^l	D _{HNO₃} ^h	Bağlı Sapma
6.63	0.74	3.937	3.627	-0.086	0.135	0.1217	-0.109
8.5	0.9	3.882	4.089	0.051	0.14	0.1103	-0.269
137.35	0.642	0.769	0.811	0.052	0.022	0.0177	-0.243
137.35	0.826	0.761	0.83	0.083	0.021	0.0173	-0.214
198.76	0.806	0.565	0.611	0.075	0.013	0.0135	0.037
3.79	1.03	6.478	5.085	-0.274	0.175	0.156	-0.122
192.34	1.247	0.595	0.644	0.076	0.016	0.0131	-0.221
11.4	2.02	6.316	6.311	-0.001	0.099	0.0794	-0.247
26.9	1.92	3.431	3.507	0.022	0.054	0.0448	-0.205
43.91	1.91	2.278	2.394	0.048	0.042	0.032	-0.313
74.74	2.01	1.36	1.547	0.121	0.031	0.0222	-0.396
10.5	2.16	6.686	6.866	0.026	0.088	0.0821	-0.072
44.41	2.15	2.178	2.43	0.104	0.042	0.0308	-0.364
82.11	2.28	1.326	1.448	0.084	0.026	0.0203	-0.281
7.15	2.74	9.566	9.648	0.009	0.099	0.0937	-0.057
59.01	2.46	1.847	1.957	0.056	0.035	0.0246	-0.423
101.52	2.465	1.118	1.205	0.072	0.025	0.0173	-0.445
3.31	2.95	14.804	14.75	-0.003	0.136	0.1291	-0.053
14.9	2.95	5.973	6.188	0.035	0.078	0.0576	-0.354
3.5	4.4	14.686	17.55	0.163	0.114	0.1037	-0.099
8.5	3.86	8.635	9.871	0.125	0.093	0.0717	-0.297
22.3	3.92	4.469	4.772	0.063	0.047	0.0402	-0.169
15.9	4.03	5.849	6.287	0.070	0.06	0.0491	-0.222
59.21	3.92	1.875	2.036	0.079	0.028	0.0214	-0.308
130.45	4.1	0.825	0.977	0.156	0.019	0.0128	-0.484
20.55	4.93	4.783	5.181	0.077	0.045	0.0395	-0.139
37.71	4.97	2.785	3.08	0.096	0.034	0.0269	-0.264
41.11	4.52	2.27	2.842	0.201	0.033	0.026	-0.269
56.01	5.115	1.946	2.155	0.097	0.028	0.0206	-0.359
119.12	5.336	0.961	1.065	0.098	0.02	0.0124	-0.613

^a Sulu faz uranyum ve HNO₃ konsantrasyonu sırası ile; (g .Lt⁻¹) ve (mol.Lt⁻¹) olarak gösterilmiştir. (Ekstraksiyon sıcaklığı 25°C)

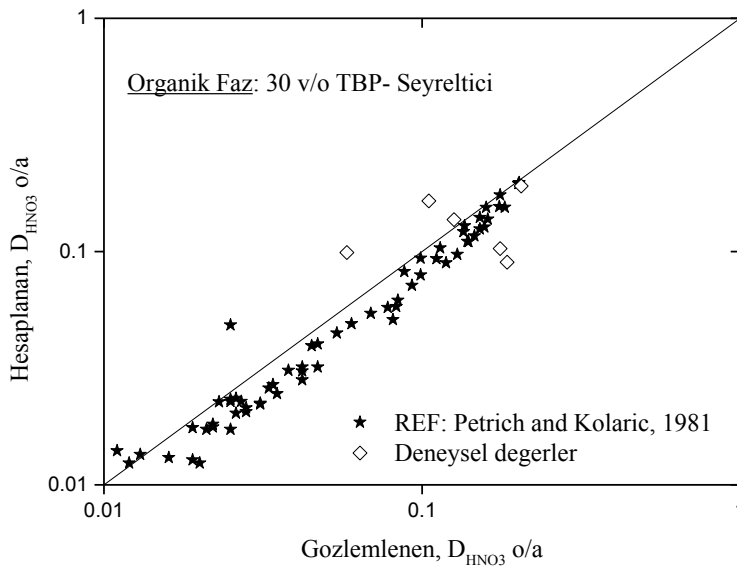
^l İlgili referanstan alınan D_U ve D_{HNO₃} için literatür değerlerini göstermektedir (Petrich and Kolaric, 1981)

^h Korelasyonlar kullanılarak hesaplanan değerleri göstermektedir.

Hesaplanan değerler 62 deneysel veri ile karşılaştırılmıştır, Uranyum ve nitrik asidin dağılım katsayısı için mutlak ortalama bağıl hata 0.170 olarak bulunmuştur. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’da sırası ile; D_U ve D_{HNO} değerlerinin hesaplanan, deneysel ve literatür değerleri ile karşılaştırılması gsterilmektedir.



Şekil 4.5 Hesaplanan D_U değerlerinin, deneysel ve literatür ile karşılaştırılması



Şekil 4.6 Hesaplanan D_{HNO_3} değerlerinin, deneysel ve literatür ile karşılaştırılması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uranyumun, tributil fosfat (TBP) ile solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılarak asidik sulu çözeltiden kazanılması incelenmiştir. Tezin birinci bölümünde, farklı konsantrasyonlardaki uranyl nitrat ve nitrik asit çözeltileri hazırlanıp, TBP ile oda sıcaklığında (25°C) ekstrakte edilmiş, ekstraksiyon sonrası ICP-OES ile uranyum, iyon kromatografi yöntemi ile nitrat tayini, sulu faz üzerinden yapılmıştır. Kesikli yöntem ile elde edilen uranyl nitrat ve nitrik asidin sulu ve organik faz arasındaki denge dağılımları belirlenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, UNH ve nitrik asidin, sulu ve organik faz arasındaki denge dağılımı, uygun aktivite katsayı değerleri hesaba katılarak, denge denklemi üzerinden hesaplanmıştır. (Goldberg et al., 1972)'de gösterilen sulu faz için; uranyum, nitrik asit, ve suyun aktivite korelasyonları, organik faz için; uranyum ve nitrik asidin aktivite korelasyonları ile sulu ve organik faz arasındaki denge dağılımının molal ($\text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O/TBP}$) konsantrasyonlarını hesaplanmıştır. (Sakurai et al., 1987)'de ve (Sakurai et al., 1992)'de yayımlanan özkütle fonksiyonları kullanılarak, hesaplanan molal konsantrasyonlar, sulu ve organik faz için uygun çevirim eşitlikleri yardımı ile molar (mol.Lt^{-1} çözelti) konsantrasyonlara çevrilmiş ve denge diyagramları oluşturulmuştur.

Uranyum-nitrik asit ve TBP'li sistemler için, uranyum dağılım katsayı değerleri, nitrik asit konsantrasyonları arttıkça artmakta (yani nitrik asit tuzlama etkisi göstermektedir) ve 5M-6M nitrik asit değerleri arasında maksimum değere ulaşmaktadır. 6M nitrik asit konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlarında; nitrik asidin TBP ile ekstraksiyonu, uranyumun ekstraksiyonu ile yarışmakta ve uranyum dağılım katsayısını düşürmektedir. Nitrik asidin TBP ile ekstraksiyonu, $[\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3]$ olmak üzere; nitrik asidin dağılım katsayısı ise, 1M-2M nitrik asit değerleri arasında maksimuma ulaşmaktadır.

Hesaplanabilen konsantrasyon değerleri, 62 farklı uranyum ve nitrik asit konsantrasyonlardan elde edilen literatür sonuçları ile karşılaştırılmış, uranyum dağılım katsayısı için mutlak ortalama bağlı hata 0.103, nitrik asidin dağılım katsayısı için ise 0.236 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak hesaplanan uranyum dağılım katsayı değerleri, hesaplanan değerler ile karşılaştırılmış ve hata 0.178 olarak belirlenmiştir.

KNY'nin yeniden işlenmesinde, uranyl nitrat ve plütonyum nitratın, nitrik asit içeren sulu fazdan % 30 TBP ile çok kademeli solvent ekstraksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok kademeli solvent ekstraksiyon yönteminin ilk basamağı, KNY'nin kütlece büyük miktarını oluşturan uranyum ve nitrik asidin her bir kademede dağılım davranışının belirlenmesidir. Bu tez kapsamında, uranyl nitrat ve nitrik asidin geniş konsantrasyon aralıklarında dağılımı incelenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Argonne National Laborator, 1971, Chemical Separation Processes for Uranium and Plutonium.

Aartsen, J. J. V and Korvezee, A. E., 1964. Trans. Faraday Soc.. 60. 510.

Alfredson, P.G., Charlton, B.G., Ryan, R.K. and Vilkaitis, V.K., 1975, Development of process for pilot plant production of Purified Uranyl Nitrate Solutions. Australian Atomic Energy Commission. AAEC/E344.

Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H.W., 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008 p.

Burger, L. L., et al. 1949, HW-112726.

Croff, A.G., Wymer, R.G., Tavlarides, L.L., Flack, J.H. and Larson, H.G., 2008, Background, Status, and Issues Related to the Regulation of Advanced Spent Nuclear Fuel Recycle Facilities. NURE-1909, 219 p.

Chang, Y.I., 2009, Integral Fast Reactor and Associated Fuel Cycle System. Part 3. Status of Pyroprocess Development. Argonne National Laboratory. Presentation: IAEA/ICTP School on Physics and Technology of Reactor Systems, Italy.

Chen, K., Giblin, P. and Irving, A., 1999, Mathematical Explorations with Matlab. Cambridge. United Kingdom.

Choppin, G., Liljenzin, J.O. and Rydberg, J., 1996, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2nd edition; Reed: Great Britain, 720 p.

Codding, J. W., Haas, W. O., Heumann, F. K., 1958, Ind. Eng. Chem. 50. 145.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Codding, J. W., Haas, W. O. and Heumann, F. K.,** 1951. Equilibrium Data for PUREX systems. USAEC Report KAPL-602, KAPL-826. NY.
- Davis, W. Jr.,** 1962, Thermodynamics of extraction of nitric acid by tri-n-Butyl phosphate-hydrocarbon diluent solutions. I. Distribution studies with TBP in Amsco 125-82 at intermediate and low acidities, Nucl. Sci. Eng., 14,159.
- Dean, J. R.,** 1992, Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd., England, 206 p.
- Goldberg, S. M., Benedict, M. and Levi, H. M.,** 1972, Distribution of Uranyl Nitrate and Nitric Acid Between Aqueous Solutions and 30 Volume Percent Tributyl Phosphate in Hydrocarbon Diluent. Nuclear Science and Engineering. 47. 169-186.
- Kazimi, M., Moniz, E.J. and Forsberg, C.W.,** 2011, The Future of The Nuclear Fuel Cycle. MIT Interdisciplinary Study, 258 p.
- Kenneth D.K.,** 2009, Nuclear Engineering Handbook, 367 p.
- Kislik, V.S.,** 2012, Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches, 1st edition. Israel, 572p.
- Koch, G., Baumgarter, F., Goldacker, H., Ochensfeld, W. and Schmieder, H.,** 1977, A Solvent Extraction Flowsheet for a Large-scale LWR Fuel Reprocessing Plant. Karlsruhe, KfK 2557.
- Lamarsh, J.R and Baratta, A.J.,** 2001, Introduction to Nuclear Engineering, 3rd edition, 783 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Leroy, P., 1967, CEA-R 3207.

Lindland, K.P., 1961, Introduction to Aqueous Reprocessing of Uranium.
Institutt for Atomenergi, Norway.

Madic, C., 1988, From the Reactor to Waste Disposal: The Back-End of the
Nuclear Fuel Cycle. CEA-CONF-9476.

Mailen, J.C. and Tallent, O.K., 1984, Solvent Degradation and Cleanup: A
Survey and Recent ORNL Studies, Oak Ridge National Laboratory,
Tennessee, 37831, U.S.A.

Marcus, Y., 1982, Solvent Extraction by Selective Ion Solvation. Pure and
Appl.Chem. Vol.54, No.12, 2327-2334 pp.

McPheeters, C. C. and Pierce R. D., 1992, Nuclear Waste from Pyrochemical
Processing of LWR Spent Fuel for Actinide Recycle. ANLIFR-165,
Argonne National Laboratory.

Moeken, H. H., 1969, Ph.: Anal. Chim. Acta., 44-225.

Moyer, B.A., 2010, Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances.
Volume 19.

Nash, K.L. and Lumetta G.J., 2011, Advanced separation techniques for
nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment. Woodhead
Publishing Series in Energy: Number 2, 492 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Navratil, S.D., Schultz, W.W., and Talbot, A.E., 1984, Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol.1: Synthesis, Properties, Reactions and Analysis, CRC Press, Inc., Florida.

Organisation for Economic Co-operation and Development Nuclear Energy Agency, 2012, Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet.

Organisation for Economic Co-operation and Development Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency, Uranium 2014: Resources, Production and Demand ("Red Book").

Oak Ridge National Laboratory-1481, 1952, Chemistry-Separation Processes for Plutonium and Uranium. PUREX process laboratory development progress report.

Özdemir, L., Acar, B. B. and Zabunoğlu, O.H., 2011, Determination of fissile fraction in MOX (mixed U+Pu) fuels for different burnup values. Ann. Nucl. Energy 38, 540-546.

Peter, E. and Jackson., E., 2000, Ion Chromatography in Environmental analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry.

Petrich, G. and Kolarik, G., 1981, The 1981 Purex Distribution Data Index. Institut für Heiße Chemie. KfK-3080.

Philips, C., Milliken, A. and Thorp Group, 2000, Reprocessing as a Waste Management and Fuel Recycling Option. WM'00 Conference, Sellafield.

Richardson, G. L., 1973, HEDL-TME. 73- 51.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sakurai, S., Miyauchi, M. and Tachimori, S.,** 1987, Density Equations of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Gd}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ Solutions. Journal of Nuclear Science And Technology. 24[5]. pp. 415-419.
- Sakurai, S., Abe, H. and Tachimori, S.,** 1992, Density Equation of 30 v/o Tri-n-Butly Phosphate. n-Dodecane Solution Loaded with Uranyl Nitrate. Nitric Acid and Water.
- Schlea, C.S., Caverly, M.R., Henry, H.E. and Jenkins, W.J.,** 1963, Uranium (IV) nitrate as a reducing agent for Plutonium (IV) in the PUREX process. TID-4500, 21st Ed. DP-808.
- Shuler, W. E.,** 1960, DP-153.
- Steunenberg, R. K., Pierce, R. D. and Burris, L.,** 1969, Pyrometallurgical and pyrochemical fuel processing methods. Pp. 461-504 in Progress in Nuclear Energy Series III, Process Chemistry. Elmsford, N.Y.: Pergamon Press.
- Tachimori, S., Ami, N. and Miyosiii, Y.,** 1983, JAERI-M 83-047.
- Taylor, R.,** 2015, Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Woodhead Publishing Series in Energy.
- Warf, J.F.,** 1949, J.Am.Chem.Soc., 71, 3257
- Zabunoğlu, O.H. and Özdemir, L.,** 2004. Purex co-processing of spent LWR fuels: flow sheet. Ann. Nucl. Energy 32, 151-162.

ÖZGEÇMİŞ

Emre CAĞLAK

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara, 01.06.1987

Eğitim Durumu

Lisans: Nükleer Enerji Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi,
Hacettepe Üniversitesi (2011)

Yüksek Lisans: Nükleer Bilimler Enstitüsü, Ege Üniversitesi (2016)

Mesleki Durumu

EKLER

Matlab kodu:

```
clc
clear all

format short

A_2=1.118816;
B_2=0.1182976;
C_2=-0.006985887;
D_2=0.0001288488;

A_3=1.395422;
B_3=0.09236731;
C_3=-0.006755264;
D_3=0.0001284050;

S=1.1696;

R=1.01085;
R_H=-0.143084;
R_U=-0.323067;
R_HU=0.0365150;
R_HH=0.00301169;
R_HHU=0.000215242;

T=25;%oC
M_U=xx%mol.Lt-1
M_H=xx %mol.Lt-1
MW_H=63.01284;
MW_U=238.02891;
C_U25=M_U*MW_U;
C_HN25=M_H;

pa=1.4152*(10^(-3))*C_U25+3.7154*(10^(-2))*C_HN25-1.549*(10^(-4))*T-7.547*(10^(-8))*C_U25^2-4.799*(10^(-4))*C_HN25^2-2.336*(10^(-6))*T^2-1.211*(10^(-5))*C_U25*C_HN25-8.633*(10^(-5))*C_HN25*T-1.075*(10^(-6))*C_U25*T+1.0005;

x_U=M_U/(pa-(M_U*MW_U+M_H*MW_H)/1000)%mol.kg-1H2O

x_H=M_H/(pa-(M_U*MW_U+M_H*MW_H)/1000)%mol.kg-1H2O

a_H=x_H*(x_H+2*x_U)*exp(2*(-(S*(x_H+3*x_U)^(1/2))/(1+A_2*(x_H+3*x_U)^(1/2))+2*B_2*x_H+3/2*C_2*x_H^2+4/3*D_2*x_H^3)+x_U*(R+R_H*x_H+R_U/2*x_U+R_HU/2*x_H*x_U+R_HH*x_H^2+R_HHU/2*x_H^2*x_U));
```

```

a_U=x_U*(x_H+2*x_U)^2*exp(3*(-
(2*S*(3*x_U)^(1/2))/(1+A_3*(3*x_U)^(1/2))+2*B_3*(3*x_U)+3/2*C_3*(3
*x_U)^2+4/3*D_3*(3*x_U)^3)+x_H*(R+R_H/2*x_H+R_U*x_U+R_HU/2*x_H*x_U
+R_HH/3*x_H^2+R_HHU/3*x_H^2*x_U)+3*(-
(2*S*(x_H+3*x_U)^(1/2))/(1+A_2*(x_H+3*x_U)^(1/2)))+(2*S*(3*x_U)^(1/
2))/(1+A_2*(3*x_U)^(1/2)))));

```

```

a_H20=exp(-(2*x_H)/55.509*(1-S/(A_2^3*x_H)*(1+A_2*x_H^(1/2))-
2*log(1+A_2*x_H^(1/2))-
1/(1+A_2*x_H^(1/2)))+B_2*x_H+C_2*x_H^2+D_2*x_H^3))*exp(-
(3*x_U)/55.509*(1-(2*S)/(A_3^3*3*x_U)*(1+A_3*(3*x_U)^(1/2))-
2*log(1+A_3*(3*x_U)^(1/2))-
1/(1+A_3*(3*x_U)^(1/2)))+B_3*3*x_U+C_3*(3*x_U)^2+D_3*(3*x_U)^3))*
(((1+A_2*x_H^(1/2))*(1+A_2*(3*x_U)^(1/2)))/(1+A_2*(x_H+3*x_U)^(1/2
)))^(((4*S)/((A_2^3)*55.509))))*exp((2*S)/55.509*(-
(x_H*(x_H)^(1/2))/(1+A_2*(x_H)^(1/2))+((x_H+3*x_U)*(x_H+3*x_U)^(1/
2))/(1+A_2*(x_H+3*x_U)^(1/2))-
((3*x_U)*(3*x_U)^(1/2))/(1+A_2*(3*x_U)^(1/2)))+(4*S)/(A_2^2*55.509
))*(-(x_H)^(1/2)+(x_H+3*x_U)^(1/2)-(3*x_U)^(1/2))-
((x_H*x_U)/55.509*(R+R_H*x_H+R_U*x_U+3/4*R_HU*x_H*x_U+R_HH*x_H^2+
2/3*R_HHU*x_H^2*x_U)));

```

```

syms y_H y_U

```

```

L_H=0.6634*exp(-0.5994*y_H-0.6264*2*y_U);
L_U=34.57*exp(-1.534*y_H-
0.0831*2*y_U+0.0005334*y_H*2*y_U+0.4748*(y_H^2)-
0.06656*(2*y_U)^2);

```

```

tol = 1e-4;
maximum_iter = 1e+5;
iter = 0;
error = 1;

```

```

f1=a_H*L_H*(3.75493-y_H-2*y_U)-y_H;
f2=a_U*L_U*(3.75493-y_H-2*y_U)^2-y_U*a_H20^6;
F=[f1;f2];

```

```

jaco = jacobian([f1,f2],[y_H,y_U]);

```

```

num=[xx;xx]; %initial guess
sonuc = [0;0];

```

```

while (error>tol && iter<maximum_iter)
y_H=num(1);
y_U=num(2);

```

```

njaco= eval(jaco);

```

```

sonuc = num - njaco\eval(F);

```

```

error = norm(sonuc-num)/norm(num);

num = sonuc;
iter = iter+1;
end

for pol=0.8:1E-3:1
A=[(1/(y_U*0.35825))+MW_U/1000,MW_H/1000;MW_U/1000,(1/(y_H*0.35825)
)+MW_H/1000];
B=[pol;pol];
C=inv(A)*B;
Co_U=C(1)*MW_U;
Co_H=C(2);

po=1.4104*(10^(-3))*Co_U+2.7792*(10^(-2))*Co_H-8.054*(10^(-4))*T-
6.493*(10^(-7))*Co_U^2-7.17*(10^(-7))*Co_U*T+0.83307;

if (po-pol)<1E-3
My_U=C(1);%mol.Lt-1
My_H=C(2);%mol.Lt-1
break;
end
end

DU=My_U/M_U
DH=My_H/M_H

```