

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFORİK ASİTLERDEN URANYUM KAZANMA OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI**

İC. Y. 100550
DOKÜMAN İZLENİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Şeref Girgin

505960153011

100550

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Mayıs 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 1999

100 550

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Neşet ACARKAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Suna ATAK

Prof. Dr. Ercan AÇMA

Neşet ACARKAN
Suna ATAK

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesine olanak tanıyan sayın Prof. Dr. Suna Atak'a Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanlığı nezrinde teşekkür ederim.

Çalışma konuma beni teşvik eden ve tez çalışması boyunca güvenini ve desteğini hiç eksik etmeyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Neşet Acarkan'a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca çalışma boyunca sıkça yardımlarına başvurduğumuz Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi'ne ve sayın Kim. Müh. Süheyla Acarkan'a, kimyasal analizlerde yardımını gördüğümüz Kim. Müh. sayın Murat Sevinç'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında dolaylı yoldan desteklerini daima hissettiğim sayın Öğr. Gör. Dr. Vecihi Gürkan, Yard. Doç. Dr. A. Ekrem Yüce'ye, Araş. Gör. arkadaşlarım Olgaç Kangal ve Feridun Boylu'ya ve çeşitli vesilelerle desteklerini aldığım öğrenci dostlarım Nil Burcu Yüksek, Cihat Fırat, Mustafa Tarkan, Erdem Olgun ve Helin Durmaz'a teşekkür ederim.

Beni görememekten hiç yakınmayan ve asla kahvaltısız bırakmayan anneme, beni daima uzaktan izleyen babama ve Hazalım'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

HAZİRAN 1999

Şeref Girgin

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
2. URANYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER	2
2.1. Uranyumun Oluşumu ve Uranyum Mineralleri	2
2.2. Uranyum Kaynakları ve Üretimi	3
2.2.1. Uranyum Cevherleri	5
2.2.2. Fosfat Kayaçları ve Fosforik Asit	7
2.2.3. Kömürler ve Yakıt Külleri	10
2.2.4. Deniz Suları	10
2.3. Uranyumun Kullanım Alanları	12
3. URANYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	14
3.1. Mekanik Zenginleştirme	15
3.1.1. Radyometrik Zenginleştirme	15
3.1.2. Gravimetrik Zenginleştirme	16
3.1.3. Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme	18
3.2. Kimyasal Zenginleştirme	18
3.2.1. Uranyum Cevherlerinin Liç	19
3.2.2. Liç Çözeltilerindeki Uranyumun Reçineler İle Zenginleştirilmesi	20
3.2.3. Liç Çözeltilerindeki Uranyumun Solvent Ekstraksiyon İle Zenginleştirilmesi	22
3.2.3.1. Solvent Ekstraksiyonun Teorisi	24
3.2.3.2. Sıyırma	31
3.2.4. Sıvı Membranlar	32
3.2.5. Çözeltilerden Uranyumun Çöktürülmesi	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numune	34
4.2. Numunenin Özellikleri	34
4.3. Yöntem ve Techizat	35
4.4. Solvent Ekstraksiyon Öncesi Asit Hazırlama İşlemleri	38
4.5. Yükleme Deneyleri	39
4.5.1. Asit Berraklığının Etkisi	39
4.5.2. D ₂ EHPA/TOPO Oranının Etkisi	40
4.5.3. Çözelti Sıcaklığının Etkisi	41
4.5.4. Faz oranı, Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi	43

4.6. Sıyırma Deneyleri	51
4.6.1. Sıcaklığın etkisi	51
4.6.2. Sürenin Etkisi	52
4.6.3. İndirgen Madde (Fe) Miktarının Etkisi	53
4.6.4. Asit/Organik (v/v) Faz Oranının Etkisi	54
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	56
5.1. Yükleme Deneyi Sonuçlarının İrdelenmesi	56
5.1.1. Asit Konsantrasyonu	56
5.1.2. Organik Solvent Konsantrasyonu	56
5.1.3. Asit/Organik (v/v) Faz Oranı	57
5.2. Belirlenen Optimum Yükleme Koşulları	62
5.3. Sıyırma Deneyi Sonuçlarının İrdelenmesi	64
5.3.1. Çözelti Sıcaklığı	64
5.3.2. Karıştırma Süresi	64
5.3.3. İndirgen Madde (Fe) Miktarı	64
5.3.4. Asit/Organik Faz Oranı	65
5.4. Belirlenen Optimum Sıyırma Koşulları	65
6. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Bazı Uranyum Mineralleri ve Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Değişik Tip Uranyum Yataklarının Olağan Tenörleri ve Dünya Rezervlerindeki Payları.....	5
Tablo 2.3. Türkiye Uranyum Rezervi.....	5
Tablo 2.4. Dünya Uranyum Rezervi	6
Tablo 2.5. Madenlerden 1996 Yılı Uranyum Üretimi	7
Tablo 2.6. Bazı Fosfat Yataklarının Uranyum Miktarları.....	8
Tablo 2.7. Fosforik Asitten Uranyum Kazanan Tesisler.....	8
Tablo 2.8. Türkiye Fosforik Asit Üretim Kapasitesine Göre Kazanılacak Uranyum Miktarları.....	9
Tablo 2.9. Avrupa'daki Bazı Önemli Kömür Yataklarının Uranyum Miktarları	10
Tablo 2.10. Türkiye'nin Bazı Linyit Küllerindeki Uranyum Miktarları.....	11
Tablo 3.1. Bazı Uranyum Minerallerinin ve Gang Minerallerinin Özgül Ağırlıkları ve Sertlikleri.....	17
Tablo 4.1. Fosforik Asit Numunesinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	35
Tablo 4.2. Asit Berraklığının Solvent Ekstraksiyona Etkisi	40
Tablo 4.3. D ₂ EHPA / TOPO Oranının Solvent Ekstraksiyona Etkisi	41
Tablo 4.4. Çözelti Sıcaklığının Solvent Ekstraksiyona Etkisi	42
Tablo 4.5. 1/1 Faz Oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Solvent Ekstraksiyona Etkisi.....	43
Tablo 4.6. 2/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi.....	45
Tablo 4.7. 4/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi.....	47
Tablo 4.8. 8/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi.....	49
Tablo 4.9. Çözelti Sıcaklığının Sıyırmaya Etkisi.....	51
Tablo 4.10. Karıştırma Süresinin Sıyırmaya Etkisi.....	53
Tablo 4.11. İndirgen Madde Miktarının Sıyırmaya Etkisi.....	54
Tablo 4.12. Asit/Organik (v/v) Faz Oranının Sıyırmaya Etkisi.....	55
Tablo 5.1. D ₂ EHPA'nın Uranyum Yüklenme Kapasitesi ve Faz Oranlarına Bağlı Olarak Yüklenme Oranları	61

FOSFORİK ASİTLERDEN URANYUM KAZANMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışma kapsamında; fosfatlı yapay gübre üretiminde kullanılan fosforik asitten uranyum kazanma olanakları araştırılmıştır.

Fosforik asit çözeltisinde bulunan uranyumun kazanılması, yükleme ve sıyırma kademelerinden ibaret olan solvent ekstraksiyon işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon homojen bir sıvı içerisinde bulunan maddelerin birbiri içerisinde çok az çözünen ya da hiç çözünmeyen orijinal çözelti (rafine faz) ve ikinci bir sıvı faz (solvent) arasında dağılmaları prensibine dayanan bir tekniktir. Yükleme kademesi metal iyonlarının rafine fazdan organik faza transferi olarak tanımlanmaktadır. Sıyırma kademesi ise yükleme kademesinin tam tersidir.

Deneysel çalışmalar 205 mg/l uranyum konsantrasyonundaki % 53 P_2O_5 içerikli fosforik asit numunesi üzerinde yürütülmüştür. Di (2- etilhekzil) fosforik asit (D_2EHPA) ile tri-oktil fosfin oksit (TOPO) sinerjik çifti, uranyumun fosforik asitten ekstraksiyonu amacıyla kullanılmıştır. Yüklü organik çözeltideki uranyumun sıyırılması amacıyla saf H_3PO_4 kullanılmıştır.

Fosforik aside önışlem olarak, pıhtı oluşturuıcı katı partiküllerin ve karbon kökenli organik maddelerin uzaklaştırılması amacıyla aktif bentonit ilavesi yapılmıştır. İlave edilen aktif bentonit miktarı 1 g/l olup işlem süresi 30 dakikadır. Uranyum ile ekstraktan arasında kompleks oluşumunun sağlanabilmesi bakımından aside 0.1 g/l sodyum klorat ilave edilerek, uranyumun yükseltgenmesi sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda yükleme kademesi, sıyırma kademesine göre daha kapsamlı olarak incelenmiştir. Yükleme deneylerinde; asit berraklığı, çözelti sıcaklığı, D_2EHPA /TOPO oranı, asit konsantrasyonu ve asit/organik (v/v) faz oranının solvent ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Yükleme deneyleri sonucunda, % 15 P_2O_5 asit konsantrasyonu, 1M D_2EHPA +0.25M TOPO organik konsantrasyonu, 4/1 faz oranı, 3 dakika karıştırma süresi, 4/1 D_2EHPA /TOPO oranı ve 35 °C çözelti sıcaklığı koşulları optimum koşullar olarak seçilmiştir. Yükleme kademe sayısını belirlemek amacıyla, optimum koşullara bağlı kalarak Mc Cabe-Thiele diyagramı çizilmiş ve %98 uranyum kazanma verimine ulaşılması için iki kademe yükleme işleminin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Sıyırma kademesinde, çözelti sıcaklığı, karıştırma süresi, indirgen madde (metalik demir tozu) miktarı ve asit/organik (v/v) faz oranının yüklü organik solventten H_3PO_4 'e transferi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıyırma deneyleri sonucunda 50°C çözelti sıcaklığı, 10 dakika karıştırma süresi, 10 g/l demir tozu ilavesi ve 10/1 faz oranı, optimum sıyırma koşulları olarak seçilmiştir. Optimum sıyırma koşullarına bağlı olarak çizilen Mc Cabe-Thiele diyagramından % 98 uranyum kazanma verimi ve 2.5 g/l uranyum konsantrasyonunda yüklü asidik çözelti elde edebilmek için dört kademe sıyırma işleminin uygun olduğu belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITIES OF URANIUM RECOVERY FROM PHOSPHORIC ACID

SUMMARY

In this study, the possibilities of uranium recovery were investigated from phosphoric acid, which is utilized for the manufacture of artificial phosphate fertilizers.

The recovery of uranium existing in phosphoric acid was carried out by solvent extraction method which involves loading and stripping stages. Solvent extraction is a technique for separating the components of a homogenous liquid mixture by distributing them between the original solution (raffinate phase) and a second liquid phase (solvent) which is either immiscible or partially miscible each other. Loading stage is described as the transfer of metal from raffinate into the organic phase and stripping is just the reverse.

Experimental studies were carried out with a phosphoric acid sample containing 205 mg/l uranium and 53% P_2O_5 . Di (2- ethylhexyl) phosphoric acid (D_2EHPA) and tri-octyl phosphin oxide (TOPO) synergetic pair was used for the extraction of uranium from phosphoric acid. H_3PO_4 was used in order to strip uranium from pregnant organic solvent.

For the pre-treatment of phosphoric acid, addition of activated bentonite was done in order to remove the crud forming organic and solid admixtures. The amount of bentonite addition was 1 g/l with a treatment time of 30 minutes. Also the charge of uranium should be increased ,as it is necessary for creating a complexation between uranium and extractant, with the addition of 0.1 g/l sodium chlorate.

In the experimental studies loading stage was more comprehensively researched than stripping stage. The effects of acid clarifying, temperature, $D_2EHPA/TOPO$ ratio, acid/organic (v/v) phase ratio, acid and organic concentration on solvent extraction was investigated. As a result of loading tests, 3 minutes mixing time 35 °C temperature, 4/1 $D_2EHPA/TOPO$ ratio, 15% P_2O_5 acid concentration, 1M $D_2EHPA+0.25M$ TOPO organic concentration and 4/1 acid/organic phase ratio were chosen as the optimum operating conditions. In order to predict the operation stages Mc Cabe-Thiele diagram was drawn according to these conditions and it was predicted that 2 stages of loading was sufficient for obtaining an uranium recovery of 98%.

In the stripping stage, the effects of temperature, mixing time, the amount of reducing agent (Fe powder) and acid/organic (v/v) phase ratio on uranium transfer from pregnant organic solvent into H_3PO_4 was studied. As a result of stripping tests, 50 °C temperature, 3 minutes mixing time, 10 g/l Fe powder addition and 4/1 acid/organic phase ratio were chosen as the optimum stripping conditions. According to the Mc Cabe-Thiele diagram which was drawn for optimum stripping conditions, it is predicted that 4 stages stripping is convenient for 98%uranium recovery with a pregnant acidic solution containing 2.5g U/l.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışa ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji ihtiyacı ve talebi her geçen gün artmaktadır. Uzun vadeli bakış açısıyla artan bu talebi karşılayabilmek mevcut kaynaklarla mümkün görünmemektedir. Bu anlamda dünya yeni enerji kaynakları bulmaya yönelmektedir.

Uranyum, önemli bir enerji türü olan nükleer enerjinin hammaddesi konumunda olan bir maddedir. Ancak yeryüzündeki uranyum cevherlerinin sınırlı olması ve uzun vadede olumlu bir perspektif çizmemesi sebebiyle, yeni uranyum kaynakları bulma yolunda araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda fosfat kayaçları, linyit külleri, ve deniz-göl suları ve sedimanlarının büyük uranyum rezervleri olduğu saptanmıştır. Günümüzde linyitlerin ve deniz sularının ekonomik birer uranyum kaynağı olmaması üzerine fosfat kayaçları ve bu kayaçların sülfürik asit ile çözündürülmesi yoluyla elde edilen fosforik asit, içerdiği uranyum nedeni ile önem kazanmıştır. Fosfat kayaçlarının sülfürik asitle işleme sokulması sonucunda elde edilen ve yapay gübre üretiminde kullanılan fosforik asit genelde 20-300 ppm civarında uranyum içermektedir.

Bu çalışmanın amacını oluşturan fosforik asitten yan ürün olarak uranyum kazanılması, önemli bir enerji kaynağı sağlanmasının yanısıra, yüklü miktarlarda uranyumun gübre vasıtasıyla toprağa taşınarak oluşturabileceği olumsuz çevresel etkilerin engellemesine de yardımcı olacaktır.

Tez çalışması kapsamında; uranyumun oluşumu ve mineralleri, uranyum kaynakları ve üretimi, uranyumun kullanım alanları ve uranyumun mekanik ve kimyasal zenginleştirilmesi hakkında sayısal veriler ve örneklerle desteklenmiş bilgilerin yanısıra solvent ekstraksiyon yöntemi hakkında teorik ve uygulamaya yönelik bilgiler detaylı olarak verilmiştir. Çalışma temel olarak fosforik asitteki uranyumun, yükleme ve sıyırma kademelerinden ibaret olan solvent ekstraksiyon işlemi ile zenginleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmaları içermektedir.

2. URANYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Uranyum 1789 yılında, Berlin’de kimya profesörü olan Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. Klaproth uranyum elementini, Johanngorgenstadt’taki George Wagsfort madeninden temin ettiği piçblend minerali içerisinde tanımlamıştır. Elemente ilk önce urait ismi verilmiş, daha sonra bu isim, o dönemlerde keşfedilen Uranüs gezegeninden esinlenerek uranyum olarak değiştirilmiştir. [1]

Uranyum elementinin atom numarası 92, atom ağırlığı 238, özgül ağırlığı 18.9 g/cm³, ergime noktası 1405 °C’dir ve +3, +4, +5 ve +6 oksidasyon kademeleri bulunmaktadır. Periyodik tabloda 6.grupta, krom, molibden ve tungstenin altında yer almaktadır. Uranyum, kimyasal ilgisi ve iyonik çapı bakımından lantanitlere yakınlık gösteren aktinitler grubuna dahildir.

Uranyumun dört oksidasyon kademesi içerisinde jeokimyasal ve mineralojik bakımdan en önemlileri U⁺⁴ ve U⁺⁶ basamaklarıdır. U⁺³ ve U⁺⁵ basamakları ancak laboratuvar koşullarında kararlı olabilmektedir.

Uranyum, oksijene karşı yüksek derecede eğilim gösteren bir elementtir. Uranyum doğada nabit metal ya da sülfürlü halde bulunmaktadır. Dört değerlikli uranyum genelde yüzeyden daha derinlerde oluşurken, 6 değerlikli uranyum, yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde ve oksidasyon koşulları altında kararlı olmaktadır. [1]

2.1.Uranyumun Oluşumu ve Uranyum Mineralleri

Daha önce de belirtildiği gibi U⁺⁶ (uranil) ve U⁺⁴ (uranous) uranyumun en önemli oksidasyon kademeleridir. Uranil mineralleri oksidasyon ortamında oluşmakta ve parlak sarı, kırmızı, turuncu veya yeşil renkli olup, uranyum yataklarının okside olmuş kısımlarında bulunmaktadır. Önemli uranil mineralleri otunit, torbernit ve uranofan olarak sayılabilir. Uranous mineralleri ise indirgen ortamlarda oluşmakta, kahverengi ve siyah renkler almaktadır. Uranitit ve uranititin kısmen okside olmuş

bir türevi olan piçblend başlıca uranyum mineralleri arasında sayılabilmektedir. [2] Bazı uranyum mineralleri ve bu minerallere ait başlıca özellikler tablo 2.1.' de verilmiştir.

Başlıca uranyum oluşumları İgneous (kontakt), metamorfik-anatektik, paleo-plaser ve hidrojenik olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. İgneous grubu, alkali siyenitik ve granitik kayalarla ve pegmatitler ile birlikte oluşan yatakları içermektedir. Tabakalı intrüzyonlara ve dayklara bağlı olarak uranotorit ve uranitit bu gruba dahil olmaktadır. Metamorfik-anatektik grubu oluşumlar, pegmatit ve skarn yataklarının etrafını sarmaktadır. Bu tip oluşumlar yüksek dereceli metamorfik oluşumlarla birlikte gelişmektedir. Paleo-plaser oluşumlarda uranyum; titanyum, altın, zirkon karbon ve kükürde bağlı olarak gelişmekte, piritik kuvars-çakıl konglomeralarında oluşmaktadır. Hidrojenik gruba dahil olan oluşumlar, sulu çözeltilerden çökelerek oluşan yatakları sarmaktadır. Şeyller, volkanik kayalar ve kum taşları bu tür oluşumlara örnek olarak gösterilebilmektedir.[3] Değişik tipteki uranyum oluşumlarına ait bilgiler tablo 2.2.' de verilmiştir.

2.2. Uranyum Kaynakları ve Üretimi

1950'lerde hızlanan uranyum aramalarını üretim çalışmaları izlemiştir. 1960'lı yıllara kadar daha çok askeri amaçla üretilen uranyum, bu yılların ortalarından itibaren de nükleer santrallerin artan yakıt talebinin karşılanabilmesi için endüstriyel boyutlarda üretilmeye başlamıştır. Özellikle 1974'te yaşanan petrol krizinin de etkisiyle nükleer enerjiye yönelme artmış, uranyumun cevher yataklarından üretimin yanı sıra fosfat kayaları ve fosforik asitten de yan ürün olarak kazanılması gündeme gelmiştir. Linyitler, yakıt külleri, deniz-göl suları ve sedimanları da potansiyel uranyum kaynakları içinde düşünülmüştür. Son yıllarda gerçekleşen dünya uranyum üretiminde gözlenen yavaşlama, nükleer enerjiye hızlı yönelme sonucu 1980'li yıllarda ulaşılan doygunluk kadar, güvenlik önlemleri yeterince sağlanamadığından nükleer santrallerin yaratabileceği tehlikelerin olumsuz etkilerinden de kaynaklanmaktadır[4.]. Türkiye uranyum rezervleri tablo 2.3.' de, Dünya uranyum rezervleri tablo 2.4.' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı Uranyum Mineralleri ve Özellikleri [5]

Mineral	Formül	Kompozisyonu (%)	Oluşum	Bazı Yataklar
Piçblend	$x\text{UO}_2.y\text{UO}_3.z\text{PbO}$	(UO_2+UO_3) 66-85	Orta ve düşük sıcaklık hidrotermal yataklar	
Siyah Uranyum			Uranitit ve piçblendin oksidasyonu sonucu, oksidasyon ve sementasyon zonunda	
Uranitit	$x\text{UO}_2.y\text{UO}_3.z\text{PbO}$	(UO_2+UO_3) 66-93	Hidrotermal yataklarda, pegmatit ve granitlerde	Great Bear Lake (Kanada), Katanga (Kongo)
Brannerit	U, Th ve V Metatitanat	UO_2 -29, UO_3 -42 TiO_2 -31-43, ThO_2 -8	Magmatik ve pnömatolitik	Idaho (ABD), altın içeren plaserler
Hidro-Piçblend	$x\text{UO}_2.y\text{UO}_3.z\text{H}_2\text{O}$	(UO_2+UO_3)-71-73 H_2O -6-9	Piçblend'in alterasyonu sonucunda oksidasyon ve hidrotermal zonlarında	
Autunit	$\text{CaO}.2\text{UO}_3.\text{P}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$	UO_3 -62,7, P_2O_5 -15,5 CaO-6,1	Uranyum yataklarının ve uranyum içeren pegmatitlerin oksidasyona uğradığı zonlar	Loire (Fransa), Cornwall (İngiltere), Portekiz, Madagaskar
Torbernit	$\text{CuO}.2\text{UO}_3.\text{P}_2\text{O}_5.12\text{H}_2\text{O}$	UO_3 -57, CuO-7,7 P_2O_5 -14,5, H_2O -20,3	Hidrotermal yataklar ve pegmatitlerin oksidasyona uğradığı zonlarda	Utah (ABD), Katanga (Kongo)
Uranosirkit	$\text{BaU}_2.(\text{PO}_4)_2\text{O}_4.8\text{H}_2\text{O}$	UO_3 -57, BaO-15 P_2O_5 -14, H_2O -14	Hidrotermal yatakların oksidasyona uğradığı zonlar	Rosmaneira (İspanya)
Karnotit		UO_3 -63, V_2O_5 -20 K_2O -10,5, H_2O -6	Sedimanter kayaçların aşınma zonlarında	Utah , Kolorado (ABD) Katanga (Kongo) Radium Hill (Avustralya)
Uranotorit	(Th, U, Fe). $\text{SiO}_4.z\text{H}_2\text{O}$	U_3O_8 -16, ThO_2 -42-64	Pegmatitlerin oksidasyona uğradığı zonlarda. Plaserler içinde birikebildiği görülür	Norveç, Kanada, Madagaskar
Davidit	Uranyum ve nadir toprakları içeren demir titanat	U, Fe ve Ti oksitler ve skandiyum	Granitlerde ve kuvars damarlarında rastlanır	Radium Hill (Avustralya)

Tablo 2.2. Değişik Tip Uranyum Yataklarının Olağan Tenörleri ve Dünya Rezervlerindeki Payları [6]

Yatak Tipi	Olağan Tenör, (% U)	Toplam Dünya Uranyum Razarvi İçindeki Payı (%)	Ürünleri
Kuvars Çakıllı Konglomera.	0,6-0,2	%20	U-Au-Th
Uyumsuzluk Tipi	0,2-2,0	%16	U-Au-Ni
Metamorfik Tipi	0,02-0,25	%6	U
Damar Tipi	0,1-1,0	%5	U-Co-Ni-Ag-Bi
Plutonik Kayaçla İlişkili	0,02-0,3	%6	U-Th,REE
Kumtaşı	0,1-0,35	%45	U-V-Mo,Se,Cu
Diğer Tipler	0,1-0,3	%2	U-V

Tablo 2.3. Türkiye Uranyum Rezervi

Bulunduğu Yer	Tenör (%)	Rezerv (ton U ₃ O ₈)
Salihli Köprübaşı	0,050	3040
Uşak-Faklı-Eşme	0,045	510
Aydın-Söke-Küçükçavdar	0,050	500
Aydın-Söke-Demirtepe	0,080	1300
Çanakkale-Ayvacık-Küçükkuyu	0,080	250
Giresun-Şebinkarahisar	0,040	300
Yozgat-Sorgun	0,100	2500
Toplam		8400

2.2.1. Uranyum Cevherleri

Yer kabuğunda ortalama 4 ppm bulunan uranyum, elementler dağılım sıklığında 50. sırayı almasına rağmen, diğer cevherlere oranla daha güç konsantre olması nedeniyle daha az sayıda yatak oluşturmaktadır. Ana kayaç ve gang minerallerinin yapısı, mineralizasyon koşulları gibi faktörlere bağlı olarak da değişik cevher tiplerine rastlanmaktadır. [4.]

Günümüzde doğrudan uranyum üretiminin gerçekleştirildiği cevher yatakları birincil kaynakları oluşturmakta, Dünya uranyum talebinin büyük ve en önemli kısmı cevherlerden sağlanmaktadır. Madenlerden 1996 yılı uranyum üretimi tablo 2.5.' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Dünya Uranyum Rezervi (bin ton) [7]

Ülke Adı	Görünür			Muhtemel		
	80	80-130	Toplam	80	80-130	Toplam
	\$/kgU	\$/kgU		\$/kgU	\$/kgU	
ABD	133,0	280,0	413,0	30,4	52,2	82,6
B. Almanya	0,9	3,8	4,7	1,6	5,7	7,3
Arjantin	18,8	4,5	23,3	7,0		7,0
Brezilya	163,3		163,3	92,0		92,0
Meksika	2,9		2,9	3,5	2,6	6,1
Cezayir	26,0		26,0			
Avustralya	465,0	56,0	521,0	256,0	127,0	383,0
Danimarka		27,0	27,0		16,0	16,0
Finlandiya		1,5	1,5		2,9	2,9
Fransa	52,2	10,7	62,9	27,2	17,6	44,8
Gabon	19,4	2,2	21,6	1,3	8,3	9,6
G. Afrika	191,0	122,0	313,0	99,0	48,0	147,0
O. Afrika Bir.	18,0		18,0			
İspanya	26,7	6,2	32,9	9,0		9,0
Hindistan	32,0	32,0		1,0		1,0
İsveç	2,0	37,0	39,0	2,3	44,0	46,3
İtalya	4,8		4,8		1,3	1,3
Japonya	7,7		7,7			
Kanada	160,0	72,0	232,0	103,0	100,0	203,0
Namibya	119,0	16,0	135,0	30,0	23,0	53,0
Nijerya	160,0		160,0	53,0		53,0
Portekiz	6,8	1,4	8,2	1,3		1,3
Somali		6,6	6,6		3,4	3,4
Türkiye	2,1	1,8	3,9		3,2	3,2
Yunanistan	0,4		0,4	6,0		6,0
Zaire	1,8		1,8	1,7		1,7
Toplam	1613,8	680,7	2294,5	725,3	455,2	1780,4
Eski D. Almanya			60,0			
Eski Çekoslovakya			25,0			
Eski Çin			160,0			
Eski Romanya			20,0			
Rusya			160,0			
Toplam			425,0			1500,0
Dünya Toplamı			2719,5			2680,5

Tablo 2.5. Madenlerden 1996 Yılı Uranyum Üretimi [8]

Ülke	Üretim Miktarı (ton)
Kanada	11 788
Avustralya	4 974
Nijer	3 320
Namibya	2 452
ABD	2 420
Rusya	2 000
Özbekistan	1 500
Güney Afrika	1 440
Kazakistan	1 320
Fransa	930
Çek Cumhuriyeti	600
Gabon	565
Çin	500
Ukrayna	500
Diğerleri	890
TOPLAM	35 199

2.2.2. Fosfat Cevherleri ve Fosforik Asit

Fosfat kayaçları genellikle (10-200) ppm uranyum içermektedir. Fosfat kayaçlarındaki uranyum-fosfor ilişkisi, Ca^{++} ve U^{4+} iyonlarının mineralizasyon anında birbirinin yerini almasıyla açıklanmaktadır. Önemli bir fosfat minerali olan apatitteki uranyumun ortalama %65'inin U^{4+} şeklinde bulunması ve Ca^{++} ile U^{4+} iyonlarının iyonik çaplarının birbirine yakın olması (0,99 ve 0,97 Å) bu görüşü desteklemektedir. [9]

Uranyum oluşumları sedimenter fosfat yataklarında yoğunlaşmakta, sedimenter fosfat yataklarının 15 milyon ton uranyum içerdiği tahmin edilmektedir. Bunun da %80 kadarı Afrika ve ABD' de bulunmaktadır. Dünyadaki bazı fosfat yataklarının uranyum içerikleri tablo 2.6.'da verilmiştir.

Fosfatlardan doğrudan uranyum kazanımının ekonomik olmaması sebebiyle uranyum, gübre üretim sürecinde ara kademe ürün olarak ele geçen fosforik asitten yan ürün şeklinde değerlendirilmektedir. Dünya'da çıkarılan fosfatların yaklaşık %85'i fosfatlı gübre üretiminde kullanılmakta, bu genel payın da %40 kadarı fosforik asit üretimine yönelik olmaktadır. [4]

Tablo 2.6. Bazı Fosfat Yataklarının Uranyum Miktarları [10]

Bulunduğu Yer	U, ppm
Avustralya	10-130
Brezilya	10-50
Senegal	120-180
Mısır	70-120
Ürdün	80
Irak	75
Fas	70-230
Tunus	40-80
Cezayir	10-140
Güney Afrika	20
Peru	110
ABD	
Merkez Florida	150
Kuzey Florida	40-110
Güney Carolina	90
Idaho ve Montana	90

1970’li yılların başlarında, petrolün her zaman ucuz bir enerji kaynağının olamayacağını anlaşılmaması, fosfatların uranyum açısından değerlendirilmesi konusundaki çalışmaları daha da yoğunlaştırmıştır. 1980’lere ulaşıldığında, bu alanda harekete geçen tesislerin sayısında artış gözlenmiş, küçümsenmeyecek düzeyde uranyum üretimi gerçekleştirilmiştir (Dünya üretiminin %10’u). Dünyada fosforik asitten uranyum kazanan tesisler tablo 2.7.’ de verilmiştir

Tablo 2.7. Fosforik Asitten Uranyum Kazanan Tesisler

Tesis / Şirket ,Yer	Proses
Farmland / WMC,Pierce,Florida	DEHPA+TOPO
Freeport / Minerals,Luisiana	DEHPA+TOPO
New Wales / IMC,Mulberry,Florida	DEHPA+TOPO
C.F.Ind / IMC,Pla+City,Florida	DEHPA+TOPO
C.F.Ind / IMC,Bartaw,Florida	DEHPA+TOPO
Agrico / Freeport,Luisiana	DEHPA+TOPO
W.R.Grace / URC,Bartow,Florida	OPAP
Western Coop. / ESI,Calgary,Canada	OPAP

Yöntemin ekonomikliğinin ve uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla uranyum dışında kadmiyum, fluor, vanadyum gibi elementlerin de fosforik asitten yan ürün şeklinde kazanılması konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Bu yolla uranyum üretim fiyatlarında büyük boyutlarda azalma sağlanabileceği belirtilmektedir. [4]

Fosfat gereksiniminin bugün için hemen hemen tamamı yurt dışından sağlanan ülkemizdeki fosforik asit üretimine bağlı olarak kazanılabilecek uranyum miktarları tablo 2.8.' de verilmiştir. Ayrıca mazıdağı fosfatları da işletilebilir fosfat cevheri bazına göre 5000 ton dolayında uranyum içermektedir.

Tablo 2.8. Türkiye Fosforik Asit Üretim Kapasitesine Göre Kazanılabilecek Uranyum Miktarları

Tesis Adı	Fosforik Asit Üretim Kapasitesi (P ₂ O ₅ , 1000 ton)	U ₃ O ₈ Kazanımı (ton)
Türkiye Gübre Sanayi A.Ş. (TÜGSAŞ)	155,6	44,5
Gübre Fabrikaları T.A.Ş.	120,0	34,3
Akdeniz Gübre Sanayi A.Ş.	56,8	16,2
Bandırma Gübre Fabrikaları (BAGFAŞ)	120,0	34,3
Toplam	452,4	129,3

Fosfatlı gübre üretimi, fosfat cevherini (Apatit, Dahlit) işleyerek suda daha iyi çözünen fosfor türevlerine dönüştürmek ve böylece bitkilerin fosfor özümlemesini kolaylaştırmak amacıyla yapılmaktadır. Başlıca ısıtma işlemi ve çözündürmeye (Yaş Yöntem) dayanan gübre üretim yöntemlerinden hangisinin uygulanacağını belirlemede öncelikle, fosfat cevherinin bileşimi etkin rol oynamaktadır. Cevherin karbonat yüzdesi yüksekse yaş yöntemdeki fazla asit harcamasından sakınmak için zorunlu olarak ısıtma yöntemi tercih edilmektedir.

Fosfatlı gübre üretiminde genellikle yaş yöntem uygulanmaktadır. Yaş yöntem fosforik asit üretiminde, cevherin çözündürülmesi konsantre asit ile gerçekleştirilmekte, % 28-30 P₂O₅ içeren fosforik asit ara kademe ürün olarak elde edilerek, fosforit ya da apatit minerali içerisinde izomorf yapıda bulunan uranyum, % 70-90 oranında çözündürülerek, fosforik asit çözeltisine sülfat formunda geçmektedir. Fosfat kayacı bünyesinde bulunan jips'ten (CaSO₄) süzülerek ayrılan fosforik asit doğrudan DAP (diamonyum fosfat) veya MAP (Monoamonyum fosfat) üretiminde kullanıldığı gibi, buharlaştırılarak % 50-54 P₂O₅ düzeyine deriştirildikten sonra öğütülmüş fosfat cevheri ile yeniden tepkimeye sokularak, TSP (Triple super fosfat) diye bilinen zenginleştirilmiş süper fosfat elde edilmektedir Bu yöntem sayesinde fosforik asit çözeltisindeki katı partiküllerin önemli bir kısmını oluşturan

ve fosforik asitten yan ürün olarak uranyum gibi metallerin kazanımı sırasında problem teşkil eden CaSO_4 taşınımı da engellenmiş olmaktadır. [4]

2.2.3. Kömürler ve Yakıt Külleri

Özellikle bazı düşük kaliteli linyit yataklarında işletilebilir düzeyde uranyuma rastlanmakta, daha çok termik santrallarda kullanılan bu tür kömürlerin küllerinde (uçucu kül) uranyum miktarı daha da artmaktadır.

Fosfat kayaçlarına oranla daha düşük tenörde uranyum içeren diğer önemli kömür yatakları, uranyum açısından bugün için değerlendirilmemekte, potansiyel kaynak olarak görülmektedir. Avrupa'daki önemli kömür yataklarının uranyum miktarları tablo 2.9.'de görüldüğü gibidir.

Tablo 2.9. Avrupa'daki Bazı Önemli Kömür Yataklarının Uranyum Miktarları

Bulunduğu Yer	Kömür Cinsi	U, %
Fransa	Bitümlü Kömür	0,0063
Leicestershire, İngiltere	Koklaşmayan Kömür	0,0020
Derbyshire, İngiltere	Koklaşmayan Kömür	0,0016
Lancashire, İngiltere	Cannel Coal	0,0020
Yukarı Tuna, Avusturya	Antrasit	0,0100
Wolfsega, Almanya	Linyit	0,0330
Yukarı Silezya Polonya	Sert kömür	0,0250
Pilsen, Çekoslovakya	Kömür	0,0760
Beuthen, Doğu Almanya	Kömür	0,0250

M.T.A. Genel Müdürlüğünce, Türkiye'deki linyit küllerinin uranyum açısından geniş bir taraması yapılmış, uranyum tenörü diğerlerine kıyasla yüksek görülen; Soma, Muğla, Yatağan termik santral külleri ile laboratuvar da hazırlanan Şırnak asfaltit külü üzerine gerçekleştirilen teknolojik deneylerde, uranyum kazanımının ekonomik olmadığı anlaşılmıştır. [4] Türkiye'deki bazı linyit küllerindeki uranyum miktarları tablo 2.10.'da verilmiştir.

2.2.4. Deniz Suları

Deniz-göl suları ve sedimanlarından uranyum kazanılması kamuoyunda geniş ilgi uyandırmışsa da uzun süre tartışma konusu olmaktan öteye gidememiştir. Deniz suyunda 3.3 ppb mertebesinde toplam 4.52 milyar ton uranyum bulunmaktadır. Bu değer bilinen uranyum rezervlerinin binlerce kat üzerindedir. [11]

Deniz suyundan uranyum kazanılması konusunda çalışmaların yapıldığı Japonya, Almanya, İtalya ve İngiltere’ de teknik olarak kazanım gerçekleştirilmiş ve deniz suyundan uranyum üretim maliyetinin 500-1000 \$/kgU gibi çok yüksek düzeyde

Tablo 2.10. Türkiye’nin Bazı Linyit Küllerindeki Uranyum Miktarları

Bölge Adı	Külde U_3O_8 , %
Afşin-Elbistan	Eser
Beypazarı I	0,0010
Beypazarı II	0,0025
Beypazarı III	0,0040
Bursa-Orhaneli-Burnu	0,0060
Bursa-Orhaneli I	0,0040
Bursa-Orhaneli II	0,0090
Bursa-Keles-Davutlar	0,0010
Çanakkale-Çan	0,0005
Çankırı-Orta Linyit	0,0035
Edirne-Demirhanlı	0,0025
Gölbaşı I	0,0010
Gölbaşı II	0,0020
Erzurum-Hınıs	0,0120
Kütahya-Seyitömer	0,0013
Muğla I	Eser
Muğla II	0,0020
Muğla-Yatağan	0,0105
Soma E-1	0,0120
Soam E-2	0,0200

olduğu saptanmıştır. Rezerv olarak anlam ifade etmesine karşın, ppb mertebesindeki uranyumun mevcut teknoloji ile ekonomik şekilde kazanımı olanaksızdır.

Ülkemizde de Karadeniz dip sedimanlarının incelenmesi için MTA Genel Müdürlüğünün, Deniz Kuvvetleri Komutanlığının katkılarıyla gerçekleştirdiği çalışmalarda sedimanların ortalama 6 ppm uranyum içerdiği saptanmıştır. Çok düşük tenörde uranyum içeren dip sedimanların yüzlerce metre derinlikten çıkartılıp uranyum kazanılması ekonomik bir anlam taşımamaktadır. Van Gölü suyunda (76-118) ppb, taban çamurunda ise (0,1-0,5) ppm uranyum bulunmaktadır. [4]

2.3. Uranyumun Kullanım Alanları

Uranyumun radyoaktif özelliği 1896' da Henry Becquerel tarafından bulunmuştur. Başlangıçta; radyum ve polonyum elde edilmesi, bazı seramik ürünlerine sarı yeşil renk verilmesi, tungsten ve demirle birlikte birkaç çelik türünde dayanıklılığın artırılması gibi konularda sınırlı kullanım alanı bulan uranyumun önem kazanması, 1930' lu yılların sonlarına doğru çekirdek tepkimelerinin gerçekleştirilmesiyle başlamıştır. Uranyum çekirdeğinin nötron bombardmanı sonucu bölünme (fission) özelliğinin anlaşılması ve bölünmede açığa çıkan enerjinin çok büyük düzeyde oluşu uranyum kullanımına yeni boyutlar getirmiştir.

II. Dünya Savaşı' nda atom bombasıyla adını duyuran uranyum, daha sonraki yıllarda nükleer reaktörlerin geliştirilip çekirdek bozunmasının denetim altına alınmasıyla da diğer enerji türlerine alternatif nükleer enerjinin, yakıt hammaddesi olmuştur. [4.]

Uranyumun nükleer enerji hammaddesi olması bakımından, uranyum cevherlerinin nükleer reaktörde kullanılacak uranyum formuna yönelik olarak işlem görmesi gerekmektedir. Nükleer reaktörlerde kullanılan malzeme çoğunlukla katı metalik uranyumun alüminyum, zirkon, molibden, nikel gibi metaller ile yaptığı alaşımlardır. Bazı durumlarda uranyum eriyikleri (örneğin bizmut içinde) ya da sıvı metaller içinde intermetalik bileşiklerin süspansiyonları (örneğin, sıvı kurşun içinde UPb_3 süspansiyonu) reaktör yakıtı olarak kullanılabilir. [4.]

Uranyum dioksit bir takım önemli özelliklerinden dolayı, nükleer reaktörlerde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Uranyum dioksit yüksek ergime noktasından dolayı ısıya karşı son derece dirençlidir. Radyasyona karşı direnci de metalik uranyumdan daha yüksektir. Üstelik, atık ürünler Uranyum dioksitin kristal kafes yapısını metalik uranyumunkinden daha az etkilemektedir.

Nükleer reaktörlerde füzyona uğramış floritler (örneğin uranyum tetrafloritin diğer metal floritlerle karışımı) metalik uranyum ya da uranyum dioksit kadar, yakıt olarak kullanılmaktadır. Böyle bir yakıtın tek avantajı düşük buhar basıncıdır. Bu özellik, reaktörlerin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıl-teknolojik koşullarda işletilmesini mümkün kılmaktadır.

Böylece, nükleer yakıt olarak ham uranyumun işlenmesi dioksit, tetraflorit ve metalik uranyumun hazırlanması safhaları ile sona ermektedir. Bunun yanı sıra yakıt olarak doğal uranyum kullanan reaktörlerin gücü nispeten düşüktür. Gücü yükseltmek için nükleer yakıtı ^{235}U izotopu açısından zenginleştirmek gerekmektedir. [5]



3. URANYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Uranyum fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri bakımından gang minerallerinden farklılıklar göstermekte, dolayısıyla fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle konsantre edilebilmektedir.

Uranyum içeren tüvenan cevherdeki peşblend, uranitit gibi uranyum mineralleri gang minerallere bağlı olarak bulunmaktadır. Uranyumun cevher içindeki dağılımı, cevher oluşumuna bağlı olarak farklılıklar göstermekte ve genellikle uranyumun cevher içindeki serbestleşme boyutu 10 μ m ya da altında olmaktadır. [5]

Uranyum, gang mineralleri içerisinde çok ince boyutta dağılması ve gang mineralleri içerisinde kapanımlar halinde bulunması dolayısıyla cevhere uygulanacak ilk işlem uranyum taneciklerini açığa çıkartacak olan boyut küçültme işlemidir. Bu işlem gerek mekanik gerekse kimyasal zenginleştirme öncesinde uygulanması gerekli olan bir işlemdir. Cevhere uygulanacak olan bir sonraki işleme ve cevherin cinsine bağlı olarak, belirli bir serbestleşme derecesine kadar boyut küçültme işlemi uygulanmaktadır (0.3mm-0.07mm). Örneğin asit liçi uygulanması durumunda, asidin gang minerallerini de etkilemesi söz konusu olduğundan, cevher boyutu daha iri seçilebilmektedir. Karbonat liçi uygulanması halinde ise, gang minerallerinin çoğunlukla çözücünden etkilenmemesi sebebiyle cevher boyutunun nispeten ince olması tercih edilir.

3.1. Mekanik Zenginleştirme

Mekanik zenginleştirme ifadesi ile fiziksel yöntemler ve flotasyon yöntemi ile zenginleştirme kastedilmektedir. Mekanik zenginleştirme sırasında uranyumun özgül ağırlığı, disemine uranyum minerallerinin yapısı ve gang minerallerinin cinsi önemli roller oynamaktadır. Bazı uranyum mineralleri ile gang mineralleri arasındaki dikkate değer büyüklükteki özgül ağırlık farkı, uranyumun gravite yöntemleriyle zenginleştirilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca mineralleşmenin heterojenliği, mineralleşmenin yapısı (damar, kapanım, vs.) ve mineral dağılımı ve boyutu cevhere uygulanacak zenginleştirme işleminin ve kırma ve öğütme devresinin belirlenmesi üzerinde etkin olmaktadır. [5]

Mekanik zenginleştirme yaygın olarak uygulama alanı bulamasa da, uygulanmasındaki amaçlar şu şekilde sıralanabilir; [12]

- 1- Liç işlemi öncesinde uranyum konsantreleri hazırlamak
- 2- Liç işleminde istenmeyen karbonat ve sülfürler gibi emprüteleri uzaklaştırmak
- 3- Cevheri mineral kompozisyonu bakımından çeşitli sınıflara ayırarak farklı kimyasal işlemlere uygun hale getirmek

3.1.1 Radyometrik Zenginleştirme

Radyometrik zenginleştirme, uranyumun radyoaktif ışın yayma özelliğinden yararlanarak ayırma yapan bir zenginleştirme yöntemidir. Farklı uranyum içerikli ürünler elde etmeye yönelik olarak uygulanan radyometrik zenginleştirme, cevherdeki radyasyonun ölçülmesine ve cevherin buna bağlı olarak ayıklanmasına dayanan bir yöntemdir

Radyometrik ayırmanın etkinliği, öncelikle uranyum mineralinin gang mineralleri içerisindeki konumuna ve konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Şayet uranyum minerali kayacın tamamına dağılmışsa radyometrik ayırma uygulanamamaktadır. Diğer taraftan uranyum minerallerinin dağılımı uniform değilse ve cevher, madencilik işlemleri esnasında büyük ölçüde yoksullaştırılmışsa, radyometrik ayırma ile dikkate değer bir zenginleştirme sağlanabilmektedir. [5]

Radyometrik ayırma, uygun cevherleşmelere uygulandığında etkin bir ayırma sağlanmakta, cevherin %30-60'ı %2-12 uranyum kaybı ile uzaklaştırılabilmektedir.

Fransa'da 1958'de üretime başlayan bir uranyum zenginleştirme tesisi, günde 1000 ton, %0.108 uranyum içeren cevheri radyometrik zenginleştirme, ağır ortam ayırması ve flotasyon yöntemleri ile zenginleştirmiştir. Radyometrik zenginleştirme ile bu cevherin %4'ü, %1.378 uranyum içeriği ile ve %90.7 verim ile kazanılmış, %55'i ise %0.016 uranyum içeriği ve %8 uranyum kaybı ile atılmıştır. Geri kalan araürün niteliğindeki cevher ise ağır ortam ayırması ve flotasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

Radyometrik zenginleştirme işlemine tabi tutulacak cevherin tane boyutu, cevherin radyoaktivitesini ölçen sensörün duyarlılığı ve tanelerin yaydığı radyasyon miktarı gibi faktörlere ve uygulanacak yöntemle bağlı olarak 25-30 mm ile 200-300 mm arasında değişmektedir. [5]

3.1.2. Gravimetrik Zenginleştirme

Uranyum cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan gravite metodu uranyum minerali ile gang minerali arasında özgül ağırlık farkına dayanan bir yöntemdir. Gravite yönteminin uygulanabilirliğini tayin eden önemli bir faktör de mineralin sertliğidir Çünkü uranyum mineralleri, yeterli sertlikte olmamaları halinde kırma ve öğütme işlemleri sırasında gang minerallerine göre daha fazla ufalanmakta ve gravite ile zenginleştirmenin uygulanamayacağı şlam boyutuna geçmektedirler. En çok karşılaşılan uranyum minerallerine ve gang minerallerine ait özgül ağırlık ve sertlik değerleri tablo 3.1.'de verilmiştir.

Gravimetrik zenginleştirme yüksek uranyum, karbonat ve sülfür içerikli cevherlere uygulanabilmektedir. Bundaki amaç, bu tür cevherleri farklı kompozisyonlarda iki ya da üç sınıfa ayırarak, sonraki kimyasal zenginleştirme işlemlerinde optimum koşullarda çalışılmasını sağlamaktır. Örneğin, bu tip bir cevherin gravimetrik zenginleştirilmesi sonucu elde edilen yüksek uranyum ve sülfür içerikli konsantre asit ile, düşük uranyum içerikli hafif ürün ise soda-külü ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. [12]

Uranyum içeren cevherlerin gravite zenginleştirilmesinde jig, sarsıntılı masa, ağır ortam ayırması ve spiraller kullanılabilmektedir. Uranyum minerallerinin ince

boyutta dağılım gösterdiği cevherlerin zenginleştirilmesinde hidrosiklonlar da kullanılabilir. [5]

Gravite zenginleştirme nispeten düşük olan ekipman ve işletme maliyetlerinin yanı sıra metal kurtarma verimi düşük bir yöntemdir. Ancak, Güney Avustralya Radyum Hill’de, uranyum mineralinin davidit olduğu cevherlerin ağır ortam ayırmasına tabi tutulması sonucu, %91 verim ve 3:1-6:1 zenginleştirme oranıyla zenginleştirilmesi başarılmıştır. Afrika Mindola’daki pilot tesiste spiral ve sarsıntılı masalarda yapılan zenginleştirme deneyleri sonucunda uranyumun %50’si kazanılabilmektedir. [12]

Tablo 3.1. Bazı Uranyum Minerallerinin ve Gang Minerallerinin Özgül Ağırlıkları ve Sertlikleri

Mineral	Özgül Ağırlık g/cm ³	Mohs Sertliği
Uranyum Mineralleri		
Brannerit	4,5-5,3	4,5
Davidit	4,4	6,0
Karnotit	4,1	1-2
Otunit	3,0-3,2	2
Torbernit	3,2-3,5	2,0-2,5
Takolit	1,5-2,0	3,5-4,0
Uranitit	8,0-10,6	5,0-6,0
Piçblend	6,5-8,0	3,5
Uranotorit	4,1-4,4	4,5-5,0
Uranofan	3,8-4,0	2-3
Gang Mineralleri		
Boksit	2,6	1,0-3,0
Hematit	4,9-5,5	5,0-6,5
Jips	2,2-2,4	1,5-2,0
Dolomit	2,8-2,9	3,5-4,5
Kalsit	2,6-2,8	3,0
Kaolen	2,4-2,6	2,0-2,5
Kuvars	2,5-2,8	7,0
Korund	3,9-4,1	9,0
Limonit	3,3-4,0	5,0-5,5
Manyezit	2,9-3,2	3,5-4,5
Manyetit	4,9-5,2	5,5-6,5
Feldspat	2,5-2,6	6,0-6,5
Pirit	4,9-5,2	6,0-6,5
Piroluzit	4,7-4,0	2,0-2,5

3.1.3. Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme

Uranyum ve gang minerallerinin cevherler içinde çoğunlukla oksit formunda olmaları, gang mineralini etkilemeden uranyum minerallerinin yüzeyinin hidrofoblaştırılmasını sağlayacak bir kollektörün bulunmasını zorlaştırmaktadır. Uranyum mineralleri flotasyon esnasında oksitli minerallerin genel davranışını sergilemekte, ancak düşük flotasyon eğilimi sebebiyle kollektör tüketimi yüksek olmaktadır. [5]

Uranyum cevherlerine flotasyonun uygulanmasını belirleyen en önemli faktör cevherin kompozisyonudur. Düşük tenörlü ve silikat-karbonat içeren cevherlerden uranyumun zenginleştirilmesi için doğrudan selektif flotasyonu bir çok ülkede uygulanmaktadır. Yaklaşık %0.085 uranyum içerikli cevherden, %0.2-0.5 uranyum içerikli uranyum konsantreleri %85-90 verimle kazanılabilmektedir.

Buna bağlı olarak flotasyon genellikle mekanik yöntemlerle kombine olarak uygulanmış. Avustralya Radyum Hill örneğinde, uranyum mineralleri davidit ve brannerit olan ve %0.05-0.45 uranyum içerikli cevher önce ağır ortam ayırmasına tabi tutulmakta, elde edilen artık daha sonra flotasyona gönderilmekte, flotasyon devresinde uranyumun %92'si kazanılmaktadır. [12]

3.2. Kimyasal Zenginleştirme

Uranyum cevherlerini zenginleştirme amacıyla uygulanan radyometrik, gravite ve flotasyon yöntemleri gerek zenginleştirme işlemlerinin derecesi gerekse de elde edilen uranyum konsantrelerinin ekstarksiyonunun başarısı bakımından her zaman tatmin edici sonuçlar vermemektedir. Mekanik yöntemler sadece, her cevhere uygulanamayan yardımcı ve birinci kademe işlemler olarak dikkate alınmaktadır. Uranyumun cevherlerden kazanılmasında kullanılan başlıca yöntemi kimyasal zenginleştirme oluşturmaktadır. [12]

Cevherin kimyasal ve mineralojik olarak kompozisyonuna bağlı olarak, çözündürme işlemlerinde asidik ya da bazik çözeltiler kullanılabilmektedir. Birincil ve en önemli kademe olan uranyumun çözeltiliye alınması işlemini çözünen ve çözünmeyen kısmın birbirinden ayrıldığı katı-sıvı ayırması kademesi takip etmektedir. Çözünmeyen

kısım dikkatlice yıkanmakta ya da ilave bir liç işlemine gönderilmekte, böylece çözünmeyen artık kısımda çok az miktarda uranyum kalması sağlanmaktadır.

Çözündürme işleminden elde edilen yüklü uranyum çözeltisi iyon değiştirme ya da solvent ekstraksiyon işlemine gönderilmektedir. her iki işlemde de yükleme ve sıyırma kademelerine giren uranyum, sıyırma kademesinden sonra hem liç çözeltisinde bulunan diğer maddelerden saflaştırılmış hem de çözelti içerisindeki konsantrasyonu arttırılmış olarak çöktürme işlemine gönderilmektedir. Çöktürme işlemiyle katı halde elde edilen uranyumun tenörü %60 U_3O_8 mertebelerine ulaşmaktadır.

3.2.1. Uranyum Cevherlerinin Liçi

Uranyum cevherlerinin ya da konsantrelerinin çözündürülmesindeki temel amaç, uranyum minerallerinin selektif olarak çözeltiye alınmasıdır. Bu prosesin etkinliği, çözeltiye alınan uranyum miktarı ve tüketilen çözücü miktarı ile ölçülmektedir.

Uranyum cevher ve mineralleri üzerinde uygulanacak kimyasal proseslerin hemen hemen tamamı, uranyumun asidik ya da bazik çözeltiye alınması işlemi içermektedir. Çözücü madde seçiminde dikkate alınan temel unsurlar, cevherin tipi, uranyum mineralinin yapısı ve gang minerallerinin kompozisyonudur. Zor çözünen oksitlere ve belli dereceye kadar piçblende kimyasal olarak bağlı olan uranitit gibi başlıca uranyum minerallerinin karbonatlar ile çözündürülmesi zor olmaktadır. Bu tip cevherlerin çözündürülmesinde kimi zaman konsantre asitler bile kullanılabilir. Bütün ikincil uranyum minerallerin çözünme davranışları, liç işlemi esnasında sağlanan diğer koşullarla ilişkili olarak, aside ve alkaliye bağımlı olarak gelişmektedir. Bununla birlikte, cevherde kalsit, dolomit vs. gibi minerallerin bulunması halinde, asidik çözündürme işleminde çözücü sarfiyatının artması dolayısıyla karbonat liçi daha çok uygulama alanı bulmaktadır. Eğer cevherde karbonatlı ve silikatlı cevherler çoğunlukta ise asidik çözücüler tercih edilmektedir. [5]

Uranyum cevherlerinin çözündürülmesinde; sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, soda külü, sodyum bikarbonat ve amonyum karbonat gibi reaktiflerin tümü kullanılabilir. Liç işleminde büyük miktarlarda malzemenin işleme sokulması

sebebiyle çözücü maddenin maliyeti, nihai maliyeti büyük ölçüde etkilemektedir. Sülfürik asit en ucuz çözücü reaktif olarak gösterilebilmektedir. HCl ve amonyum karbonat yüksek maliyetlerinden dolayı nadiren uygulama alanı bulan reaktiflerdir. Eğer çözündürme işleminde bir yükseltgene ihtiyaç duyulmakta ise sülfürik asit belli miktarlarda nitrik asit, pirolusit, sodyum klorat, sodyum nitrat ve benzeri oksidanlarla karıştırılarak liç işlemine sokulmaktadır. Nitrik asit genellikle yüksek uranyum içeren cevherlerin ya da konsantrelerin çözündürülmesinde kullanılmaktadır. Güçlü oksitleyici özelliklerinden dolayı uranyum için uygun bir çözücü olan nitrik asit, yüksek fiyatı dolayısıyla sınırlı olarak kullanım alanı bulabilmektedir. [5]

Kanada, Eldorado Beaverlodge madenindeki karbonat liç uygulamasında günde 1650 ton % 0.21 U_3O_8 içerikli cevher flotasyon işlemine tabi tutularak pirit konsantresi alınmakta, flotasyon artığı karbonat liçine tabi tutulmaktadır. Uranyumun %92 verimle kazanıldığı tesiste flotasyon konsantresi, asit liç işlemine tabi tutulmaktadır. [13]

Güney Afrikadaki Dagafontein Mines Limited şirketine ait uranyum zenginleştirme tesisinde ayda 150000 ton % 0.02 U_3O_8 içerikli cevher altın kazanımından sonra sülfürik asit liçine tabi tutulmaktadır. Paçuka tanklarında gerçekleştirilen çözündürme işlemi vasıtasıyla uranyum %88 verimle çözeltiye alınmaktadır. [12]

3.2.2 Liç Çözeltilerindeki Uranyumun Reçineler İle Zenginleştirilmesi

Yeşil kum ve zeolit gibi doğal maddelerle çözeltilerdeki iyonların değiştirilmesine dair bilgiler yıllar öncesine dayanmakta ve bu maddelerin suların temizlenmesi ve saflaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Bu doğal malzemeler daha sonraları yerlerini, önce kil tipi malzemelere daha sonra da kapasiteleri çok yüksek olan reçinelere ya da organik polimerlere bırakmışlardır. Modern iyon değiştirici reçinelerin ilki 1935 yılında Adams ve Holmes tarafından geliştirilmiştir. Çeşitli reçinelerin, suların saflaştırılmasında kullanım alanı bulmasının yanısıra, üretilen reçinelerin önemli bir kısmı, nadir metallerin konsantre edilmesi ve saflaştırılması gibi farklı amaçlar için kullanım alanı bulmuştur. [14]

İyon değişimi yöntemi, uranyum cevherlerinin çözündürülmesiyle elde edilen liç çözeltilerinin işlenmesinde önemli yer tutan bir yöntemdir. İyon değişimi yöntemi

çöktürme yöntemi ile karşılaştırıldığında, yüksek seçiciliği, çözeltilerin yanısıra pülpere uygulanabilirliği, reçinenin rejenere edilebilmesi ve kimyasal malzeme tüketiminin az olması özelliklerinden dolayı avantaj sağlamaktadır. İyon değiştirme işleminin temel kademeleri şöyle gelişmektedir; [5]

1. Sulu çözelti yükleme kademesinde reçine yatağından geçirilmekte ve bu esnada iyon değişimi reaksiyonu sonucu sulu çözeltideki metal iyonu reçineye bağlanmaktadır. Bu işlem reçine metale doyuncaya kadar devam etmektedir. Daha sonra metal içeren reçine su ile yıkanarak sulu çözelti atıklarının temizlenmesi sağlanmaktadır.

2. Reçineye bağlı metalin reçineden ayrılmasını kapsayan sıyırma kademesi sonucu, değerli metali yeterli konsantrasyonda içeren az miktarda çözelti elde edilmektedir. Daha sonra reçinenin yıkanarak temizlenmesi ve yeniden kullanılabilir duruma getirilmesi gerekmektedir.

İyon değişimi yönteminde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, reçine malzemesinin su ya da sulu çözelti içerisinde çözünmez özelliğe sahip olmasıdır. Bu nokta, reçinenin yıllarca kullanılabilmesi bakımında önem taşımaktadır. Reçinenin çözünmezliği, polimerleşme ve yoğunlaşma esnasında, reçinenin moleküler yapısının tek molekül tabakası oluşturabilmesi için çapraz bağ vermesi sebebiyle gerçekleşmektedir. İyon değiştirici reçinenin su ile temas etmesi halinde, su molekülleri reçine bünyesine nüfuz etmekte ve molekül ağının şişmesine ya da sıkışmasına yol açmaktadır. Buradan anlaşılmaktadır ki, çapraz bağ sayısının artması, şişmeyi ve reçinenin çözünürlüğünü azaltmaktadır. [5,14]

Reçinenin sahip olması gereken diğer önemli bir özellik de, reçinenin asidik, bazik ya da tuz çözeltilerine karşı farklı sıcaklıklarda kimyasal kararlılık göstermesidir. Bu anlamda, reçinelerin kararlılığını arttırmak amacıyla, polimerizasyon için son derece inert organik radikaller seçilmektedir.

Fonksiyonel gruplarına bağlı olarak iyon değiştirici reçineler katyon değiştiriciler (fonksiyonel grupları; $-SO_3 H$, $-COOH$, $-OH$, vs.) ya da anyon değiştiriciler (fonksiyonel grupları; $-NH_2$, $-NH$, $-NH$, vs.) olarak sınıflandırılmaktadır ve bu katyon ve anyonlar reçine ile çözelti arasında yer değişmektedir. Doğal olarak

çözeltideki uranyumun bir anyon ya da katyon değiştirici reçine tarafından ekstrakte edilebilmesi için iyon şeklinde olması gerekmektedir.

Çoğu durumda, uranyum cevherlerinin çözündürülmesinde H₂SO₄ kullanılmaktadır. pH'a ve sülfat iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltideki uranyum anyon ya da katyon formunda olabilmekte ve dolayısıyla seçilecek iyon değiştirici reçine anyonik ya da katyonik yapıda olmaktadır. Uranyum cevherlerinin karbonat liçine tabi tutulması halinde ise çözeltideki uranyum anyon halinde bulunmakta ve iyon değişimi işlemi için anyon değiştirici reçineler kullanılmak durumundadır.

Uranyum teknolojisinde en geniş kullanım alanı bulunan reçineler, fonksiyonel grupları dördüncül baz amonyum olan, kuvvetli bazik anyon değiştirici reğinelerdir. Bu reçineler, sülfürik asit liç çözeltilerindeki ve püplerindeki uranyumun ekstrakte edilmesinde kullanıldığı gibi, karbonat liçi çözelti ve püplerinde de kullanılabilir. Bu reçineler uranyumu anyonik kompleksler halinde ekstrakte ettikleri için oldukça selektifdirler. Daha az selektif olan katyon değiştirici reçineler nadiren kullanılmaktadırlar. [5]

3.2.3. Liç Çözeltilerindeki Uranyumun Solvent Ekstraksiyon ile Zenginleştirilmesi

Berthelot ve Jungflesch'in metal iyonlarının birbiri içerisinde çözünmeyen iki sıvı faz arasında dağılmasını kapsayan kanunları ifade etmelerinin üzerinden yaklaşık bir asır geğmiştir. O zamandan bu yana çözeltiler ve metal kompleksleri ile ilgili bilgilerin ve teorilerin geliştirilmesiyle birlikte, solvent ekstraksiyon teorisi ve tekniği ilerlemeler göstermiştir. [15]

Solvent ekstraksiyon (sıvı-sıvı ekstraksiyonu) işlemi aşağıda genel olarak ifade edildiği gibi tersinir bir reaksiyon ile geręekleřmektedir.



Birinci kademedede (yükleme kademesi) metal (M) sıvı fazdan organik faza (E), ME kompleksi olacak şekilde transfer olmakta ve bu denklemde denge durumu soldan sağa doğru gelişmektedir. Birinci kademenin tersi olan ikinci kademedede

(sıyırma kademesi) metal, organik fazdan sulu faza transfer olmakta ve denge soldan sağa doğru gelişmektedir.

Buradan da görülmektedir ki, metallerin solvent ekstraksiyonu, yükleme ve sıyırma kademeleri arasındaki denge koşullarının sağlanmasını gerektiren basit bir işlemdir. İşlemin basitliği, solvent ekstraksiyonun metalurjik işlemlerde ve başka alanlarda kullanılmasını cazip hale getirmektedir. Solvent Ekstraksiyonun metalurjik işlemler dışındaki uygulama alanları arasında petrol ve petrokimyasal ürünlerin saflaştırılması, ilaç endüstrisinde penisilin ve efedrin üretimi, kömür katranı üretimi, gübre endüstrisi, atık sulardan fenol ve metil etil keton gibi organik sıvıların uzaklaştırılması, kahve çekirdeğinden kafein kazanımı ve sıvılaştırılmış doğalgazdan hidrojen sülfid kazanımı sayılabilmektedir. [16,17]

Çözeltilerden ya da pülplerden uranyum kazanımında solvent ekstraksiyonun iyon değiştirici reçinelere göre bir çok avantajı bulunmaktadır. Kullanılan özütleyicilerin (solventlerin) uranyum ekstraksiyon kapasiteleri, iyon değiştirici reçinelere göre daha fazladır. Böylece, aynı miktarda çözelti işleme alındığında kullanılması gereken solvent miktarı, reçineye göre çok daha az olmaktadır. Ayrıca solvent ekstraksiyonda kullanılan organik solventlerin rejenerasyonu reçineye göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, solvent ekstraksiyonda kullanılan solventler reçinelere nazaran daha ucuz maddelerdir. [5]

İyon değiştirici reçinelere göre bahsedilen solvent sistemleri kimi zaman tek bir cins organik içermektedirler. Ancak, özel durumlarda, ekstraktan niteliğindeki organğin doğrudan solvent olarak kullanımı, fiziksel formu itibarıyla uygun olmayabilmektedir. Bu durumda ekstraktan olarak kullanılan organik, seyreltici ya da taşıyıcı solvent olarak adlandırılan bir sıvı içerisinde çözündürülerek, solvent sistemi oluşturulur. Solvent ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan taşıyıcı solventlerde aranan en önemli özellikler organik fazın vizkozitesini düşüren seyreltici ortam vazifesi yapması ve organik faz ile sulu fazın temasını kolaylaştırmasıdır. Taşıyıcı solventte aranan diğer özellikler ise; çözelti içerisinde kompleks yapmış ya da yapmamış olan ekstraktan ile kararlı bir bileşik yapması, sulu faz içerisindeki çözünürlüğünün düşük seviyede olması, parlama noktasının yüksek olması, tesis bazındaki işlem şartlarında yüksek kararlılık göstermesi ve ucuz olması sayılabilir

Ekstraktana taşıyıcı solvent ilave edilmesi noktasında dikkat edilmesi gereken husus, oluşan kompleksin çözelti formunda kalmasıdır. Aksi halde, ekstraksiyon işlemi sırasında üçüncü bir fazın teşekkülü söz konusu olmaktadır. Üçüncü faz oluşumunu engellemek için, ekstraktan ve seyreltici organiğin üçüncü faz oluşumuna mahal vermeyecek türden seçilmesi gerekmektedir. Eğer bu problem aşılammakta ise, solventlik özelliklerini arttırmaya yönelik olarak destekleyici bir solventin ilave edilmesi gerekmektedir. Sulu fazda çözünme özelliğine sahip olan bazı solventlerin (örn: Alkoller) destekleyici olarak kullanıldığı sistemlerde solvent kayıpları söz konusu olmaktadır. Bu tür kayıplar destekleyici solventin seçiminde dikkate alınmakta, ancak destekleyici solventin hem ekstraksiyonun verimine hem de nihai denge koşulları üzerinde yarattığı olumlu etki, sözü geçen kayıpların gözardı edilmesini sağlamaktadır.

Solvent kayıpları sadece destekleyici solventin özelliğine göre ortaya çıkan bir sorun değildir. Buharlaşıma, çözünme ya da solvent ekstraksiyon tesislerinde malzeme akışı gibi sebeplerden kaynaklanan solvent kayıpları, prosesin ekonomik uygunluğunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu kayıplar, bir çok organik bileşiğin flora ve fauna üzerinde olumsuz etkileri bulunmasından dolayı kirlilik problemi de yaratabilmektedirler. [16]

3.2.3.1.Solvent Ekstraksiyon Teorisi

Solvent ekstraksiyon işleminde yeralan çözelti sistemleri birbiri içerisinde çok az çözünen ya da hiç çözünmeyen sulu ve organik çözeltilerden ibaret olmaktadır. Metal içeren sulu faz, metali ekstrakte edecek olan organik faz ile karıştırıldığında, metal iki faz arasında dağılım göstermektedir. Dağılım sisteme bağlı olarak fiziksel ya da kimyasal yapıda olabilmektedir. [16]

Fiziksel yapıdaki işlemler, arsenik (III), antimuan (III), germanyum (III) ve cıva (II)'nin halitleri gibi basit, yüksüz kovalent moleküllerin karbon tetraklorür gibi solventlere yüklenmesidir. Bu sistemlerin haricinde metallerin ekstraksiyonu kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla oluşmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar, sulu fazdaki metal iyonları ile organik fazdaki bir ya da bir çok bileşik arasında gerçekleşmektedir.

Metal iyonlarının organik faza yüklenebilmeleri için organik kökenli iyonlar ile nötr yapıli kimyasal bileşikler oluşturmaı gerekmektedir. Fakat, genellikle sulu çözeltideki bir metal iyonu su molekülleri ile çevrili olarak bulunmakta ve organik faza geöme yönünde çok az eğilim göstermektedir. Dolayısıyla gerekli transferin gerçekleştirilmesi amacıyla metal iyonunun modifiye edilmesi gerekmektedir. Bir metal iyonunun ekstrakte edilebilir hale getirilebilmesi için nötr hale getirilmesi ve metali hidrate hale getiren su moleküllerinin başka molekül ya da iyonlarla yer değıştirmesi, yani metal iyonunun, kendisini nötr hale getirecek ve etrafındaki hidrasyon suyuyla yer değıştirecek zıt yüklü bir iyon ile kompleks yapması gerekmektedir. Metal iyonunun kompleks yapması, hidrate su moleküllerinin, başka moleküller ile yer değıştirmesi olarak basitöe tarif edilebilmektedir. [15]

Sulu fazdaki iyonik maddelerin türü ve konsantrasyonu metallerin ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Gerek ekstrakte edilecek olan metalin sulu fazdaki diğeri iyonlarla kararlı bileşikler yapması, gerekse metali ekstrakte edecek olan organik solventin sulu çözeltideki diğeri iyonlar ile kompleks yapması, solvent ekstraksiyon işlemini zorlaştırmaktadır. Örneğın fosforik asitten uranyum kazanımında yaygın olarak kullanılan ekstraktanlardan biri olan Di-etilhekzil fosforik asit aynı zamanda da sulu çözeltideki nadir metallerle de (örn: vanadyum) kompleks yapmakta, böylece uranyumun seçimli olarak ekstraksiyonu tam olarak sağlanamamaktadır. Yine sulu çözeltideki bir takım iyonların konsantrasyonu solvent ekstraksiyon açısından önem taşımaktadır. Örneğın sulu çözeltideki uranyumun değeriğeri ekstraktan ile kompleks yapabilmesi açısından önem taşımakta, bu değeriğeri de sulu çözeltideki Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının konsantrasyonuna bağılı olmaktadır. [18]

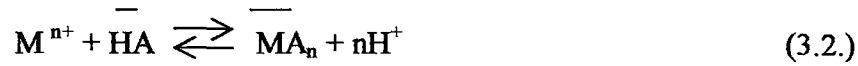
Metal ekstraksiyon sistemlerinde ekstrakte edilen metal iyonlarının yapısının büyük önem taşıdığı görölmektedir. Metal iyonlarının organik faza yüklenebilmesi için gerekli olan kimyasal bileşik oluşumu üç yolla gerçekleştirilmektedir. [15]

- 1- Bileşik oluşumuna dayanan sistemler.
- 2- İyon ortaklığına dayanan sistemler
- 3- Solvasyona dayanan sistemler

Bileşik Oluşumuna Dayanan Sistemlerde Şelatlar

Solvent ekstraksiyon teorisinde yer alan metal ekstraksiyon sistemlerinin büyük bir kısmı metal-şelat komplekslerine dayanmaktadır. Şelatlayıcı ekstraktanların kullanıldığı ekstraksiyon sistemlerinde ekstraktanın oksijen ve nitrojen atomları metal iyonu ile bağ oluşturarak kararlı bir zincir yapısı oluşturmaktadır. [15,16]

Bir metal iyonunun (M^{n+}), ekstrete edici organik (HA) tarafından ekstraksiyonunu ifade eden en basit denklem aşağıdaki gibidir;



Denklemden de görüldüğü gibi proses, HA' nın iyon değiştirici reçine olarak kabul edilmesi durumunda katı-sıvı iyon değişimi yöntemi ile benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla solvent ekstraksiyon işlemi sıvı-sıvı iyon değiştirme olarak da tarif edilebilmektedir. Buna göre şelatlayıcı ve asidik ekstraktanların kullanıldığı sistemler katyon değişimi sistemleri, amin ekstraktanların kullanıldığı sistemler ise anyon değişimi sistemleri olarak adlandırılmaktadır.

Bu sistemlerde dikkate alınması gereken en önemli noktalardan biri, çeşitli iyonların konsantrasyonlarından çok aktiviteleridir. Metal konsantrasyonunun düşük olduğu hallerde aktivite ve konsantrasyon değerleri eşit olarak kabul edilebilmektedir. Ancak tuz konsantrasyonunun genellikle 0.1 M' dan yüksek olduğu uygulamalarda, aktivite ve konsantrasyon arasında önemli farklılıklar oluşmaktadır. [15]

3.2. no' lu denklemde görüldüğü gibi, metal iyonlarının ekstraksiyonu ağırlıklı olarak sulu fazın denge pH' ına bağlı olmaktadır. Hidrojen iyonun konsantrasyonunun artması halinde denge, reaksiyonun sol yönünde ilerleyeceği için ekstraksiyon azalmaktadır. Tam tersi olarak pH' ın artması durumunda metal ekstraksiyonu artmaktadır. Ancak metal iyonlarının hidroliz olduğu pH değeri sınır noktası olarak dikkate alınmaktadır.

3.2. no' lu denklem için sistemin denge sabiti;

$$K_E = \frac{(MA_n)}{(M^{n+})} \cdot \frac{(H^+)^n}{(HA)^n} \quad (3.3.)$$

şeklindedir. Kütle hareketi kanununa göre bir kimyasal reaksiyonun hızı, tepkimeye giren maddelerin aktiviteleriyle orantılıdır. Aktivite konsantrasyon olarak da değerlendirilebilmektedir. 3.3. no' lu denklem, işlemin kinetiği hakkında fikir vermemekle beraber, reaksiyona girenlerden ya da ürünlerden birinin konsantrasyonunun değişmesi halinde, sistemin kendisini denge sabitini sabit tutacak şekilde ayarlayacağını ifade etmektedir. Örneğin, eğer sulu çözeltideki metal konsantrasyonu artarsa, K_E ' nin sabit kalabilmesi için organik faza geçen metal miktarı artmaktadır. Bu durum doğal olarak daha fazla metali ekstrakte edebilecek kadar serbest ekstraktan bulunması halinde gerçekleşebilmektedir.

Metal iyonunun sulu ve organik faz arasındaki dağılım oranı ekstraksiyon katsayısı, E , ya da dağılım katsayısı, D , şeklinde ifade edilmektedir.

$E = \text{Organik fazdaki metal konsantrasyonu} / \text{Sulu fazdaki metal konsantrasyonu}$

$$E = \frac{(MA_n)}{(M^{n+})}$$

Ekstraksiyon katsayısı bir sabit değildir, birimi yoktur ve sadece bir metalin ne kadar iyi ekstrakte edilebildiğinin ölçüsü olan bir sayıdır. Ekstraksiyon katsayısının değeri, faz oranı, ekstraktan konsantrasyonu, sıcaklık, pH, sulu ve organik fazda metal kompleksleşmesi ve sulu fazdaki metal konsantrasyonu gibi bir çok faktöre bağlı olmakta ve sonuçların elde edildiği çalışma koşulları belirtilmeden, tek başına bir anlam ifade etmemektedir.

3.3. no' lu denge sabiti eşitliğinde ekstraksiyon katsayısını yerine yazdığımızda denklem;

$$K_E = E \cdot \frac{(H^+)^n}{(HA)^n} \quad \text{ve} \quad E = K_E \cdot \frac{(HA)^n}{(H^+)^n} \quad (3.4.)$$

halini almaktadır. Buradan da anlaşılabileceği gibi ekstraksiyon katsayısı denge sabiti ve solvent fazdaki organik konsantrasyonunun n' inci kuvvetiyle doğru, sulu fazdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Aynı denklemde ekstraksiyon katsayısının toplam metal konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülmektedir. Organik konsantrasyonunun, kendisine yüklenen metalin konsantrasyonunun etkisiyle değişmeyecek kadar yüksek olması halinde denklem şu şekilde basitleştirilebilmektedir;

$$E = \frac{K^*}{(H^+)^n} \quad (3.5)$$

$$K^* = K_E (HA)^n$$

Bu koşullar altında ekstraksiyon katsayısının sadece $(H^+)^n$ ' nın bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.

Sistemin hidrojen iyonu konsantrasyonu hem metal iyonlarını hem de ekstraktı etkilemektedir. pH'ın yükselmesi halinde metal hidroliz olmakta ve ekstraksiyonda problem oluşmaktadır. pH'ın düşmesi ise, ekstraksiyon reaksiyonunu ters çevirmesinin yanı sıra, metal iyonlarının sulu fazdaki komponentler ile kompleks yapması sonucunda ekstrakte edilemeyen metal komplekslerinin oluşmasına sebep olmaktadır.

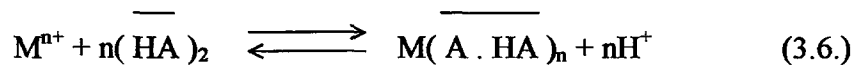
Ancak solvent ekstraksiyon sistemleri her zaman, özellikle uygulamada, böyle basit eşitlikler ile ifade edilememektedir. Ekstraktanın ve metal ekstraktan kompleksinin iki fazda dağılımı, asidin hidrolizi ya da anyon konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan iyon ortaklığı gibi etkiler neticesinde, işlem esnasında gerçekleşen reaksiyonlar karmaşıklaşmaktadır. [15]

Bileşik Oluşumuna Dayanan Sistemlerde Asidik Ekstraktanlar

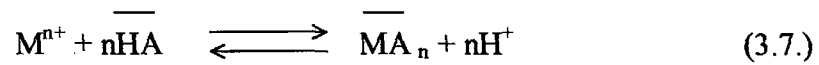
Asidik ekstraktanlara dayanan ekstraksiyon mekanizmalarının tarifi, şelatlayıcı ekstraktanlara göre daha karmaşık olmaktadır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu, ekstraktan ve metal iyonu konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi şelatlama sistemiyle benzerlik göstermekle beraber, ekstrakte edilen iyonların kompozisyonları şelatlamaya göre çok daha belirsiz olmaktadır.

Metal iyonları organofosforik asit, karboksilik asit ve sulfonik asit bileşikleriyle ekstrakte edilebilmektedir. Organofosfor ve karboksilik asitler, hidrojen bağı oluşumuna bağlı olarak organik fazda dimer ve polimerler oluşturmaktadır. Ekstraktan bünyesindeki doymamış hidrokarbonların metal iyonları ile bileşik yapma eğilimleri olarak tanımlanan polimerizasyon reaksiyonu, ekstraktanın iki molekülünün reaksiyon yapması halinde dimerizasyon olarak adlandırılmakta ve oluşan bileşiğe de dimer adı verilmektedir. Dimer oluşumun organik ve metal iyonları arasında olabildiği gibi, asidik bir ekstraktan olan Di (2- etilhekzil) Fosforik Asit örneğindeki gibi ekstraktan ile taşıyıcı organik sıvılar arasında da gerçekleşebilmektedir. [19]

Ekstraktan olarak Di (2- etilhekzil) fosforik asit' in kullanıldığı metal ekstraksiyonu çalışmalarında, metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak dimer oluşumu vasıtasıyla metal ekstraktan kompleksi oluşumu sözkonusu olmaktadır. Düşük oranda metal yüklenmesi halinde, metal ekstraksiyonu;



şeklinde gerçekleşmekte, iki ekstraktan molekülü metal iyonu ile hidrojen bağı vasıtası ile dimer oluşturmaktadır. Buna karşılık daha yüksek oranda metal yüklenmesi halinde;



reaksiyonu gerçekleşmekte ve buna göre Di (2- etilhekzil) Fosforik Asit' in dimerizasyonunun etkisi, yüksek metal konsantrasyonlarında yok olmaktadır. [15]

İyon Ortaklığına Dayanan Sistemler

İyon ortaklığına dayanan sistemlerin incelenmesi daha önce hakkında bilgi verilen sistemlere göre daha karmaşık olmaktadır. Bu karmaşıklık iyonik gücü 0.1 M' dan daha yüksek olan çözeltilerdeki iyonların davranışlarının anlaşılmasından kaynaklanmaktadır.

İyon ortaklığı, diğer ismiyle dış – küre kompleksleşmesi, zıt yüklü iyonlar arasındaki fiziksel çekim kuvvetlerinin etkileri neticesinde oluşmaktadır. Örneğin, A^+ ve B^- iyonlarının ortaklığı sonucunda $A^+.B^-$ kompleksi oluşmaktadır. Buna göre;



İyon ortaklığı sabiti ise;

$$K_{Ass} = \frac{(A^+.B^-)}{(A^+)(B^-)}$$

şeklinde ifade edilmektedir. [15]

Solvasyona Dayanan Sistemler

Ekstraksiyon sistemleri içerisinde önemli yer tutan sistemlerden bir tanesi de solvasyona dayanan sistemlerdir. Bu sistem, inorganik molekül ya da komplekslerin oksijen içeren organik ekstraktan içerisinde solvasyonu prensibine dayanmaktadır.

Çözünmeye dayanan sistemler içerisinde yer alan ekstraktanlar iki farklı grupta incelenebilmektedir. Eterler (C - O - C), esterler (- COOR), alkoller (C - OH) ve ketonlar gibi oksijenin karbon ile bağ yaptığı grup ve alkil-fosfat esterleri ($\square P=O$) gibi oksijenin fosfor ile bağ yaptığı grup. Ekstraktan türlerinin karşılaştırılması gereken önemli özelliklerden biri su ile olan etkileşimleridir. Yüksek kutuplaşma seviyesindeki organofosfor bileşikleri su molekülleri ile rekabet edebilmekte ve metal atomunun ilk hidrasyon çeperindeki su molekülleri ile yer değiştirebilmektedir. Eterler ve ketonlar ile çalışılan sistemlerde, organik ve metal

bileşenleri arasında hidrojen bağı aracılığıyla köprüler oluşturması bakımından suya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ekstraktanlar, solvasyon vasıtasıyla hem asitleri hem de metal kompleksleri ekstrakte edebilmektedirler. [15]

Organofosfor esterleri arasında en iyi bilineni ve en yaygın olarak kullanılanı Tri-n-bütil Fosfat (TBP) ve Tri-n-oktil Fosfin Oksit (TOPO)' dur. Fosfor içeren ekstraktanların ekstraksiyon güçleri, fosfat-fosfonat-fosfin oksit sırasına göre, karbon-fosfor bağlarının sayısındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Nötr organofosfor bileşiklerinin su içerisindeki çözünürlükleri de Fosfin oksit-fosfinat-fosfonat-fosfat sırasıyla azalmaktadır. Diğer taraftan bu organiklerin asit içerisindeki çözünürlükleri tam olarak saptanamamakta, genellikle düşük asit konsantrasyonlarında çözünürlük düşük, yüksek asit konsantrasyonlarında kimi zaman ekstraksiyonu engelleyebilecek kadar yüksek olmaktadır. [15]

3.2.3.2. Sıyırma

Sıyırma reaksiyonu yükleme reaksiyonuna zıt yönde gelişmektedir. Reaksiyonun zıt yönde gelişebilmesi için metalin ekstraktan ile kompleks yapması için gerekli olan koşulların ters çevrilmesi gerekmektedir.

3.2. no' lu reaksiyonda, reaksiyonu ters çevirmek amacıyla, organik fazdaki metal sıyırılmadan önce değiştirilecek etken sulu fazın hidrojen iyonu konsantrasyonudur. Sıyırma işleminin gerçekleşmesi için, reaksiyonu sola çevirecek kadar yüksek konsantrasyonda asit kullanılması gerekmektedir. [15]

Bunun yanısıra yükleme kademesinde önemli birer faktör olan sıcaklık ve oksidasyon-redüksiyon koşulları da ters çevrilmelidir. Örneğin metalin ekstraktan ile yapacağı kompleks düşük sıcaklıkta kararlılık gösteriyorsa, sıyırma işlemi bu kararlılığın devam etmemesi için yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır. Yine aynı şekilde, yükseltgen koşullarda metal-ekstraktan kompleksi oluşumu söz konusu ise sıyırma işleminden önce metal indirgenmekte ve metal-ekstraktan kompleksinin bozunumu sağlanmaktadır.

Ekstrakte edilen bileşenlerin stabilitesi ve organik solventin kompozisyonu sıyırma çözeltilisinin türünü ve konsantrasyonunu belirlemektedir. Özellikle uranyumca yüklü organik çözeltilerin sıyırılmasında, sıyırma çözeltilisi olarak genellikle derişik H_3PO_4 ve HF gibi asitler, ya da Na_2CO_3 ve $(NH_4)_2CO_3$ gibi karbonatlı çözeltiler kullanılmaktadır. [20]

Metal ekstraksiyonunun gerçekleşmesi için yüksek tuz ve asit konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulan iyon ortaklığı ve solvasyon sistemlerinde su kullanılarak gerçekleştirilen sıyırma işlemi genellikle reaksiyonun sola doğru gelişmesi için yeterli olmaktadır. [15]

3.2.4. Sıvı Membran Teknolojisi

Genel membran teknolojisi içinde yer alan sıvı membranlar, çözeltilerden ve gaz karışımlarından istenilen maddenin kontrollü olarak transferini sağlamaktadırlar. Bu özelliklerinden yararlanılarak geliştirilen arıtma ve zenginleştirme yönteminde, üç sıvı fazın (özütlenen, özütleyen ve sıyırıcı) birarada bulunduğu bir sistemle özütleme ve sıyırma aynı anda gerçekleşmektedir.

Emülsiyon sıvı membranlarda ilk uygulama 1968'de N.N.Li tarafından hidrokarbonların arıtılması konusunda gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları kirli suların temizlenmesi, biyokimya ve eczacılık gibi değişik dallarda kullanılmıştır.

Son beş yıl içinde de hidrometalurji alanında Cu , Co , Ni , Zn , U gibi metallerin sulu fazdan kazanılması amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Sıvı yüzey membranın uygulanması sıyırıcı fazla özütleyici membran fazın birlikte emülsiyon oluşturması esasına dayandığından, hazırlanacak emülsiyonun, vizkozite, kararlılık, çözünürlük, seyrelme gibi özellikleri ve tipi de kütle transferini etkilemektedir. [4]

3.2.5. Çözeltilerden Uranyumun Çöktürülmesi

Uranyum zenginleştirmede uygulanan hidrometalurjik işlemlerin nihai kademesini, uranyum konsantrelerinin çöktürülmesi işlemi oluşturmaktadır. Uranyumun çöktürülmesi doğrudan liç çözeltilerine uygulanabildiği gibi, genellikle iyon değiştirme ya da solvent ekstraksiyon işlemlerinin sonucunda elde edilen uranyumca zengin çözeltilere uygulanmaktadır.

Uranyum cevherlerinin karbonat liçine tabi tutulması sonucunda elde edilen çözeltiler doğrudan çöktürme işlemine tabi tutulmaktadır. Bazı durumlarda asit liç çözeltilerine de doğrudan çöktürme işlemi uygulanabilmektedir.

Liç çözeltilerinden uranyumun fosfat bileşikleri halinde doğrudan çöktürülmesi, liç çözeltilerinin belli miktarlarda fosfat iyonu içermesi halinde olumlu sonuçlar verebilmektedir. Dört değerlikli uranyumun fosfat ile yaptığı bileşikler, asidik ortamda uranilfosfatlara göre daha düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bu sebeple uranyumun dört değerlikli uranyum-fosfat bileşikleri halinde çöktürülmesi selektif bir yöntem olarak gözükmektedir.

Ancak liç çözeltilerinden uranyumun doğrudan çöktürülmesi, karmaşık, yeteri kadar selektif olmayan ve otomasyonu zor olan bir işlem olduğu için bir çok tesis iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonla uranyumu konsantre ettikten sonra çöktürme işlem kademesini uygulamaktadır. [5]

Sodyum hidroksit, amonyum oksit ve magnezyum oksit iyon değiştirme işlemlerinden sonra elde edilen sıyırma çözeltilerinden uranyumun çöktürülmesinde kullanılmaktadır.

A.B.D.'deki Susquehanna-Western Inc.'e ait günde 500 ton cevher işleyen Uranium Mill tesisin karbonat liç devresinden elde edilen 4 g/l U_3O_8 içerikli çözeltideki uranyum kostik soda ile çöktürülmekte ve çökeltinin tenörü % 78 U_3O_8 olmaktadır. Yine Güney Afrikadaki Dagafontein Mines Limited şirketine ait uranyum zenginleştirme tesisinde yüklü sıyırma çözeltisindeki uranyum pH 7' de amonyum gazı ilave edilerek amonyum diuranat formunda çöktürülmektedir. [12]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Fosforik asitten uranyum kazanma olanaklarının araştırılmasına yönelik olarak gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon deneyleri, uranyumun sulu fazdan organik faza transfer edildiği yükleme ve organik fazdan tekrar asit faza transfer edildiği sıyırma kademelerini kapsamaktadır. Deneysel çalışmalar sırasında yükleme deneylerine ağırlık verilmiş, böylece sıyırma kademesine göre metal ekstraksiyonunun daha zor gerçekleştiği yükleme kademesinin mekanizmasının daha detaylı araştırılması amaçlanmıştır.

Yükleme deneyleri sırasında % 53 P_2O_5 içerikli, 205 mg/l uranyum konsantrasyonundaki fosforik asit numunesi kullanılmıştır. Deneylerde $D_2EHPA+TOPO$ sinerjik organik çifti solvent olarak kullanılmıştır.

4.1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numune

Deneysel çalışmalarda kullanılan numune Türkiye Gübre Fabrikaları A.Ş.' ye ait Yarımcı Tesislerinden temin edilmiştir. Firma yetkilileri tarafından Fas kökenli olduğu belirtilen yaklaşık 150 litre fosforik asit deneylere esas olan numuneyi oluşturmuştur.

4.2. Numunenin Özellikleri

Solvent ekstraksiyon deneylerinin yürütüldüğü fosforik asit numunesinin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 4.1.' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Fosforik Asit Numunesinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

U	205 mg/l	Mg	8012,5 ppm
V	282 ppm	Al	997,9 ppm
Th	4 ppm	Na	1032 ppm
Ti	114 ppm	K	866 ppm
Zn	712 ppm	Si	240 ppm
Cd	30 ppm	C	0.97 g/l
Ni	60 ppm	Fe _t	3.38 g/l
Mo	24 ppm	Fe ⁺²	1.49 g/l
Cu	39 ppm	P ₂ O ₅	% 53.17
As	13 ppm	H ₃ PO ₄	% 73.42
F	1.94 g/l		
KatıPartikül		0.15 g/l	
emk		400mV	
Renk indisi		1.19 (408nm)	
Özgül Ağırlık		1.62 g/cm ³	

4.3. Yöntem ve Techizat

Fosforik asitten uranyumun kazanılması sürecinde, çöktürme işlemi öncesi uranyumun zenginleştirilmesi ve fosforik asitteki emprütelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla fosforik asit numunesi üzerinde solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneyleri yükleme ve sıyırma olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Uranyumun fosforik asitten solvent ekstraksiyonunda teknolojik uygulamalar ve yapılan ön denemeler dikkate alınarak, uranyumun organik faza geçiş kademesinde (yükleme) organik solvent olarak Di (2- etilhekzil) fosforik asit (D₂EHPA) ile tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) sinerjik çiftinin; uranyumun organik fazdan tekrar sulu faza geçişinde (sıyırma) H₃PO₄ ile HF kullanılması kararlaştırılmıştır. Yükleme deneylerinde uranyumun organik faza geçişini etkileyen faktörler ve deney sırasında bu faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki gibidir.

- Asit berraklığı : 0.139-0.296-0.513 (408 nm' de absorbsiyon)
- Çözelti sıcaklığı : 20-30-40-50°C
- D₂EHPA/TOPO (v/v) oranı : 10/1-8/1-6/1-5/1-4/1
- Asit konsantrasyonu : %10-15-20-25-35 P₂O₅

- Organik konsantrasyonu : 0.5M D₂EHPA+0.125M TOPO
0.7M D₂EHPA+0.18M TOPO
1M D₂EHPA+0.25M TOPO
1.5M D₂EHPA+0.38M TOPO
- Asit/organik (v/v) faz oranı : 1/1-2/1-4/1-8/1

Yükleme deneylerinde, asit berraklığı çözelti sıcaklığı ve D₂EHPA/TOPO (v/v) oranının organik faza uranyum transferine etkisi incelenirken, etkisi incelenen faktörler değiştirilip, diğer faktörler sabit tutulmuştur. Deneyler sırasında, asit konsantrasyonu, organik konsantrasyonu ve asit/organik faz oranının birbirleriyle etkileşiminin kompleks bir karakter gösterdiği belirlendiğinden, her bir asit/organik faz oranında, asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonu yukarıda belirtilen değerleri alacak şekilde değiştirilerek deneyler yapılmış, uranyumun organik faza geçişi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

0.5M D₂EHPA+0.125M TOPO organik konsantrasyonunda yapılan deneyler sadece %15 P₂O₅ asit konsantrasyonunda, %10 ve 20 P₂O₅ asit konsantrasyonunda yapılan deneyler ise sadece 2/1 asit/organik faz oranında gerçekleştirilmiştir.

%10-15-20-25-35P₂O₅ konsantrasyonlarındaki asitlerin uranyum konsantrasyonlarının ise sırasıyla; 26-39-56-79-97 mg/l olduğu saptanmıştır.

Yükleme deneylerinde elde edilen uranyumca yüklü organik çözelti üzerinde yapılan sıyırma deneylerinde, sıyırıcı sulu çözelti olarak H₃PO₄ ve HF incelenmiş, fakat HF ile yapılan ön deneylerde verimli bir sıyırma olmadığı belirlendiğinden sıyırma çözeltisi olarak H₃PO₄ kullanılmıştır. Sıyırma deneylerinde uranyumun asit faza geçişini etkileyen faktörler ve deney sırasında bu faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki gibidir.

- Çözelti sıcaklığı : 40-50-60 °C
- Karıştırma süresi : 2.5-5-10-20 dakika
- İndirgen madde miktarı : 2.5-5-10-20 mg Fe/l
- Asit/organik (v/v) faz oranı : 1/5-1/10-1/20-1/40-1/80

Sıyırma deneyleri, faktörlerden biri yukarıda belirtilen değerleri alacak şekilde değiştirilirken; diğerleri sabit tutulmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Uranyumun organik fazdan sulu faza transferinin incelendiği deneylerde kullanılan yüklü organik çözelti 155 mg/l uranyum içermektedir.

Ekstraksiyon deneyleri çift gömlekli, sıcaklık kontrollü, 1 litre hacimli, karıştırıcı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün dışındaki su banyosunda sıcaklığı ayarlanan su vasıtasıyla reaktördeki çözelti sıcaklığının sabit tutulmasına çalışılmıştır. Ayrıca, çözelti sıcaklığı ile su banyosunun sıcaklığının aynı kalabilmesi, deney çözeltisi içerisine yerleştirilen pt-100 elemanın (termokupl) bağlı olduğu bir kontrol sistemi ile sağlanmıştır. Çözelti hacimlerinin reaktör için yetersiz olduğu durumlarda ısıtıcı manyetik karıştırıcılar ve ayırma hunileri kullanılmıştır

100-150 ml fosforik asidin faz oranına bağlı olarak uygun hacimlerde organik faz ile temas ettirildiği yükleme deneyleri sırasında asit ve organik faz reaktör içerisinde belli sürelerde ve belli sıcaklıklarda karıştırılmış, karıştırma işleminin sonunda iki faz yoğunluk farklarından dolayı birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan fazlar daha sonra reaktörün altındaki musluk vasıtasıyla ayrı ayrı dışarıya alınmıştır.

Sıyırma deneyleri ise, çözelti miktarlarının az olmasından dolayı beherler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcılar üzerinde ısıtılan çözeltilerin sıcaklıkları pt-100 elemanı ile kontrol edilmiştir. Sıyırma deneylerinde ise 5 ml asit ve yine faz oranına bağlı olarak uygun hacimde yüklü organik temas ettirilmiştir.

Yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri, deney sonunda ekstraksiyon katsayısını ve uranyum verimini hesaplamak suretiyle değerlendirilmiştir. Bunun için uranyum analizleri asit fazdan alınan alikotlar üzerinde yürütülmüş olup, organik fazın uranyum konsantrasyonu hesap yoluyla belirlenmiştir. Asit fazdaki uranyum tayini Shimadzu marka UV-spektrofotometre ile kolorimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. Kolorimetrik tayinde renklendirici olarak 2-(5-Brom-2-pyridilazo)-5-(dietilamino) – fenol kullanılmıştır.

Fosforik asit içerisindeki uranyum iyonlarının değerliğinin (U^{+4} - U^{+6}) belirlenmesinde platin-kalomel elektrod vasıtasıyla yapılan elektromotor kuvveti ölçümlerinden yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda organik solvent olarak Di (2- etilhekzil) Fosforik Asit (D_2EHPA) ile Tri-n-oktil Fosfin Oksit (TOPO) sinerjik çiftinden D_2EHPA ' nın bileşik oluşumuna dayanan asidik bir ekstraktan olduğu bilinmektedir. TOPO' ise solvasyon sistemine dayanan bir ekstraktan olup, nötr organofosforik asit esteridir. [21] Bu iki ekstraktanın sinerjik etkisinin olumluluğu günümüze kadar yapılan bilimsel ve endüstriyel çaplı çalışmalarda saptanmış olduğundan organik solvent olarak tercih edilmişlerdir. Deneysel çalışmalarda, bu organiklerin kimyasal analiz kalitesinde olanları kullanılmış, seyreltilmeleri ise teknik saflıktaki gaz yağı ile gerçekleştirilmiştir.

Sıyırma deneylerinde sıyırıcı çözelti olarak kullanılan H_3PO_4 de kimyasal analiz kalitesindedir.

4.4.Solvent Ekstraksiyon Öncesi Asit Hazırlama İşlemleri

Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan fosforik asit yükleme kademesinden önce deneyleri bozacak unsurları uzaklaştırmak için hazırlık işlemlerine tabi tutulmaktadır.Fosforik asit içerisindeki katı partiküllerin ve karbon ihtiva eden organik maddelerin uzaklaştırılması suretiyle asidin berraklaştırılması ve fosforik asit içerisindeki uranyum iyonlarının solvent ile kompleks yapabilmesi bakımından uygun değeriğe getirilmesi , ön hazırlık işlemlerini oluşturmaktadır.

Fosforik asit üretim sürecinde fosfat kayacından fosforik aside taşınan ($CaSO_4$ taşınımı) katı partiküller ve organik maddeler organik ve asit faz arasında pıhtı oluşturmak suretiyle fazlar arasında metal transferini kısmen engellemekte ve solvent ekstraksiyon işleminde problem yaratmaktadır. Fosforik asidin berraklığı, asidin suya karşı absorbands değeri tespit edilerek belirlenmektedir. Solvent ekstraksiyon deneylerinin sağlıklı olabilmesi için asidin suya karşı 408 nm' de absorbandsının 0.5' in, karbon içeriğinin ise 0.1 g/l' nin altında olması gerekmektedir. [4]

Deneyler sırasında bu tür bir sorunla karşılaşmamak için fosforik asit numunesini aktif bentonit ile karıştırmak suretiyle ön deneyler yapılmıştır. Asidin 1 g/l aktif bentonit ile 30 dakika karıştırılması ve daha sonra filtre bezinden süzülmesi suretiyle

yeterli berraklıkta asit elde edilmiştir. Elde edilen berrak asidin 408 nm' de absorpsiyonu 0.139 seviyesine, karbon içeriği ise 0.1 g/l'nin altına düşmüştür.

Asit hazırlama işlemlerinin diğer kademesini de, uranyumun oksidasyon kademesinin yükseltilmesi oluşturmaktadır. Uranyumun D₂EHPA+TOPO sinerjik çifti ile kompleks yapabilmesi için (U⁺⁶) değerlikte olması gerekmektedir. Uranyumun oksidasyon koşulları Fe⁺³ /Fe⁺² oranına bağlı olarak gelişmekte, Fe⁺³ iyonlarının çoğunlukta olmasına bağlı olarak U⁺⁶ iyonları çoğunlukta olmaktadır. Uranyumun oksidasyon kademesi elektro motor kuvveti (emk) ölçümleri yaparak belirlenmekte, eğer emk' i 300 mV' un altında ise (U⁺⁴), 420 mV'un üzerinde ise (U⁺⁶) çoğunlukta olmaktadır.

Fosforik asit numunesindeki uranyum 0.1 g/l sodyum klorat ilavesi ile yükseltgenmiş ve çözeltinin elektromotor kuvveti 700 mV' un üzerine çıkartılmıştır. Böylece, numunedeki uranyum iyonlarının (U⁺⁶) formunda olması sağlanmıştır.

4.5. Yükleme Deneyleri

Fosforik asitteki uranyumun organik solvent fazına alındığı yükleme deneylerinde asit berraklığı, sıcaklık, (D₂EHPA / TOPO) oranı, faz oranı, asit ve organik konsantrasyonunun solvent ekstraksiyona etkisi ve uranyumun solvent faza geçişi incelenmiştir.

4.5.1. Asit Berraklığının Etkisi

Değişik berraklıktaki asitler ile aşağıda verilen sabit koşullarda deneyler yapılmış ve deney sonuçları tablo 4.2. ve şekil 4.1.' de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan farklı berraklık düzeyindeki üç adet numune berraklaştırılmış asit, berraklaştırma işlemine tabi tutulmamış asit ve bu iki asidin 1/1 oranında karışımından oluşmaktadır.

Deneyin sabit koşulları:

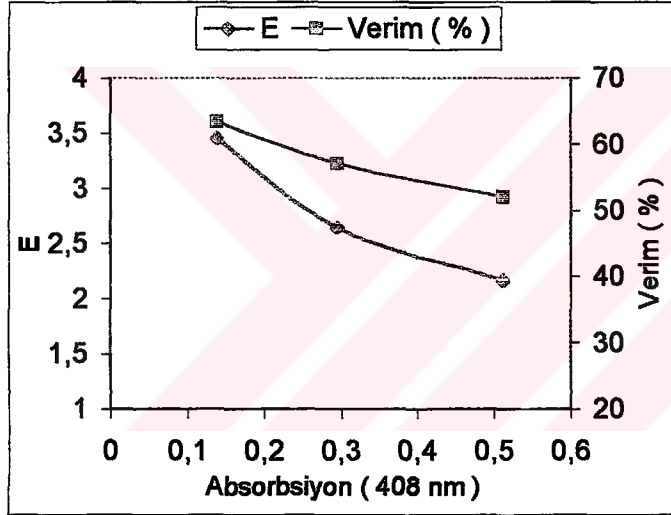
- Organik konsantrasyonu : 0.7M D₂EHPA + 0.18M TOPO
- Asit konsantrasyonu : %25 P₂O₅
- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 2/1

- Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Karıştırma süresi : 3 dakika

Deney sonuçları, asidin berraklaştırılmasının uranyum ekstraksiyonu üzerinde olumlu etkisinin olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Asit Berraklığının Solvent Ekstraksiyona Etkisi

Asit Kalitesi (408 nm' de absorpsiyon)	E	Verim (%)
0,139	3,45	63,3
0,296	2,64	57,0
0.513	2.16	51.9



Şekil 4.1. E ve Veriminin Asit Berraklığına Bağlı Olarak Değişimi

4.5.2. D₂EHPA / TOPO Oranının Etkisi

D₂EHPA / TOPO (v/v) oranının uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği aşağıda verilen sabit koşullarda deneyler yapılmış ve deney sonuçları tablo 4.3. ve şekil 4.2.' de verilmiştir.

Deneyin sabit koşulları:

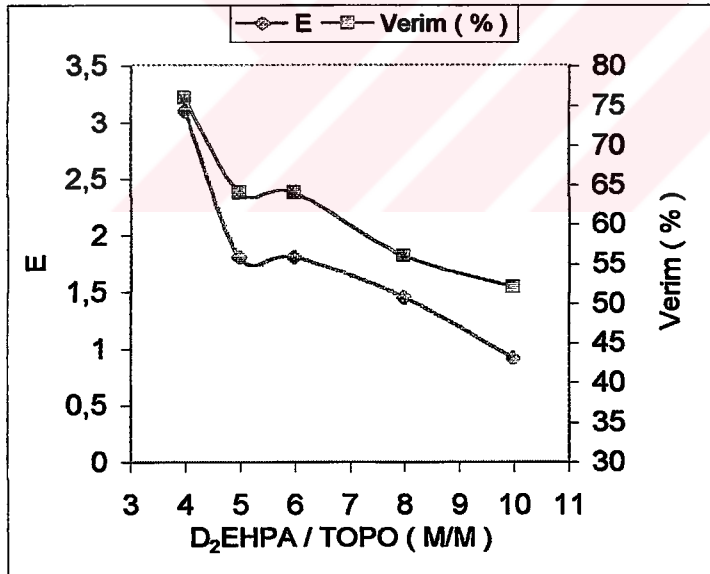
- D₂EHPA konsantrasyonu : 0.7M
- Asit konsantrasyonu : %25 P₂O₅

- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 1/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika
- Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$

D₂EHPA / TOPO oranının etkisinin incelendiği deneylerde 4/1 ve üstündeki oranlarda çalışılarak daha az TOPO kullanmanın koşulları araştırılmış, ancak D₂EHPA / TOPO oranı arttıkça ekstraksiyon katsayısı ve veriminin belirgin bir biçimde düştüğü, bunun yanısıra faz ayrılma süresinin kısaldığı görülmüştür. Solvent ekstraksiyon yönünden en uygun oranın 4/1 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3. D₂EHPA / TOPO Oranının Solvent Ekstraksiyona Etkisi

D ₂ EHPA / TOPO	Boş Asidik Çözelti (mg U/l)	E	Verim (%)	Faz ayrılma süresi (sn)
10/1	47	0,91	52	73
8/1	40	1,45	56	83
6/1	32	1,81	64	115
5/1	32	1,81	64	125
4/1	22	3,10	76	200



Şekil 4.2. E ve Verimin D₂EHPA / TOPO Oranına Bağlı Olarak değişimi

4.5.3. Çözelti Sıcaklığının Etkisi

Çözelti sıcaklığının uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği deneylerde değişik sıcaklıktaki asitler ile aşağıda verilen sabit koşullarda deneyler yapılmış ve deney sonuçları tablo 4.4. ve şekil 4.3.' de verilmiştir.

Deneyin sabit koşulları:

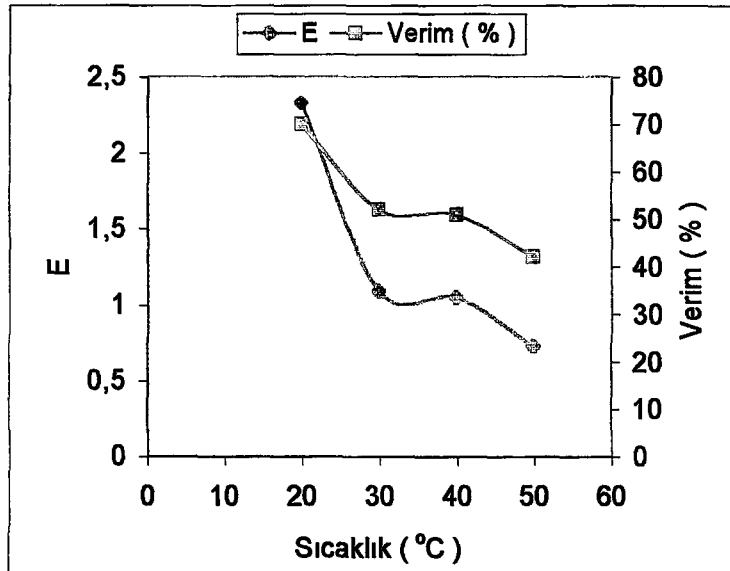
- Organik konsantrasyonu : 0.5M D₂EHPA + 0.125M TOPO
- Asit konsantrasyonu : %25 P₂O₅
- Faz oranı, Asit/Organik (v/v) : 1/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika

Deney sonuçlarında sıcaklık artışının ekstraksiyon katsayısı ve verimi üzerinde olumsuz etkileri olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre uranyum yüklenme reaksiyonunun ekzotermik bir yapıda olduğu doğrulanmaktadır. Ayrıca çözelti sıcaklığındaki artışın faz ayrılma süresini kısalttığı anlaşılmıştır.

Fosfat kayaçlarından fosforik asit üretimi sırasında fosforik asit, proses gereği 50-55°C' de elde edilmektedir. Yukarıda belirtilen olgu karşısında solvent ekstraksiyon için fosforik asidin soğutulması problemi ortaya çıkmaktadır. Deney sonuçları ve teknoloji dikkate alındığında 35 °C dolaylarında solvent ekstraksiyon yapılması uygun görülmüştür.

Tablo 4.4. Çözelti Sıcaklığının Solvent Ekstraksiyona Etkisi

Sıcaklık (°C)	Boş Asidik Çözelti (mg U/l)	E	Verim (%)	Faz ayrılma süresi (sn)
20	27	2,33	70	30
30	43	1,09	52	28
40	44	1,05	51	14
50	52	0,73	42	11



Şekil 4.3. E ve Verimin Çözelti Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi

4.5.4. Faz oranı, Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

Asit konsantrasyonu, organik konsantrasyonu ve faz oranının yüklemeye etkisinin incelendiği deneylerde 1/1, 2/1, 4/1 ve 8/1 faz oranlarında farklı organik ve asit konsantrasyonlarında deneyler yapılmış, her üç faktörün uranyum ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir

1/1 Faz Oranında Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

1/1 faz oranında asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonunun uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği deneyler, aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.5., şekil 4.4. ve şekil 4.5.' da verilmiştir.

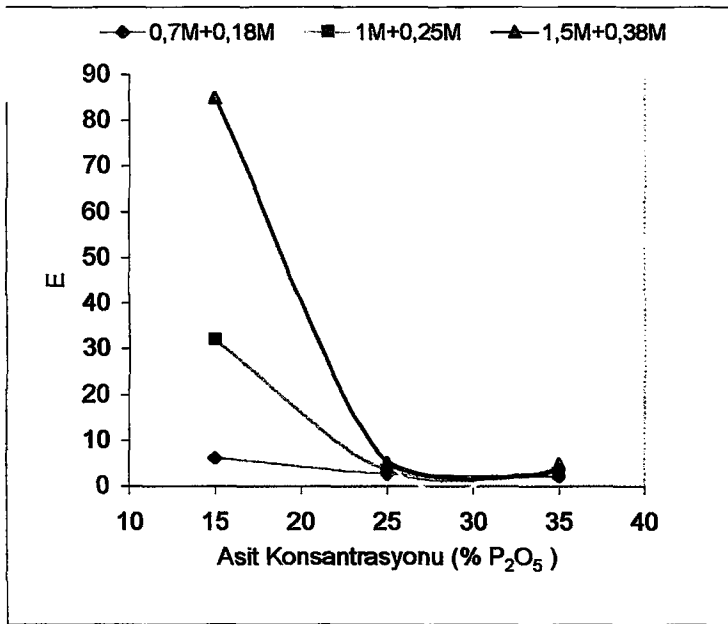
Deneyin sabit koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : $35 \pm 1^\circ\text{C}$
- D₂EHPA/TOPO oranı : 4/1
- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 1/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika

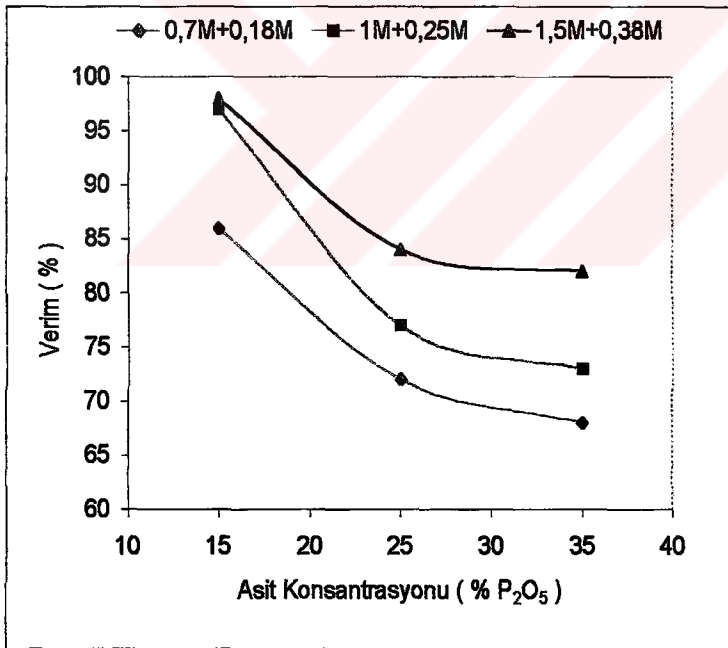
Deney sonuçlarına göre, organik solvent konsantrasyonundaki artış ile ekstraksiyon katsayısı ve verim lineere yakın bir biçimde artarken, başlangıç asit konsantrasyonunun artması, hidrojen iyonu konsantrasyonunu arttırdığından, solvent ekstraksiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. (1/1) faz oranı için %25 P₂O₅' lik asit konsantrasyonu eşik değer olarak kabul edilebilir. %25 P₂O₅' den daha seyreltik asitlerde ekstraksiyon katsayısı ve verimi aniden artarken, %25 P₂O₅' in üzerinde ekstraksiyon katsayısı oldukça düşük düzeylerde kalmaktadır

Tablo 4.5. 1/1 Faz Oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Solvent Ekstraksiyona Etkisi

Organik Konsantrasyonu (D ₂ EHPA+TOPO)	Başlangıç Asidik Çözelti (% P ₂ O ₅)	Boş Asidik Çözelti (mg U / l)	V (%)	E
0,5M+0,125M	15	7		4,6
0,7M+0,18M	15	6,00	86	6,20
	25	22,00	72	2,60
	35	31,00	68	2,13
1M+0,25M	15	1,30	97	32,00
	25	18,00	77	3,39
	35	26,00	73	2,73
1,5M+0,38M	15	0,50	98	85,00
	25	13,00	84	5,08
	35	17,00	82	4,70



Şekil 4.4. 1/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi



Şekil 4.5. 1/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – Verim İlişkisi

2/1 Faz Oranında Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

2/1 faz oranında asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonunun uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.6., şekil 4.6. ve şekil 4.7.' de verilmiştir.

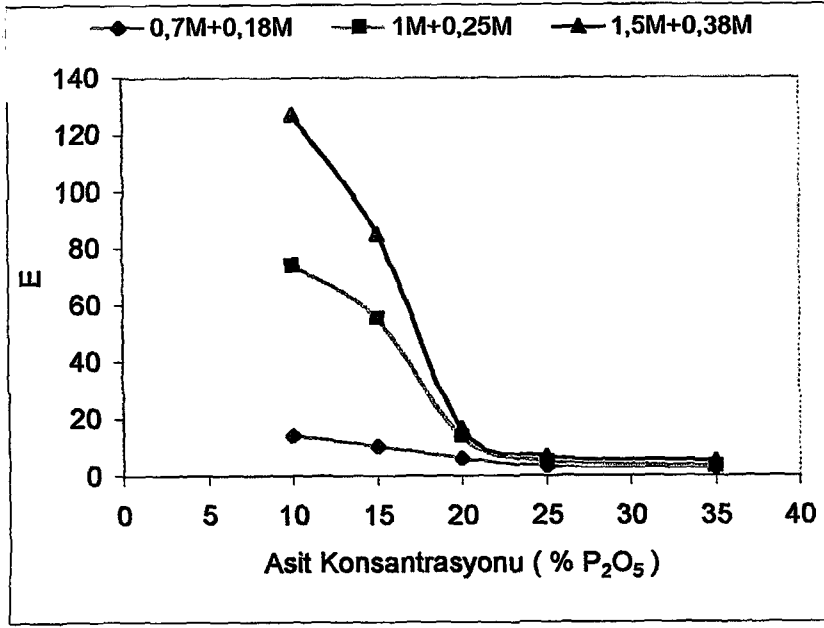
Deneyin sabit koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : 35 °C
- D₂EHPA/TOPO oranı : 4/1
- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 2/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika

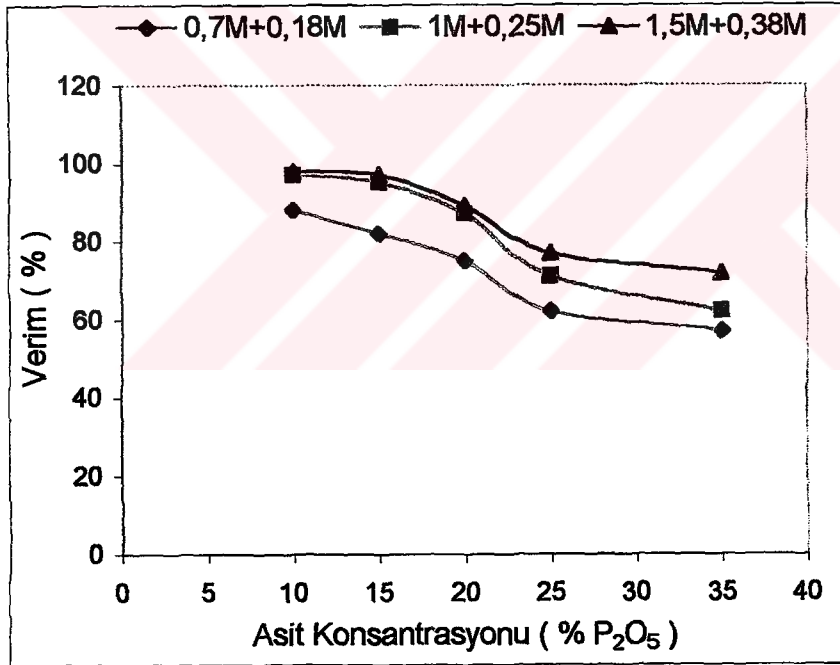
2/1 faz oranında da asit ve organik konsantrasyonunun solvent ekstraksiyona etkisi açısından benzer eğilim söz konusudur. 2/1 faz oranı için kritik asit konsantrasyonu %25 P₂O₅ yerine %20 P₂O₅ olmuştur. Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 P₂O₅ düzeyine kadar düşürülmesi, beklendiği gibi ekstraksiyon katsayısını geliştirmiş, ancak yüksek organik konsantrasyonlarında verimin belirgin bir artış göstermediği anlaşılmıştır.

Tablo 4.6. 2/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

Organik Konsantrasyonu (D ₂ EHPA+TOPO)	Başlangıç Asidik Çözelti (% P ₂ O ₅)	Boş Asidik Çözelti (mg U / l)	V (%)	E
0,5M+0,125M	15	11,3	71	4,94
0,7M+0,18M	10	3,20	88	14,10
	15	7,00	82	10,30
	20	13,93	75	6,03
	25	30,00	62	3,27
	35	42,00	57	2,62
1M+0,25M	10	1,25	97	74,00
	15	1,50	95	55,30
	20	7,00	87	13,90
	25	23,00	71	4,87
	35	37,00	62	3,24
1,5M+0,38M	10	0,40	98	127,00
	15	1,00	97	85,00
	20	6,00	89	16,60
	25	18,00	77	6,78
	35	27,00	72	5,18



Şekil 4.6. 2/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi



Şekil 4.7. 2/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – Verim İlişkisi

4/1 Faz Oranında Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

4/1 faz oranında asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonunun uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.7., şekil 4.8. ve şekil 4.19.' da verilmiştir.

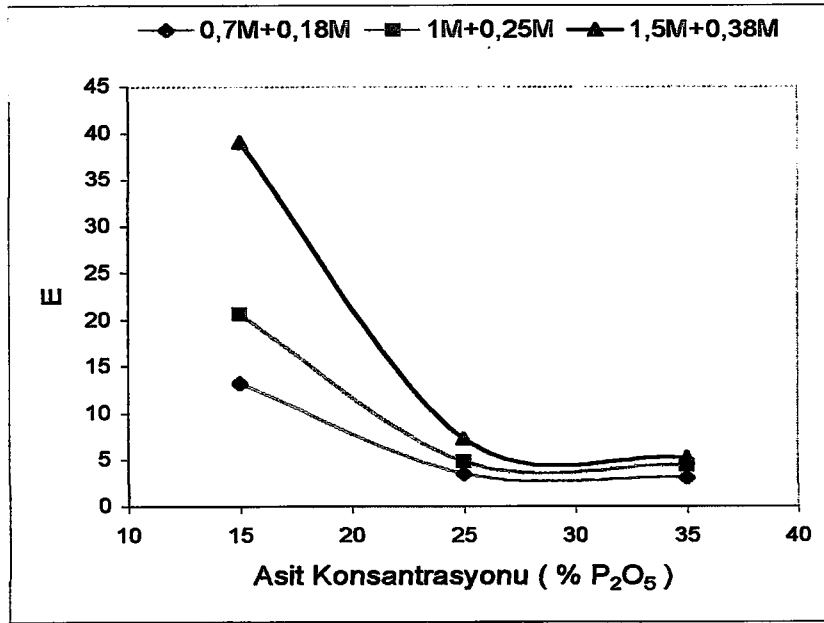
Deneyin sabit koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : 35 °C
- D₂EHPA/TOPO oranı : 4/1
- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 4/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika

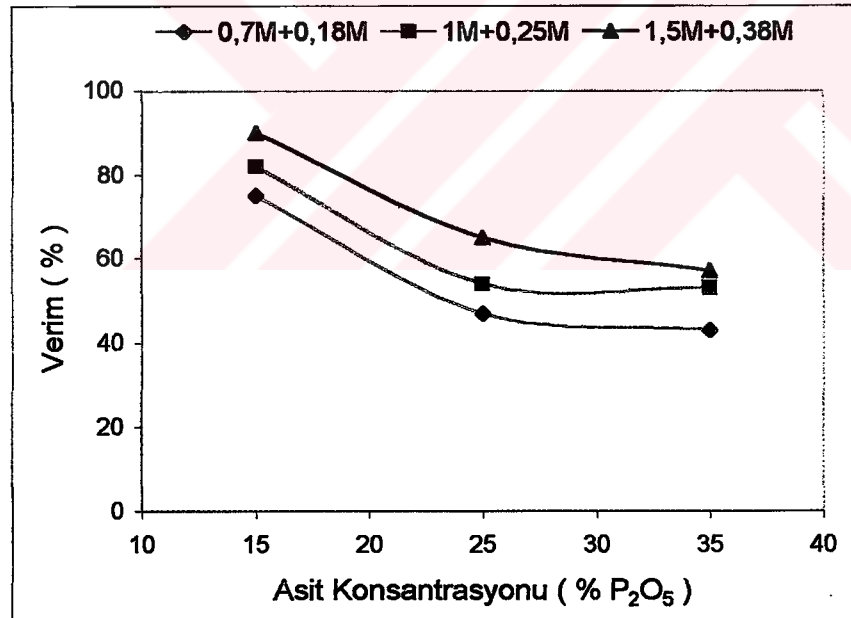
4/1 faz oranında yapılan deneylerin sonuçları, diğer faz oranlarında elde edilen sonuçlara benzerlik göstermekte, 4/1 faz oranında ekstraksiyon açısından kritik başlangıç asit konsantrasyonunun % 25 P₂O₅ seviyesinde olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.7. 4/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

Organik Konsantrasyonu (D ₂ EHPA+TOPO)	Başlangıç Asidik Çözelti (% P ₂ O ₅)	Boş Asidik Çözelti (mg U / l)	V (%)	E
0,5M+0,125M	15	15,00	62	6,45
0,7M+0,18M	15	10,00	75	13,20
	25	42,00	47	3,52
	35	55,00	43	3,05
1M+0,25M	15	7,00	82	20,60
	25	36,00	54	4,78
	35	46,00	53	4,43
1,5M+0,38M	15	4,00	90	39,00
	25	28,00	65	7,28
	35	42,00	57	5,24



Şekil 4.8. 4/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi



Şekil 4.9. 4/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – Verim İlişkisi

8/1 Faz Oranında Asit ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

8/1 faz oranında asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonunun uranyum ekstraksiyonuna etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.8., şekil 4.10. ve şekil 4.11.' de verilmiştir.

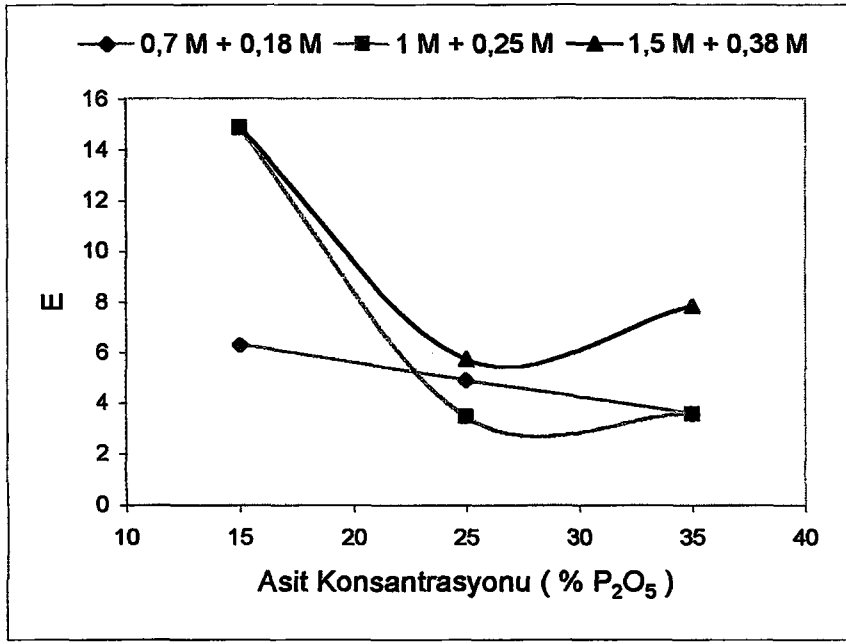
Deneyin sabit koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : 35 °C
- D₂EHPA/TOPO oranı : 4/1
- Asit/Organik Faz oranı (v/v) : 8/1
- Karıştırma süresi : 3 dakika

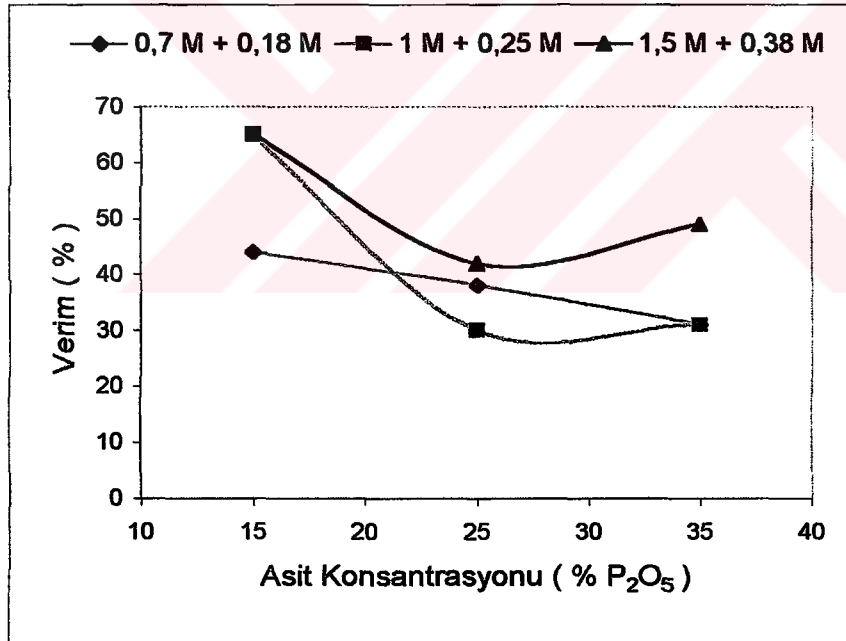
8/1 faz oranında, asit konsantrasyonuna ve dolayısıyla asit içerisindeki metal konsantrasyonuna bağlı olarak uranyum ile kompleks yapabilecek olan organik miktarının azalmasından dolayı solvent ekstraksiyon asit ve organik konsantrasyonu arasındaki ilişki diğer faz oranlarına göre sapma göstermektedir. Bu durumun yukarıda belirtilen olgudan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 8/1 faz oranında solvent ekstraksiyon için kritik bir başlangıç asit konsantrasyonundan bahsetmek zor olmaktadır. 0.7M D₂EHPA konsantrasyonunda ekstraksiyon katsayısı ve verim, asit konsantrasyonuna bağlı olarak lineere yakın bir değişim göstermektedir. 0.7M D₂EHPA' dan daha yüksek organik konsantrasyonlarında ekstraksiyon katsayısı ve verim diğer faz oranlarında elde edilen sonuçlara benzer eğilim göstermekte; fakat yüksek asit konsantrasyonunda (%35 P₂O₅) beklenenin aksine, ekstraksiyon katsayısı ve verimde az da olsa artış söz konusu olmaktadır

Tablo 4.8. 8/1 Faz oranında, Asit Konsantrasyonu ve Organik Konsantrasyonunun Etkisi

Organik Konsantrasyonu (D ₂ EHPA+TOPO)	Başlangıç Asidik Çözelti (% P ₂ O ₅)	Boş Asidik Çözelti (mg U / l)	V (%)	E
0,5M+0,125M	15	26,30	33	3,9
0,7M+0,18M	15	24,00	44	6,30
	25	49,00	38	4,90
	35	67,00	31	3,58
1M+0,25M	15	15,00	65	14,90
	25	55,00	30	3,49
	35	67,00	31	3,58
1,5M+0,38M	15	15,00	65	14,90
	25	46,00	42	5,74
	35	49,00	49	7,84



Şekil 4.10. 8/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi



Şekil 4.11. 8/1 Faz Oranında ve Farklı Organik Konsantrasyonlarında Asit Konsantrasyonu – Verim İlişkisi

4.6. Sıyırma Deneyleri

Sıyırma deneyleri sırasında sıyırma çözeltisi olarak % 50 P_2O_5 (10.6 M) içerikli saf fosforik asit ve % 20' lik (10.6 M) hidroflorik asit kullanılmıştır. HF kullanılarak yapılan deneylerde, deneylerin atmosferik koşullarda yürütülmesi sebebiyle organik faza metal transferi istenilen düzeyde gerçekleşmemiş, sıyırma deneylerine fosforik asit ile devam edilmiştir.

Sıyırma deneylerinde kullanılan yüklü organik czelti, yükleme deneylerinde elde edilen verilere dayanarak hazırlanmış olup, litresinde 155 mg uranyum içermektedir.

Sıyırma deneyleri kapsamında sıcaklık, karıştırma süresi, indirgen madde miktarı ve asit/organik (v/v) faz oranının uranyumun organik fazdan sulu faza transferi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.6.1. Sıcaklığın Etkisi

Uranyumun yüklü organik fazdan asidik faza geçişine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.9.ve şekil 4.12' de verilmiştir.

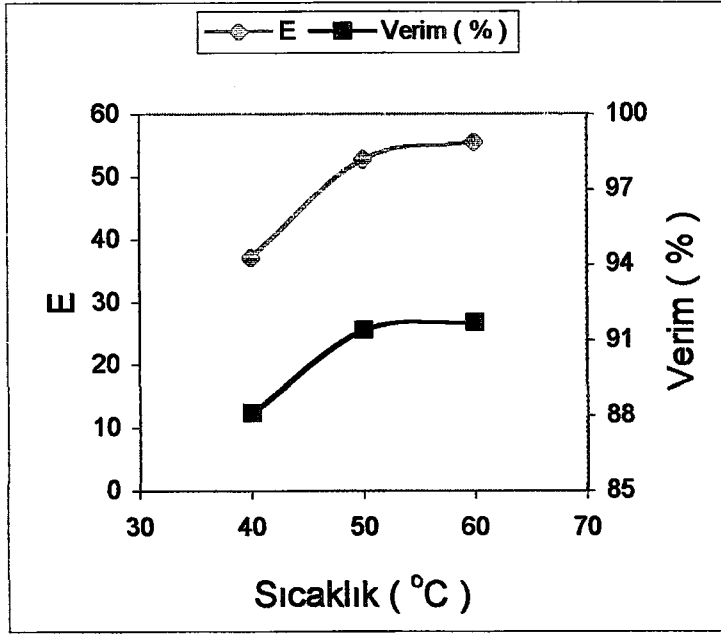
Deneyin sabit koşulları:

- Asit/Organik faz oranı (v/v) : 1/5
- Karıştırma süresi : 5 dakika
- İndirgen madde miktarı : 5g Fe/l

Endotermik bir reaksiyon türü olan sıyırma reaksiyonunda, sıcaklık arttıkça sulu faza uranyum transferinin artması gerekmektedir. Atmosferik şartlarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda, sıyırma katsayısı ve veriminde sıcaklık artışına bağlı olarak artış gözlenmiş, 50°C'nin üzerinde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 4.9. Czelti Sıcaklığının Sıyırmaya Etkisi

Sıcaklık (°C)	Boş Organik Czelti (mg U/l)	Yüklü Asidik Czelti (mg U/l)	E	Verim (%)
40	13,4	683	37,1	88,1
50	12,8	708	52,8	91,4
60	18,4	711	55,5	91,7



Şekil 4.12. Sıcaklığın Sıyırma Katsayısı ve Verimine Etkisi

4.6.2. Sürenin Etkisi

Uranyumun yüklü organik fazdan asidik faza geçişine karıştırma süresinin etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.10 ve şekil 4.13’ de verilmiştir.

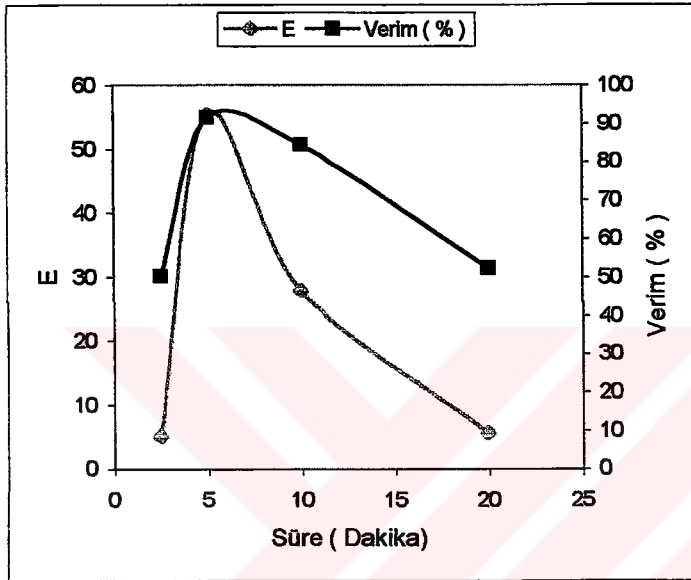
Deneyin sabit koşulları:

- Asit/Organik faz oranı (v/v) : 1/5
- Sıcaklık : 50°C
- İndirgen madde miktarı : 5g Fe/l

Deney sonuçlarında görüldüğü gibi beşinci dakikaya kadar asidik faza uranyum transferi artmakta, beşinci dakikadan sonra sıyırma katsayısı ve veriminin düştüğü görülmektedir. Karıştırma süresi arttıkça asit fazdaki indirgen maddenin organik fazdaki uranyum iyonları ile temas süresi artacağından sıyırmanın da daha verimli gerçekleşmesi beklenmektedir. Ancak, atmosferik koşullar indirgen maddenin ve uranyumun yükseltgenmesine sebep olmakta; bundan dolayı sıyırma deneylerinin karıştırma süresindeki artışa bağlı olarak indirgen koşullar yerine yükseltgen koşullara geçişin gerçekleştiği düşünülmektedir.

Tablo 4.10. Karıştırma Süresinin Sıyırmaya Etkisi

Karıştırma Süresi (dakika)	Boş Organik Çözelti (mg U/l)	Yüklü Asidik Çözelti (mg U/l)	E	Verim (%)
2,5	77,2	389	5,0	50,2
5	12,8	711	55,5	91,7
10	24,4	653	27,8	84,3
20	73,8	406	5,5	52,4



Şekil 4.13. Karıştırma Süresinin Sıyırmaya Etkisi

4.6.3. İndirgen Madde (Fe) Miktarının Etkisi

Uranyumun yüklü organik fazdan asidik faza geçişine indirgen maddenin etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları tablo 4.11. ve şekil 4.14.' de verilmiştir. Deneylerde indirgen madde olarak toz halinde metalik demir kullanılmıştır.

Deneyin sabit koşulları:

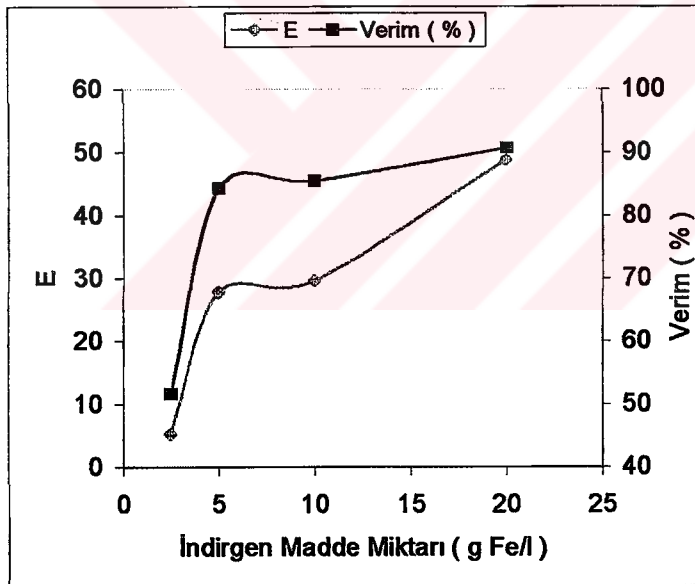
- Asit/Organik faz oranı (v/v) : 1/5
- Karıştırma süresi : 10 dakika
- Sıcaklık : 50°C

İndirgen madde miktarının etkisinin incelediği sıyırma deneylerin sonucunda, asidik çözeltiye ilave edilen indirgen madde miktarındaki artış, daha fazla U^{+6} iyonunun

indirgenmesini sağlaması bakımından, sıyırma katsayısı ve verimini olumlu yönde etkilemiştir. 5 ve 10 g/l demir tozu ilave edilerek yapılan deneylerin sonuçları birbirine yakın olmasına rağmen, 6 değerlikli uranyumun 4 değerliğe indirilebilmesi için asidik çözeltideki demir konsantrasyonunun 10 g/l'nin altında olmaması gerektiğinden (Bunuş.,Dimitrescu), uygun koşul olarak 10 g Fe/l seçilmiştir.

Tablo 4.11. İndirgen Madde Miktarının Sıyırmaya Etkisi

İndirgen Madde Miktarı (g Fe/l)	Boş Organik Çözelti (mg U/l)	Yüklü Asidik Çözelti (mg U/l)	E	Verim (%)
2,5	74,9	400	5,3	51,7
5	24,4	653	27,8	84,3
10	22,4	663	29,6	85,5
20	14,4	703	48,8	90,7



Şekil 4.14. İndirgen Madde Miktarının Sıyırma Katsayısı ve Verimine Etkisi

4.6.4. Asit/Organik (v/v) Faz Oranının Etkisi

Uranyumun yüklü organik fazdan asidik faza geçişine asit/organik faz oranının etkisinin incelendiği deneyler aşağıda verilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Tablo 4.12. ve Şekil 4.15.' de verilmiştir.

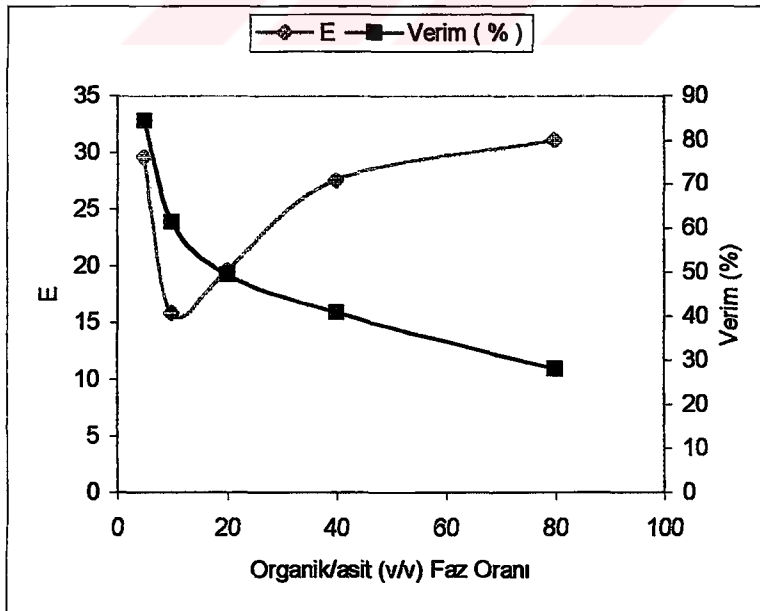
Deneyin sabit koşulları:

- Sıcaklık : 50°C
- Karıştırma süresi : 10 dakika
- İndirgen madde miktarı : 10 g Fe/l

Faz oranı arttıkça, doğal olarak sulu fazdaki konsantrasyon artmakta, buna karşın sıyırma verimi düşmektedir. Sulu fazdan istenilen kalitede uranyum çöktürülebilmesi, sulu çözeltideki uranyum konsantrasyonuna bağlı olduğundan ve bu değer yüksek olması istendiğinden; faz oranının yüksek seçilmesi uygun olmaktadır. Ancak bu durumda tek kademe sıyırma işleminin veriminin düşük olacağı dikkate alınırsa sıyırma kademe sayısının artması doğaldır.

Tablo 4.12. Asit/Organik (v/v) Faz Oranının Sıyırmaya Etkisi

Asit/Organik Faz Oranı v/v	Boş Organik. Çözelti (mg U/l)	Yüklü Asidik Çözelti (mg U/l)	E	Verim (%)
1/5	22,5	663	29,6	85,5
1/10	62.0	980	15.8	61.3
1/20	78,5	1532	19,5	49,4
1/40	92.0	2524	27,5	40,7
1/80	112.0	3470	31,1	28,0



Şekil 4.15. Asit/Organik (v/v) Faz Oranının Sıyırmaya Etkisi

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Yükleme ve sıyırma deneylerinden oluşan solvent ekstraksiyon deneylerinin sonuçları, solvent ekstraksiyonu etkileyen faktörler bazında aşağıda verilmiştir.

5.1. Yüklemeye Deneyi Sonuçlarının İrdelenmesi

Fosforik asitteki uranyumun organik faza geçişinde önemli rol oynayan faktörler asit ve organik konsantrasyonu ile faz oranlarıdır. İrdeleme de bu faktörler üzerinde yoğunlaştırılarak yapılmıştır. Yüklemeye deneylerinde elde edilen optimum koşullar aşağıda verilmiştir.

5.1.1. Asit Konsantrasyonu

Yapılan deneyler sonucunda; literatürde beklenene uygun bir şekilde, asit konsantrasyonu düştükçe solvent ekstraksiyon gelişmektedir. Fakat, solvent ekstraksiyon açısından kritik diye tanımlanabilecek bir asit konsantrasyonu söz konusudur. Deneylerde kullanılan numune için kritik asit konsantrasyonu % 25 P_2O_5 düzeyleridir. Bu konsantrasyonun üzerinde pratik açıdan solvent ekstraksiyon olmazken % 25'in altındaki konsantrasyonlarda solvent ekstraksiyon aniden gelişmekte ve lineer bir yapı göstermektedir. Asit konsantrasyonunun düşmesi solvent ekstraksiyon açısından olumlu olurken, düşük asit konsantrasyonlarının tesis açısından kapasite düşüşlerine sebep olacağı açıktır. Bu deney numunesine solvent ekstraksiyon işlemi uygulanabilmesi açısından asit konsantrasyonunun % 15-20 P_2O_5 arasında olması uygundur.

5.1.2. Organik Solvent Konsantrasyonu

1/1, 2/1, 4/1 ve 8/1 asit/organik faz oranlarında, asit ve organik konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği deneyleri toplu olarak değerlendirdiğimizde, 1/1, 2/1 ve 4/1 faz oranlarında organik konsantrasyonu arttıkça, birim uranyumu ekstrakte edebilecek

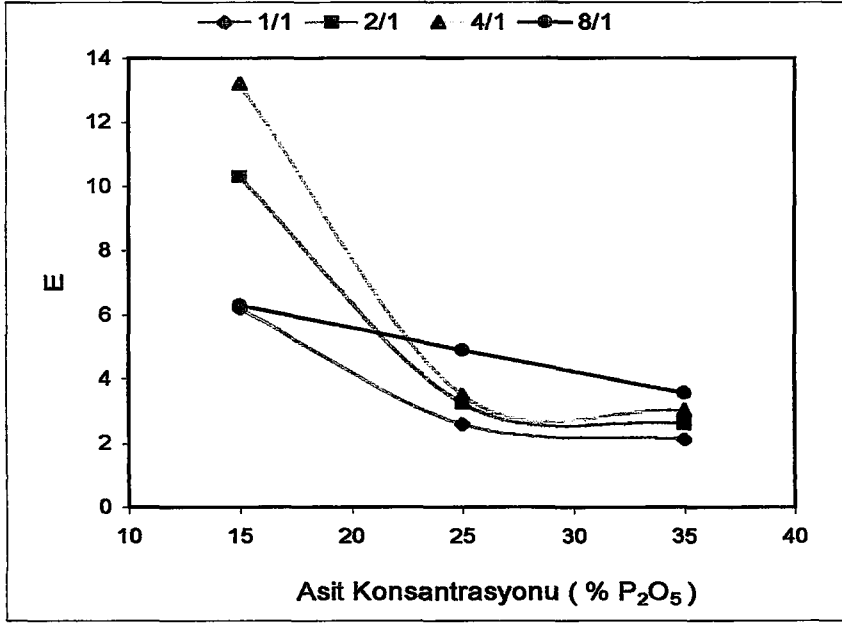
ekstraktan miktarı arttığı için ekstraksiyon katsayısı ve verimi lineere yakın bir yapıda artmaktadır. D_2EHPA konsantrasyonundaki ufak bir artış bile uranyum transferini hızlandırmaktadır. % 15 P_2O_5 asit konsantrasyonunda ve 2/1 faz oranında 0.7M D_2EHPA konsantrasyonunda çalışılarak 10.3 ekstraksiyon katsayısı elde edilirken 1M D_2EHPA konsantrasyonunda bu değer 55.3'e çıkmaktadır. Ekstraksiyon verimleri ve teknolojik uygulama da dikkate alındığında, bu asit numunesi için 1M D_2EHPA +0.25M TOPO organik konsantrasyonunun yeterli olduğu anlaşılmıştır.

5.1.3. Asit/Organik (v/v) Faz Oranı

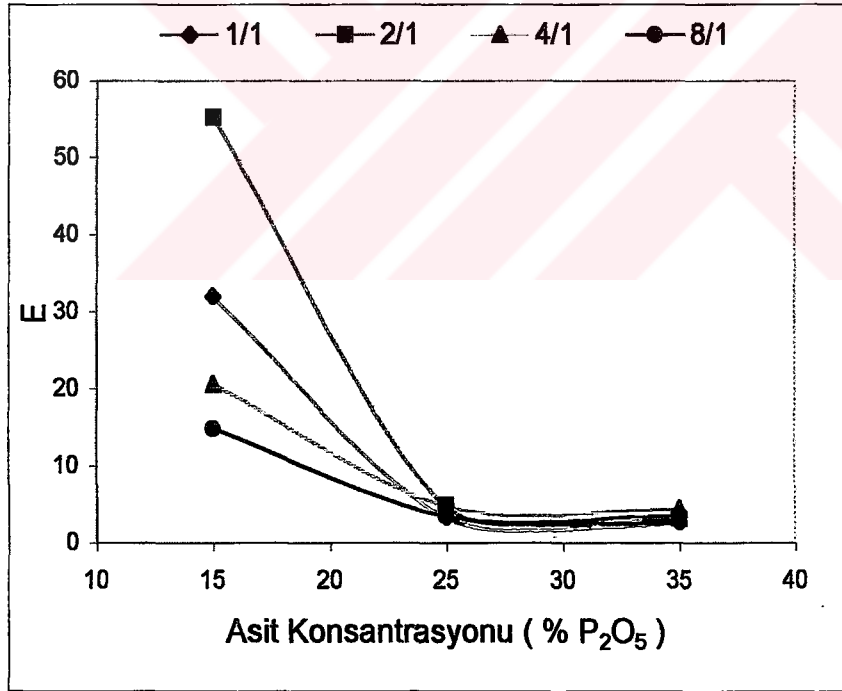
Genel olarak faz oranı büyüdükçe birim organığın ekstrakte edeceği uranyum miktarı arttığından ekstraksiyon katsayısı ve verim de düşmektedir. Ancak, 8/1 faz oranında, birim uranyumu yüklenmesi beklenen organik miktarının hacimce çok düşük değerlerde olması ve bu düşük değerlere bağlı olarak ekstraktan moleküllerinin uranyumun yanısıra asit fazdaki diğer metaller (örn: vanadyum) ile kompleks yapma eğiliminde olmasından dolayı, diğer faz oranlarında elde edilen sonuçlara paralel sonuçlar elde edilememiştir. Deney sonuçları her bir organik konsantrasyonu için faz oranı yönünden değerlendirildiğinde:

0.7 M D_2EHPA +0.18 M TOPO konsantrasyonunda ve farklı faz oranlarında asit konsantrasyonunun ekstraksiyon katsayısı üzerindeki etkisi şekil 5.1.' de verilmiştir. %15 P_2O_5 asit konsantrasyonunda en yüksek ekstraksiyon katsayısı 4/1 faz oranında elde edilmektedir.

1M D_2EHPA + 0.25M TOPO konsantrasyonunda ve farklı faz oranlarında asit konsantrasyonunun ekstraksiyon katsayısı üzerindeki etkisi şekil 5.2' de verilmiştir. 1M D_2EHPA + 0.25M TOPO konsantrasyonunda maksimum ekstraksiyon katsayısına 2/1 faz oranında ulaşılmıştır. Bunu 1/1, 4/1 ve 8/1 faz oranları izlemektedir. Yükleme verimi açısından bakıldığında ise 0.7M D_2EHPA +0.18 M TOPO konsantrasyonunda elde edilen sonuçlara benzer bir eğilim elde edilmiştir.

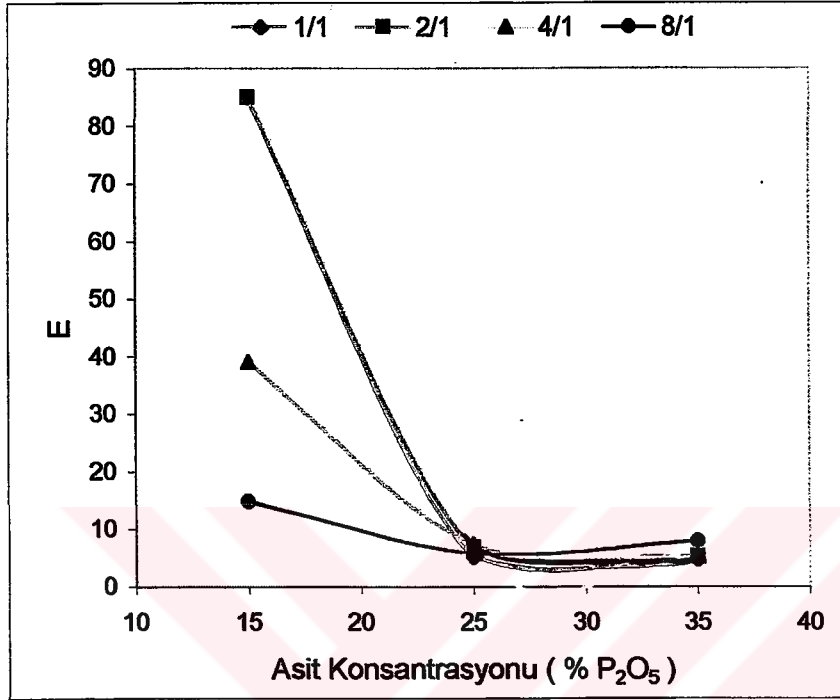


Şekil 5.1. 0.7M D₂EHPA+0.18 M TOPO Konsantrasyonunda ve Farklı Faz Oranlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi



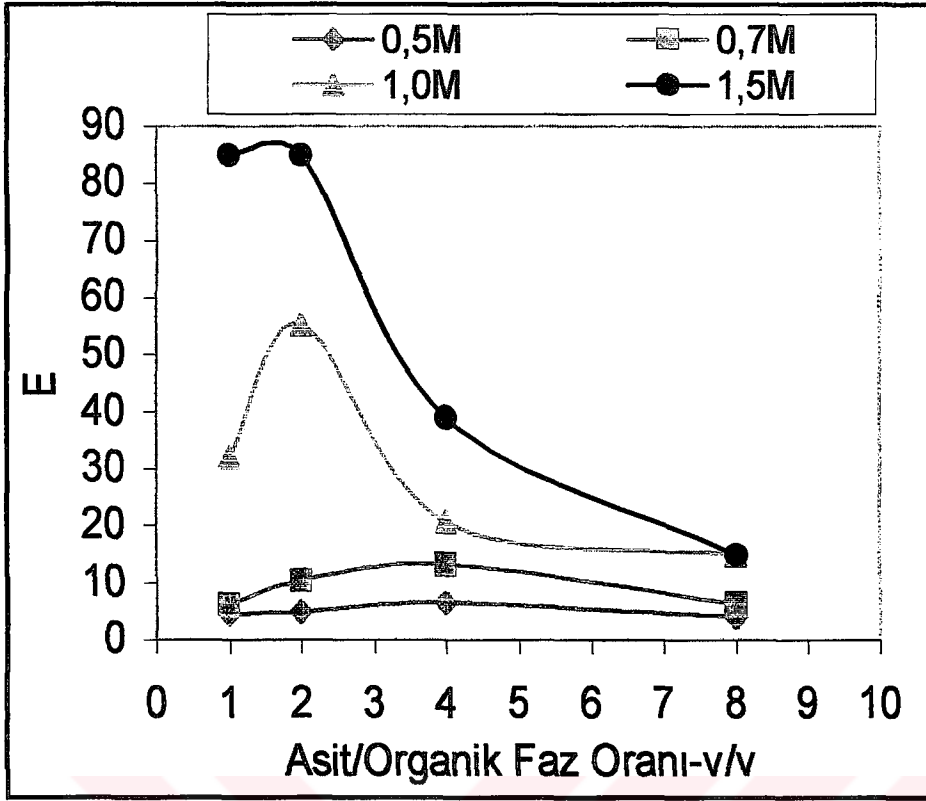
Şekil 5.2. 1M D₂EHPA+0.25M TOPO Konsantrasyonunda ve Farklı Faz Oranlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi

1.5 M D₂EHPA+0.38 M TOPO konsantrasyonunda ve farklı faz oranlarında asit konsantrasyonunun ekstraksiyon katsayısı üzerindeki etkisi şekil 5.3.' de verilmiştir. %15 P₂O₅ asit konsantrasyonunda yapılan deneylerde 1/1 ve 2/1 faz oranlarında ekstraksiyon katsayılarının aynı olduğu, 4/1 ve 8/1 faz oranlarında ise azalmaya başladığı görülmektedir



Şekil 5.3. 1.5M D₂EHPA+0.38M TOPO Konsantrasyonunda ve Farklı Faz Oranlarında Asit Konsantrasyonu – E İlişkisi

Farklı faz oranlarının etkisi gözönüne alarak yapılan değerlendirmeler sonucunda her bir organik konsantrasyonunda ve %15 P₂O₅ asit konsantrasyonunda yapılan deneylerde maksimum ekstraksiyon katsayısının farklı faz oranında ulaşıldığı görülmektedir. Genel olarak organik konsantrasyonu arttıkça maksimum ekstraksiyon katsayısına ulaşılmasını sağlayan faz oranı değeri düşmektedir. Bu durum 0.5M D₂EHPA+0.125M TOPO organik konsantrasyonunun dahil edilmiş haliyle şekil 5.4.' de daha açık gözükmemektedir.



Şekil 5.4. Farklı Organik Konsantrasyonlarında, Faz Oranının Ekstraksiyon Katsayısına Etkisi

Şekil 5.4.' de de görüldüğü gibi organik konsantrasyonu düştükçe maksimum ekstraksiyon katsayısına ulaşılan faz oranı da artmaktadır. Teorik olarak 1/1 ve 2/1 gibi düşük faz oranlarında sulu çözeltideki uranyum ile karşılaşan organik solvent miktarını daha fazla olacağı için ekstraksiyon katsayısının da yüksek olması beklenmektedir. Bu olgu, 1M ve 1.5M gibi yüksek konsantrasyondaki organik solventler için geçerli olurken, 0.7 ve 0.5M gibi düşük konsantrasyondaki organik solventler için maksimum ekstraksiyon katsayısına 4/1 faz oranı gibi hacimce daha az organik solventin bulunduğu ortamda ulaşılmıştır. Bu olgu birim miktar organiğe maksimum yüklenebilen kıymetli metal (Uranyum) miktarı olarak ifade edilen yüklenme kapasitesi ile açıklanabilir. Düşük organik solvent konsantrasyonunda (0.5M) ve yüksek faz oranında (4/1) çözelti sisteminde bulunan organiğin karşılaştığı uranyum miktarı, düşük faz oranına (1/1, 2/1) göre 2-3 kat daha fazla olmaktadır. Bu durumda, sistemdeki organik yüklenebildiği kadar uranyum ile yüklenmektedir. 0.7M D₂EHPA konsantrasyonunda maksimum ekstraksiyon katsayısına, 4/1 faz oranında ulaşılmasına karşın; 1M D₂EHPA konsantrasyonunda ve 4/1 faz oranında

Tablo 5.1. D₂EHPA'nın Uranyum Yükleme Kapasitesi ve Faz Oranlarına Bağlı Olarak Yükleme Oranları

Organik Konsantrasyonu (D ₂ EHPA+TOPO)	Asit Konsantrasyonu (% P ₂ O ₅)	Faz Oranı 1/1 Yükl. Kapasitesi (mg U/g D ₂ EHPA)	$\frac{2/1}{1/1}$	Faz Oranı 2/1 Yükl. Kapasitesi (mg U/g D ₂ EHPA)	$\frac{4/1}{2/1}$	Faz Oranı 4/1 Yükl. Kapasitesi (mg U/g D ₂ EHPA)	$\frac{8/1}{4/1}$	Faz Oranı 8/1 Yükl. Kapasitesi (mg U/g D ₂ EHPA)
0,7M+0,18M	15	0,249	1,96	0,487	1,83	0,892	1,15	1,028
	25	0,385	1,72	0,662	1,51	1,000	1,62	1,623
	35	0,446	1,67	0,744	1,53	1,136	1,43	1,623
1M+0,25M	15	0,197	1,99	0,393	1,73	0,681	1,55	1,060
	25	0,289	1,83	0,530	1,54	0,814	1,12	0,908
	35	0,336	1,69	0,568	1,70	0,965	1,18	1,135
1,5M+0,38M	15	0,134	1,98	0,265	1,86	0,492	1,44	0,706
	25	0,208	1,85	0,385	1,67	0,644	1,29	0,833
	35	0,252	1,75	0,442	1,57	0,694	1,74	1,211

ekstraksiyon katsayısı 20.6 düzeyinde olup, yine de 0.7M D₂EHPA için maksimum ekstraksiyon katsayısı olan 13.2 değerinden daha yüksek düzeydedir.

Tablo 5.1.' de asit ve organik konsantrasyonu ile faz oranının değişken olarak alındığı deneylere ait organik yüklenme kapasiteleri hesaplanmış ve faz oranlarına ait yüklenme kapasiteleri arasında sabit bir oran olduğu anlaşılmıştır. Bu oran, 2/1-1/1 faz oranları için 1.85, 4/1-2/1 faz oranları için 1.66 olmaktadır. Bu oranlardan yararlanarak, diğer faz oranlarında elde edilebilecek sonuçları tahmin etmek mümkün olabilecektir.

Sonuç olarak; deneysel çalışmalarda kullanılan fosforik asit numunesi için 2/1 ya da 4/1 faz oranlarında çalışmak gerekmektedir. Her ne kadar 4/1 faz oranında ekstraksiyon katsayısı ve verim 2/1 faz oranına göre düşük olsa da; yüklü organik çözeltinin uranyumca zengin olabilmesi açısından 4/1 faz oranı tercih edilmiştir.

5.2. Belirlenen Optimum Yükleme Koşulları

Uranyumun Sulu asidik çözeltiden organik çözeltiliye geçişinin incelendiği yükleme deneyleri sonucunda belirlenen optimum yükleme koşulları aşağıda verilmiştir.

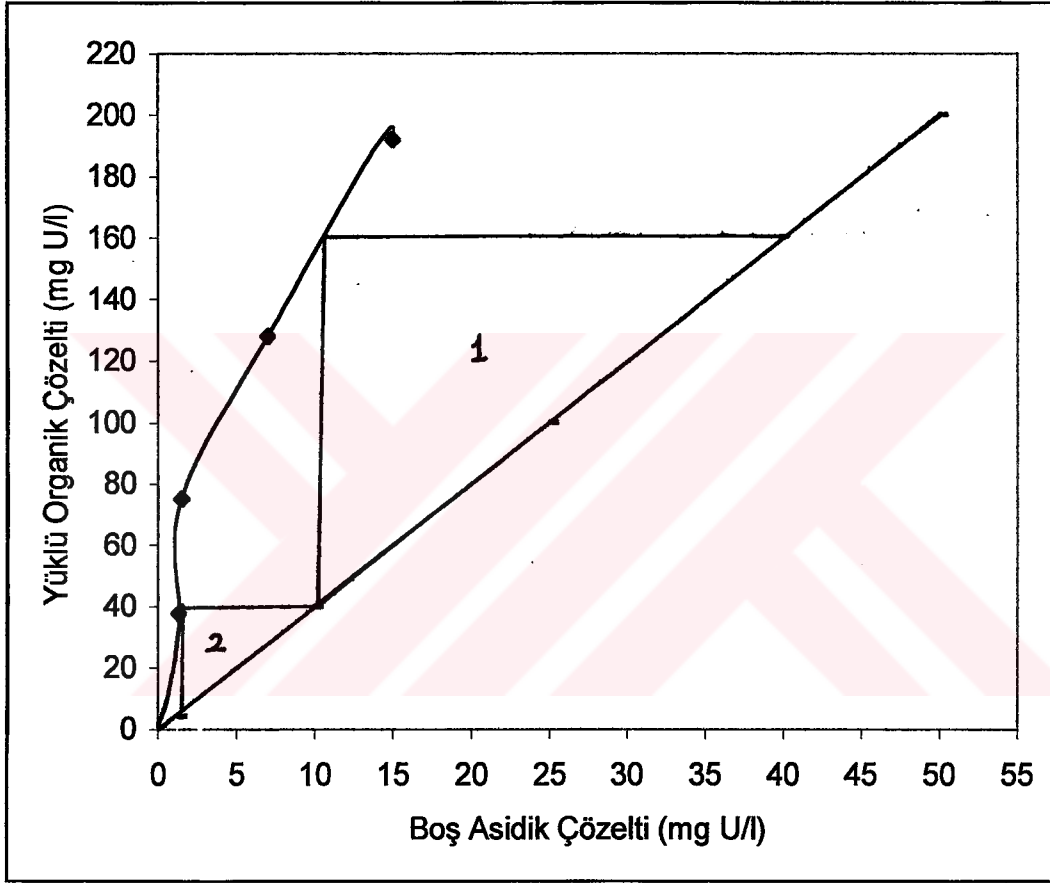
Optimum yükleme koşulları:

•Karıştırma süresi	: 3 dakika
•D ₂ EHPA/TOPO oranı	: 4/1
•Çözelti sıcaklığı	: 35°C
•Asit/Organik faz oranı (v/v)	: 4/1
•Organik konsantrasyonu	: 1M D ₂ EHPA+0.25M TOPO
•Asit konsantrasyonu	: % 15 P ₂ O ₅

Optimum koşullarda gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon işleminde sulu fazda minimum düzeyde uranyum kalması arzulanmaktadır. Bu koşulun gerçekleşebilmesi için genellikle yükleme işleminin birden fazla kademede yapılması zorunlu olabilir. Yükleme işleminin optimum koşullarda kaç kademede gerçekleşeceği Mc Cabe-Thiele diyagramları vasıtasıyla belirlenmektedir. Mc Cabe-Thiele diyagramları, optimum koşullar sabit tutularak, farklı faz oranlarında elde edilen yüklü organik çözeltideki uranyum konsantrasyonuna karşı boş asidik çözeltideki uranyum konsantrasyonun eğrisinin (dağılım eğrisi) çizildiği bir diyagramdır. Aynı zamanda

bu diyagram üzerinde eğimi faz oranını ifade eden bir doğru (operasyon doğrusu) bulunmaktadır. Kademe sayısı, solvent ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesi arzulan yüklü ve boş çözeltilerdeki metal konsantrasyonu dikkate alınmak suretiyle, operasyon doğrusundan dağılım eğrisine çizilen yatay ve dikey çizgilerin oluşturduğu çalışma bölgelerinin sayısı olarak ifade edilmektedir.

Optimum yükleme koşullarına göre çizilen kademe Mc Cabe-Thiele diyagramı şekil 5.5.' de verilmiştir.



Şekil 5.5. Belirlenen Optimum Koşullarda ve 4/1 Faz Oranında Mc Cabe-Thiele Diagramı

Şekil 5.5.' de görüldüğü gibi faz oranı 4/1, yüklü organik konsantrasyonu ise 160 mg U/l seçilerek çizilen Mc Cabe-Thiele diyagramına göre, iki kademe solvent ekstraksiyon yapılması koşuluyla boş asidik çözeltideki uranyum konsantrasyonu 0.7 mg/l olmaktadır. Buna göre uranyum kazanma verimi ise % 98 mertebesine ulaşmaktadır.

5.3. Sıyırma Deneyi Sonuçlarının İrdelenmesi

Yüklü organik solventten asidik sulu faza uranyumtransferinin incelendiği deneylerin sonuçlarının irdelenmesi, incelenen faktörlerin etkisi doğrultusunda aşağıda verilmiştir.

5.3.1. Çözelti Sıcaklığı

Sıyırma reaksiyonunun ısı alan yapıda olması ve yüksek sıcaklıklarda ekstraktan-metal kompleksinin kararlılığını koruyamaması bakımından sıcaklık artışının sıyırmayı olumlu yönde etkilediği görülmüştür. 50 ve 60 °C’ de yapılan deneylerin sonuçları arasında ekstraksiyon katsayısı ve verim açısından önemli bir fark olmaması dolayısıyla 50 °C uygun sıyırma sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.

5.3.2. Karıştırma Süresi

Karıştırma süresinin sıyırmaya etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda, 5 dakikanın altındaki karıştırma süresinin, gerek indirgen maddenin uranyum ile yeteri kadar temas edememesi gerekse uranyumun-ekstraktan kompleksinin bozunumunun sağlanamaması bakımından yeterli olmadığı görülmüştür. Karıştırma süresinin 10 dakikanın üzerinde olması halinde, sıyırma katsayısı ve veriminde önemli bir düşüş gerçekleşmesi; deneylerin atmosferik ortamda yapılmasına bağlı olarak sistemdeki demir ve uranyumun oksitlenmesiyle açıklanabilir.

5.3.3. İndirgen Madde (Fe) Miktarı

İndirgen demir tozu miktarının sıyırmaya etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda, indirgen madde miktarındaki artışın sıyırmayı olumlu yönde etkilediği görülmüştür. İndirgen madde miktarı arttıkça, ekstraktan ile kompleks yapan 6 değerlikli uranyumu 4 değerliğe indirmek suretiyle uranyum-ekstraktan kompleksi bozunmuştur. 10 g/l Fe tozu ilavesiyle %85’lik uranyum sıyırma verimine ve 29.6’lık sıyırma katsayısına ulaşılmıştır.

5.3.4. Asit/Organik (v/v) Faz Oranı

Yüklü organik çözeltilerden sulu asidik faza uranyum geçişine faz oranının etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda , organik faz hacmi arttıkça sıyırma veriminin düştüğü görülmektedir. Yüksek uranyum içerikli sulu çözelti elde etmek için 1/40-1/80 gibi faz oranlarında çalışmak gerekirken,, bu faz oranlarının Mc Cabe-Thiele diyagramına uygulanamadığı anlaşılmıştır.

Daha yüksek uranyum içerikli çöktürme çözeltilerine; solvent ekstraksiyon işleminin en az iki ya da üç döngü halinde uygulanmasıyla ulaşılabilir. Ayrıca sıyırmaya etki eden faktörleri daha detaylı incelemek ve diğer sıyırıcı reaktifleri denemek yerinde olur.

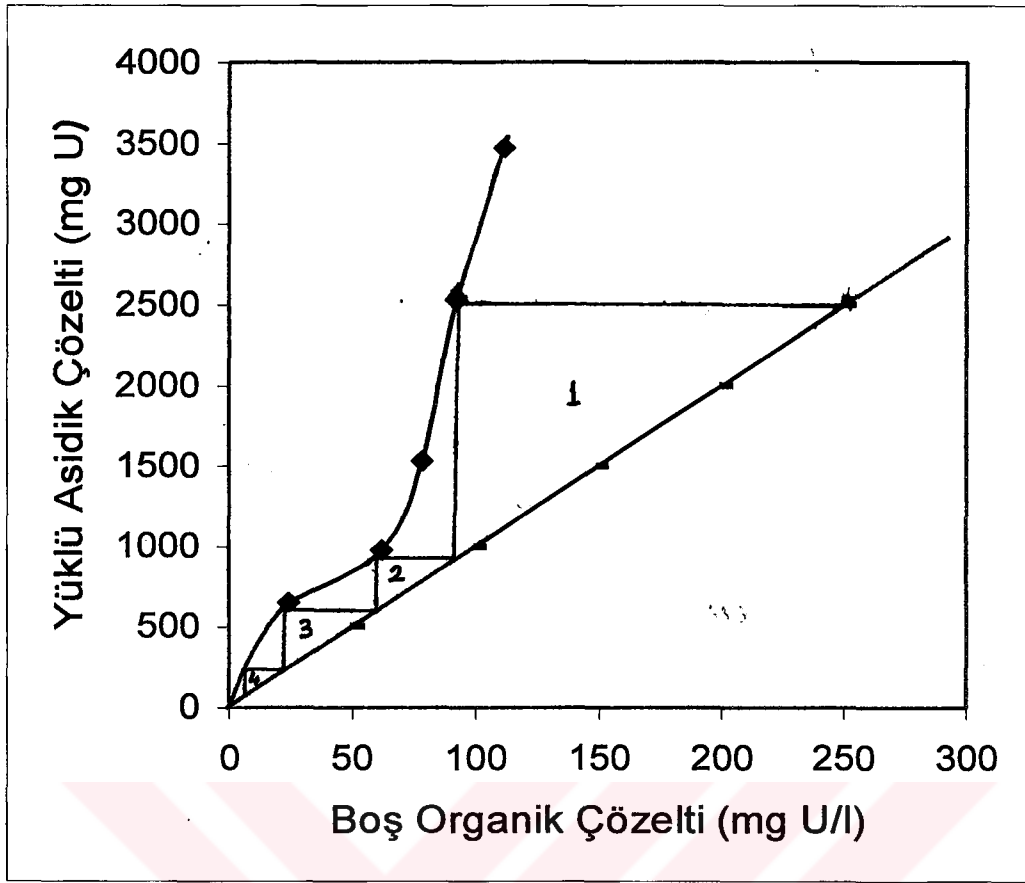
5.4. Belirlenen Optimum Sıyırma Koşulları

Uranyumun yüklü organik çözeltilerden sulu asidik çözeltiliye geçişinin incelendiği sıyırma deneyleri sonucunda belirlenen optimum sıyırma koşulları aşağıda verilmiştir. Optimum sıyırma koşullarına bağlı olarak çizilen Mc Cabe-Thiele diyagramı şekil 5.6.'da verilmiştir.

Optimum Sıyırma Koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : 50°C
- Asit/Organik faz oranı (v/v) : 1/10
- Karıştırma süresi : 10 dakika
- İndirgen madde miktarı : 10 g Fe/l

Şekil 5.6.'dan da görüldüğü gibi bu numune için Mc Cabe-Thiele diyagramı ancak 1/10 faz oranında uygulanabilmektedir. 1/10 faz oranında ve 4 kademedede 2.5 g/l uranyum konsantrasyonunda yüklü çözelti elde edilmekte ve sıyırma verimi %98 olmaktadır. Çizilen Mc Cabe-Thiele diyagramında 1/40 ve 1/80 faz oranlarını uygulamak mümkün olmamaktadır. Aksi takdirde, operasyon doğrusu eğrinin dışına taşmaktadır. 1/20 faz oranında ise uygulama kademe sayısı 10-12 civarlarında olmaktadır.



Şekil 5.6. Optimum Sıyırma Koşullarında ve 1/10 faz oranında Mc Cabe-Thiele Diyagramı

6. SONUÇLAR

1. Deneysel çalışmalarda kullanılan fosforik asit numunesinin uranyum konsantrasyonu 205 mg/l olup, fosfor içeriği % 53 P_2O_5 seviyesindedir.
2. Sağlıklı bir solvent ekstraksiyon işlemi için gerekli olan asit berraklığının temin edilebilmesi amacıyla fosforik aside ilave edilen aktif bentonit miktarının ve aktif bentonit ile karıştırma süresinin incelendiği ön deneylerde 1 g/l aktif bentonit ilavesinin ve 30 dakika karıştırma süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir ve asit berraklığının etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda 408nm’ de suya karşı adsorbans değeri 0.139 olan berrak asit elde edilmiştir.
3. Fosforik asitteki uranyumun 4 değerlikten 6 değerliğe yükseltgenebilmesi amacıyla fosforik asit çözeltisine 0.1 g/l sodyum klorat ilavesi yeterli olmuştur.
4. $D_2EHPA/TOPO$ oranının solvent ekstraksiyona etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda en iyi koşul 4/1 oranı olarak belirlenmiş ve bu koşulda 3.10 ekstraksiyon katsayısı ve %76 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.
5. Çözelti sıcaklığının uranyum transferine etkisinin incelendiği deneylerde çözelti sıcaklığı düştükçe ekstraksiyon katsayısı ve veriminin arttığı saptanmıştır. 20°C çözelti sıcaklığında 2.33 ekstraksiyon katsayısı ve % 70 verim elde edilmiştir. sonucunda en iyi koşullar 30 ve 40°C sıcaklıklarda elde edilmiştir. Ancak, tesis şartlarında asidin soğutulmasının yaratacağı olumsuzluklar göz önünde bulundurularak deneyler için optimum sıcaklık 35°C olarak kabul edilmiştir.
6. Asit/Organik (v/v) faz oranı, asit konsantrasyonu ve organik konsantrasyonunun solvent ekstraksiyona etkisinin incelendiği deneylerde bu üç faktörün birleşik etkisi araştırılmış ve optimum koşullar olarak 4/1 faz oranı, %15 P_2O_5 asit konsantrasyonu ve 1M D_2EHPA + 0.25M TOPO organik konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen solvent ekstraksiyonda ekstraksiyon katsayısı 20.6, ekstraksiyon verimi ise %82 olmuş ve 128 mg/l uranyum

konsantrasyonunda yüklü organik çözelti elde edimiştir. Optimum yükleme koşulları aşağıda verilmiştir.

Optimum yükleme koşulları:

•Karıştırma süresi	: 3 dakika
•D ₂ EHPA/TOPO oranı	: 4/1
•Çözelti sıcaklığı	: 35°C
•Asit/Organik faz oranı (v/v)	: 4/1
•Organik konsantrasyonu	: 1M D ₂ EHPA+0.25M TOPO
•Asit konsantrasyonu	: % 15 P ₂ O ₅

7. Elde edilen optimum koşullara göre çizilen Mc Cabe-Thiele diyagramı, 4/1 faz oranında iki kademedede yapılacak olan solvent ekstraksiyon işleminin sonucunda uranyum kazanma veriminin % 98 olacağı anlaşılmıştır.
8. Çözelti sıcaklığının sıyırmaya etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda; 50°C' de ekstraksiyon katsayısının 52.8 ve sıyırma veriminin % 91.4 olduğu belirlenmiştir.
9. Uranyumun yüklü organik fazdan sulu asidik faza geçişine karıştırma süresinin etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda en uygun koşul olarak; 27.8 ekstraksiyon katsayısı ve % 84.3 sıyırma verimi değerleri elde edilen 10 dakika karıştırma süresi tercih edilmiştir.
10. İndirgen madde (Fe) miktarının sıyırmaya etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda; indirgen madde (Fe) miktarı arttıkça sıyırmanın geliştiği görülmüş, 10 g/l demir tozu ilavesi, 29.6 ekstraksiyon katsayısı ve % 84.3 sıyırma verimi ile optimum sıyırma koşulu olarak belirlenmiştir.
11. Asit/organik faz Oranının etkisini incelendiğideneylerinsonucunda 1/10 faz oranında 15.8 ekstraksiyon katsayısı ve % 61.3 sıyırma verimi elde edilmiştir.Boş organik çözeltinin ve yüklü asidik çözeltinin uranyum konsantrasyonları sırasıyla

73.2 ve 980 mg/l' dir.Sıyırma deneylerinde lede edilen optimum koşullar aşağıda verilmiştir.

Optimum Sıyırma Koşulları:

- Çözelti sıcaklığı : 50°C
- Asit/Organik faz oranı (v/v) : 1/10
- Karıştırma süresi : 10 dakika
- İndirgen madde miktarı : 10 g Fe/l

12. Elde edilen sıyırma koşullarına göre çizilen Mc Cabe Thiele diyagramı ile 1/10 faz oranında 4 kademede % 98 verimle, 2500 mg/l uranyum içerikli yüklü çözelti elde edilebileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Dahlkamp, F.,J.**, 1993., Uranium Ore Deposits
- [2] **De Vivo, B.,İppoliyo, F.,Capaldi, G.** 1984., Uranium Geochemistry, Minerology, Geology, Exploration and Resources, The Institution of Mining and Matallurgy
- [3] **Mc Millan, R.,H.**,1977., Uranium in Canada, Bull. Can. Petrol. Geol.
- [4] **Gönen, N.**, 1987., Mazıdağ Fosfatlarından Yanürün Olarak Uranyum Kazanılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [5] **Galkin, N.,P., Sudarikov, B.,N.**, 1964., Technology of Uranium, Israel Program of Scientific Translations.
- [6] **Gökçe, A.**,1995., Maden Yatakları
- [7] **I.A.E.A.**,1985., Energy and Nuclear Power Planning Developing Countries: Derleyen Şirin, G.
- [8] World Uranium Mining Nuclear Issues Briefing Paper, 1997., Paper 41
- [9] **Can, Ş.**, 1979., Fosforik asitlerin Uranyum Açısından Değerlendirilmesi
- [10] **E.I.R.**,1983., Uranium Recovery from Phosphates and Phosphoric Acid, Federal İnstitution for reactor Research, Switzerland.
- [11] **Uzkut, İ.** 1978., Deniz Sularından Uranyum Kazanma Olanakları
- [12] **Pinkley, E.T. W. Lurie, W.**, 1962., Chemical Processing of Uranium Ores,İnt. Atomic Energy.,Vienna
- [13] **Needs, C.R.S.,Nicol, M.J. and Finkelstein, N.P.**, 1975., Electro Chemical Model for the Leaching of UO_2 ; Leaching and Reduction Hydrometallurgy
- [14] **Jamrack, W.,D.**, 1963., Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques, Newyork
- [15] **Ritchey, G.,M., Ashbrook, A.,W.**,1984., Solvent Extraction
- [16] **Prof. C.,Hanson** 1975., Recent Advances in Solvent Extraction, Education Course
- [17] **Humhrey, J.,L., Keller, G.,E.**, 1997, Separation Process Technology

- [18] **Bunuş, F., Miu, L., 1993., Simultaneous Recovery of Uranium and Rare Earths from Phosphoric Acid , Hydrometallurgy**
- [19] **Desha, L.,J., 1952., Organic Chemistry**
- [20] **Uzmen, R., Can, Ş., Kazanç, N., 1980., Türkiyede Üretilen fosforik asitten uranyumun yan ürün olarak değerlendirilmesi, 1. Nükleer Bilimler Kongresi,**
- [21] **Shuyun, X., Yonghui, Y., Yazhau, Y. 1998. Extraction of sulfuric Acid with TOPO, Jour. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**



ÖZGEÇMİŞ

Şeref Girgin 1973 yılında İstanbul’da doğdu. İlköğretimini İlhami Ahmet Örnekal İlkokulunda, orta ve lise eğitimini Özel Ortadoğu Lisesinde tamamladı. 1991 yılında İ.T.Ü Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü’ne girdi ve bu bölümü 1996 yılında tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü Maden Fakültesi, Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Şeref Girgin, 1997 yılından beri aynı Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

