

2098

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ KİMYA - METALURJİ FAKÜLTESİ

YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ ÜZERİNE DENEYSEL VE TEORİK MODELLEME ÇALIŞMALARI

İTÜ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜNCE

“DOKTOR”

Ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Yük. Müh. Hasancan OKUTAN

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih: 9 Kasım 1983

Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Şubat 1984

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi: Prof. Dr. İhsan ÇATALTAŞ

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Raşit TOLUN

Prof. Dr. Recep SAFOĞLU

ŞUBAT, 1984

T. C.

Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa No

Özet	IV
Summary	VII
Semboller	XII

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAC 1

1.1. Yerinde Değerlendirme Yöntemleri ve Gerekliliği	1
1.1.1. Tanımı ve Tarihsel Gelişimi	1
1.1.2. Prosesin Yürüyüşü	2
1.1.3. Yerinde Değerlendirme Yöntemlerinin Gerekliliği, Üstünlükleri ve Sakıncaları	3
1.1.4. Kuyuların Yerleşim Şekilleri	4
1.2. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonu Yöntemi	5
1.2.1. Uranyum Cevherinden Uranyum Ekstraksiyonu	5
1.2.2. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonu	8
1.3. Çalışmanın Amacı	11

BÖLÜM 2. KARBONAT ÇÖZELTİSİYLE URANYUM EKSTRAKSİYONU VE KİMYASI 13

2.1. Çözünürlük Mekanizması	13
2.2. Çözünürlük Hızına Etken Değişkenler	15
2.2.1. pH Etkisi	15
2.2.2. Sıcaklığın Etkisi	17
2.2.3. Oksijen Basıncının Etkisi	18
2.2.4. Oksitleyici Türünün ve Konsantrasyonunun Etkisi	18
2.2.5. Karbonat ve Bikarbonat Konsantrasyonlarının Etkisi	21
2.3. Hidrojen Peroksit ve Bozunması	23
2.3.1. Hidrojen peroksitin Katalitik Bozunması	23

BÖLÜM 3. DENEMELER	25
3.1. Amaç	25
3.2. Kullanılan Mineralin, Kimyasal Maddelerin ve Düzenegin Tanımlanması	25
3.2.1. Çalışmada Kullanılan Uranyum Mineralinin Tanımlanması	25
3.2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2.3. Analiz Yöntemleri	27
3.2.4. Deney Düzenegi ve Kullanılan Cihazlar	28
3.2.5. Ekstraksiyon İşleminin Yürüyüşü	31
3.2.5.1. Ön Hazırlık İşlemi	31
3.2.5.2. Ekstraksiyon İşlemi	31
3.3. Asit ve Karbonat Ekstraksiyon Sistemlerinin Karşılaştırılması İçin Yapılan Denemeler	32
3.3.1. Sodyum Karbonat/Sodyum Bikarbonat Sistemi	33
3.3.2. Amonyum Karbonat/Amonyum Bikarbonat Sistemi	33
3.3.3. Sülfürik Asit Sistemi	33
3.3.4. Nitrik Asit Sistemi	36
3.3.5. Sonuçların Değerlendirilmesi	36
3.4. Demir Kelatların Karbonat Çözeltilisinde Hidrojen Peroksit Bozunmasına Etkilerinin İncelenmesi	39
3.4.1. Deneylerde Kullanılan Demir Kelatlar	40
3.4.2. Deney Şartları ve Yöntem	40
3.4.3. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	41
3.5. Karbonat Çözeltileriyle Uranyum Ekstraksiyon Denemeleri	48
3.5.1. Ekstraksiyon Çözeltilerinin Hazırlanışı ve Ekstraksiyon İşlemi	48
3.5.2. Hidrojen Peroksit Bozunması	
3.5.3. Uranyum Çözünürlüğü	54
3.5.3.1. Hidrojen Peroksitin Etkisi	54
3.5.3.2. pH Etkisi	57
3.5.3.3. Kelatların Etkisi	61
3.5.4. Ekstraksiyon Denemelerinin Kütle Hesaplaması	61
3.5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi	65

BÖLÜM 4. YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİYLE İLGİLİ TEORİK MODELLEME ÇALIŞMALARI	68
4.1. Giriş	68
4.1.1. Matematik Modele Gereksinim	68
4.1.2. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonunun Model- lenmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar	69
4.2. Model Geliştirilmesi ve Eşitlikler	69
4.2.1. Uranyum Kütle Dengesi	70
4.2.2. Gözenekli Ortamda Akışkan Akımı	70
4.3. Sınır Elamanları Yöntemi	72
4.4. Homojen Ortamdaki Akış	74
4.4.1. Temel Bağıntılarının Çıkartılması	74
4.4.2. Örnek Problemin Tanımlanması	80
4.4.3. Çözüm Yöntemi	80
4.4.4. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	85
4.5. Heterojen Ortamdaki Akış	90
4.5.1. Temel Bağıntılarının Çıkartılması	90
4.5.2. Örnek Problemin Tanımlanması	94
4.5.3. Çözüm Yöntemi	95
4.5.4. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	97
BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR	102
Referanslar	104
Teşekkür	113
Özgeçmiş	114

Ö Z E T

Petrol, kömür ve tabii gaz gibi enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükeneyeceği bilindiğinden 2000 yıllarında dünya enerji tüketiminin %25'nin nükleer santrallerden sağlanacağı tahmin edilmektedir. Nükleer enerji kaynağını teşkil eden uranyum madeni ülkemiz rezervleri de dahil olmak üzere dünyanın çeşitli bölgelerinde genellikle düşük tenörlü(%1 den az) rezervler şeklinde bulunmaktadır. Özellikle klasik madencilik yöntemleriyle ekonomik ve teknik açıdan değerlendirilemeyen uranyum rezervleri için yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemi yeni bir çözüm olmaktadır.

Bu çalışma iki amaca yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak yürütülen birinci amaç ile, yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle, uranyum madeninden uranyum ekstraksiyonunda oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksitin bozunma hızına ve uranyum çözünürlüğüne pH ve kelat etkileri incelenmiştir. Yerinde değerlendirme yöntemi için bir sakınca teşkil eden hidrojen peroksit bozunmasının yavaşlatılması ve uranyum çözünürlüğünün mekanizması araştırılmıştır. İkinci amaç ile, yerinde uranyum ekstraksiyonu yönteminin başarıyla uygulanmasında önemli bir yer tutan besleme ve üretim kuyularının maden bölgesi içinde yerleşimi ve bu kuyular arasında çözeltinin akış yollarının matematik modellenmesi hedef tutularak, yeni bir nümerik çözüm yöntemi olan sınır elemanları tekniğinin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Deneysel olarak gerçekleştirilen birinci grup çalışmada, yerinde uranyum ekstraksiyonu şartlarında bir litrelik Autoclave Engineers, Erie (ABD) yapımı karıştırıcılı otoklav kullanılarak ekstraksiyon denemeleri yürütülmüştür. Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak asidik ve karbonat sistemleri denenmiş ve ortama oksitleyici olarak hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda karnotit ve uraninit yapısındaki uranyum cevheri için çözücü olarak karbonat sistemlerinin kullanımının asidik sistemlere göre daha üstünlüğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanısıra hidrojen peroksitin uranyum ekstraksiyonu verimini daima olumlu yönde etkileyen uygun bir oksitleyici olduğu gösterilmiştir.

Yerinde uranyum ekstraksiyonu yönteminde oksitleyici olarak hidrojen peroksitin kullanılmasının pekçok yararlarının bulunmasının yanısıra kısa bir sürede su ve oksijene bozunması, kullanımı açısından bir sakınca teşkil etmektedir. Çok küçük miktarlarda bile olsa ağır ve geçiş metalllerinin bir kısmı hidrojen peroksitin bozunmasında katalizör olarak önemli rol oynamakta, ayrıca ortamda bulunan demir tuzları bozunma hızını artırmaktadır. Bu sebeple ikinci aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmada, yüksek pH'a sahip karbonat çözeltisinde hidrojen peroksit bozunmasına demir etkisinin azaltılması araştırılmıştır. Dört ayrı test şartı hazırlanarak, çalkalayıcı üzerinde gerçekleştirilen denemelerde hidrojen peroksit bozunmasına demir etkisinin Hampene OH-3, DEG, EDG ve EDTA kelatlarının kullanılmasyla azaltılabileceği belirlenerek hidrojen peroksitin stabilitesi sağlanmıştır.

Karbonat çözeltisinde hidrojen peroksitin bozunma hızının bazı kelatlarla yavaşlatılarak olumlu neticeler alınması üzerine otoklavda iki farklı pH'a sahip karbonat çözeltisiyle bir seri uranyum ekstraksiyonu denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemelerde, ekstraksiyon süresince, hidrojen peroksitin bozunma hızına ve uranyum çözünürlüğüne pH ve Hampene OH-3, DEG, EDG, hidroksiasetik asit kelatlarının etkileri incelenmiş, kelat konsantrasyonundaki artışın hidrojen peroksit stabilitesini artırdığı gözlenmiştir. Yine denemeler sonucunda uranyum ekstraksiyonu işleminin iki farklı bölgede yürüdüğü, birinci hızlı ekstraksiyon bölgesinde uranyum çözünürlüğünün $\alpha = A + B \ln \theta$ şeklinde zamanın logaritmasına bağlı bir modele uyduğu, ikinci bölgede ise çözünürlüğün birinci bölgeye göre daha yavaş bir hızla yürüdüğü ve hidrojen peroksit yerine oksijen tarafından kontrol edildiği ortaya çıkarılmıştır.

Yerinde değerlendirme proseslerinin matematik modellenmesinde kullanılan önemli eşitliklerden biride gözenekli ortamda akışı ifade eden iki boyutlu kararlı hal akış denklemidir. Yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle ilgili teorik modelleme çalışmasında, bu akış denklemi ve bununla ilgili sınır şartları kapsayan kısmî diferansiyel denklemler için sınır elemanları yöntemi kullanılarak, önce temel bağıntılar türetilmiş, bilgisayar programı geliştirilmiş ve nümerik çözüme ulaşılmıştır. Sonuçta, gözenekli ortamın homojen bir yapıya sahip olması durumunda, besleme ve üretim kuyularının tespiti ve bu

kuyular arasında akışkan akımı yollarının modellenmesinde sınır elemanları tekniğinin kullanılabilecek emin ve sağlıklı bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Maden rezervinin bulunduğu bölgenin farklı geçirgenliklere sahip olması, heterojen yapıdaki gözenekli ortam, durumunda aynı nümerik çözüm yönteminin prosesin modellenmesine kısmen cevap vermekte olduğu, özellikle alt bölgelerin birleştiği köşe noktalarında yetersiz kaldığı gözlenmiştir.



S U M M A R Y

The decrease in production and the increase in the price and demand for finite energy resources, such as oil and natural gas, has forced many countries to meet their energy needs by using alternate energy supplies. Thus, the studies on these sources of energy, such as fossil fuel, nuclear, geothermal, solar, wind, hydrogen, and wave energy has initialized.

Since it is known that the finite energy resources, such as oil, coal and natural gas, will be depleted in near future, it is predicted that twenty-five percent of the energy used all over the world will be supplied from nuclear power stations, in 2000's. Uranium ore which forms the source of nuclear energy, is mostly found as low grade reserves (less than 1%) in different regions of the world. In situ extraction of uranium using the "bore hole mining" technique, has proven to be one of the most economical process for recovering this metal, especially from lower grade deposits that cannot be mined and processed by conventional methods. This newly developed technique consists of production wells, injection wells, and monitor wells. A solution of water and selected chemicals (the lixiviant) is pumped into the ore body through the injection wells. This lixiviant flows through the ore, dissolving the uranium mineral, and is recovered at the production wells. It is then pumped to a recovery plant, where the mineral is separated and the lixiviant is recycled to the uranium deposit.

This study mainly consists of two parts, which are experimental and theoretical modeling studies. In the content of the laboratory work the effect of chelates on the extraction rate of uranium and also on the decomposition rate of hydrogen peroxide which is used as an oxidant during the uranium leaching by in situ techniques, were studied. Hydrogen peroxide may be more effective than oxygen for in-situ extraction. However, field operations often encounter difficulties with the decay of hydrogen peroxide in the well bore, causing decreased injectivity

due to gas locking of the well bore vicinity. It is the purpose of these experiments to evaluate various chelating agents for their iron sequestering ability to promote the life of hydrogen peroxide and to investigate the mechanism of uranium solubility under in situ conditions. During the implementation of the theoretical part, work performed on the mathematical modeling of the placing of the injection and production wells, and also determination of the pattern of stream-lines. For this purpose, the applicability of "Boundary Element Methods," which is a new numerical solution technique was investigated.

The uranium ore used for the extraction experiments was obtained from the Pumpkin Buttes area in Powder River Basin of the State of Wyoming. In this area the uranium deposits are in the form of sandstone which is very suitable for in-situ leaching process. Predominant minerals are the uranyl vanadates, yellow-orange carnotite, uraninite and yellow greenish tyuyamunite. Bulk mineralogy are quartz and feldspar with minor amount of dolomite and calcite. The uranium in the composite is 1110 ppm.

During the implementation of the first part of experimental work, leaching experiments were conducted using one liter autoclave made by Autoclave Engineers, Erie under in situ uranium leaching conditions. All autoclave tests were made under 6.8 atm. nitrogen pressure. Cooling coils were inserted in the units. Temperature was maintained at 12-13 degrees centigrade which is appropriate to the in-situ formation water at Collins Draw. This was accomplished by using two fluid streams. One was circulated through a large ice bath and the other through a refrigerator. The two streams with high and low temperatures, were blended with a valve to produce the desired temperature in the autoclave. All samples were agitated continuously at 200 rpm except for brief intervals to sample the solution. All tests were run with initial solution to solids in the ratio of 10:1. The experiments were repeated with acid and carbonate systems in order to determine the most suitable lixiviant for this leaching process. Also hydrogen peroxide

was added as an oxidant to the leaching media. The systems used as lixiviant are as follows:

- a. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system
- b. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system
- c. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ system
- d. HNO_3 system

The experiments performed showed that the carbonate systems are superior to the acid systems on the basis of recovery and insensitivity to pH changes, and hydrogen peroxide as an oxidant allways increases the yield of uranium during leaching operations.

The effectiteveness of hydrogen peroxide as an oxidant for the extraction of uranium by in-situ techniques was demonstrated both in the laboratory and this is substantiated in field operations elsewhere. Hydrogen peroxide may be more effective than oxygen. However, during the application of in situ uranium leaching technique, field operations often encounter difficulties with the decay of hydrogen peroxide in the well bore and in deposit. The problems of premature peroxide decay are most pressing when high pH solutions are used because in in-situ leaching high pH conditions tend to accelerate the rate of hydrogen peroxide decay. It has been shown that a large number of heavy and transition elements act as catalysts for hydrogen peroxide decomposition. On the other hand, the presence of iron salts increase the decay rate of H_2O_2 . It is the purpose of second stage of the laboratory work is to investigate the effects of chealeting agents for their iron sequestering ability to lengthen the effective life of hydrogen peroxide in carbonate solutions. For this reason, four different test conditions were prepared for evaluating chelating agents. All tests were conducted on Junior Orbital Lab-Line shaker in this part. The chelating agents Hampene OH-3, DEG and EDG of the Hampshire Organic Chemicals Division of the W.R.Grace and Co. and EDTA were all found to decrease the decomposition rate of hydrogen peroxide in high pH carbonate solutions

at the presence of iron.

Once was possible to promote the effective life of hydrogen peroxide by using various chelating agents, a series of uranium leaching experiments were run in the autoclave using carbonate solutions at two different pH levels. Tests conditions were in situ conditions. Extraction period was 48 hours for each leaching. Before starting the leaching, hydrogen peroxide at concentration of 1 gram/liter and various iron chelating agents at different concentrations were added to the system. During leaching, 2 mlsamples were taken from the leaching solutions at different times and U_3O_8 and hydrogen peroxide concentrations were measured. The effects of the solution pH and the presence of the chelating agents on the decomposition of hydrogen peroxide and on the solubility rate of uranium were investigated by these experiments.

The results indicated that the chelating agents Hampene OH-3 and Hampshire DEG lengthen the life of hydrogen peroxide, but hydroxyacetic acid has no positive effect on the decay rate of hydrogen peroxide. Increasing the concentration of the sequestering agent increases the stability of hydrogen peroxide. Consequently, the problem of decomposition of hydrogen peroxide encountered when used as an oxidant during in situ recovery of uranium, was eliminated.

Results of the leaching experiments also showed that uranium leaching operation occurs in two distinct regions. The first region is the rapid initial extraction region observed during the period at which the hydrogen peroxide is relatively stable. Obviously in this region, solubility of uranium mechanism occurs at the presence of hydrogen peroxide. The uranium solubility at this region can be expressed by a relationship which depends on the logarithm of time, as follows:

$$\alpha = A + B \ln \theta$$

The second region starts from the point where all of the hydrogen peroxide in the autoclave has been decomposed to

oxygen and water. In this region, the leaching rate is controlled by oxygen rather than hydrogen peroxide and solubility rate is lower than the first region.

One of the most important equation used in mathematical modeling of in situ processes is the two dimensional steady state flow equation which represents the flow in porous media. This partial differential equation and releated boundary conditions are:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = \sum_i Q_i \delta(x_i, y_i) \quad (x, y) \in A$$

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = M(x, y) \quad (x, y) \in L$$

$$\vec{q} = K \vec{\nabla} P$$

$$\int M(x, y) dL = \sum_i Q_i$$

where A is closed and connected region, L is the boundary of A, q is flow vector equal to reservoir thickness times Darcy velocity, Q_i is injection or production rate, δ_i is Dirac Delta function, n is outer unit normal to a boundary, K is hydraulic conductivity, P is pressure and M(x,y) is normal component of flow on the reservoir boundary.

In the content of theoretical modeling study, the fundamental relationships for the abovementioned flow equation and its boundary conditions were derived using "Boundary Element Methods". Then, a computer program solving this systems of equations is developed, and finally a numerical solution was reached. It was concluded that, if the porous media is homogeneous, then location of injection and production wells, and also the modelling of flow pattern between these wells can be accomplished successfully by using Boundary Element Methods. In the case of having a region with different subregions (heterogeneous media), the same numerical solution technique may be partially applied to the modelling of the process. It was observed that the method was unsatisfactory especially at the corners between subregions.

S E M B O L L E R

- A : Gözenekli ortamı gösteren bölge
D : Dispersiyon katsayısı ($\text{cm}^2/\text{san.}$)
c : Konsantrasyon (g/l)
h : Maden yatağının yüksekliği (m)
k : Permeabilite (geçirgenlik) (m^2 veya mili Darcy)
K : Hidrolik iletkenlik ($1/\text{gün m}^2$)
L : A bölgesinin sınırı
m : ağırlık miktarı (g)
n : birim vektör
N : Normalite
P : Basınç (atm)
q : akım vektörü
Q_i : Besleme veya üretim debisi ($1/\text{gün}$)
R : Reaksiyon hızı ($\text{g}/\text{cm}^3 \text{ san.}$)
t : Zaman (saat)
u : Hız ($\text{cm}/\text{san.}$)
V : Çözelti hacmi (l veya mikrolitre)
 α : Ekstrakte olmuş uranyum fraksiyonu (boyutsuz)
 μ : Viskozite ($\text{g}/\text{cm san.}$)
 δ : Dirac Delta fonksiyonu
 ω : Ağırlık fonksiyonu
 ξ : Boyutsuz koordinat
 Φ : Potansiyel (atm)

B Ö L Ü M 1

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. YERİNDE DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ^x VE GEREKLİLİĞİ

1.1.1. Tanımı ve Tarihsel Gelişimi

"In Situ Recovery Methods", ifadesi "Yerinde Değerlendirme Yöntemleri" olarak türkçeye tercüme edilebilir. "In Situ Processes", "In Situ Leaching", "Solution Mining", "In Situ Mining" terimleride bu prosesleri ifade etmek için kullanılan eş anlamlı sözcüklerdir. Yerinde değerlendirme yöntemleri, düşük tenörlü veya bulundukları yer dolayısıyla ulaşılamayan ve bu nedenlerle de klasik madencilik yöntemlerinin (açık ve galeri madenciliği) uygulanamadığı madenlerin değerlendirilmesinde kullanılması ekonomik ve çevresel açıdan cazip olan prosesler olarak tanımlanır.

Yerinde değerlendirme yöntemlerinin kömüre uygulaması olan yeraltında kömür gazlaştırılması üzerine ilk çalışmalar yüzyılın başında İngiltere ve Sovyetler Birliği'nde başlatılmış ve bu prosesin ilk ticari uygulaması 1950 yılında Sovyetler Birliği'nde gerçekleştirilerek şehir elektriği üretilmiştir(1,2,3). Kömür yataklarının yeraltında gazlaştırılmasından sonra, yerinde değerlendirme yöntemleri 1940'lı yıllardan itibaren kalın ve akıcı olmayan petrol rezervlerinin geri kazanılmasında, ikincil ve üçüncül petrol üretim yöntemleri adı altında uygulanmaya başlanmıştır(4).

Özellikle petrol şirketlerinin 1953 yılından günümüze kadar devam eden araştırmaları sonucu, bitümlü sistlerden yerinde retortlama yöntemi ile petrol üretilmesi gerçekleştirilmiştir(5,6,7). Henüz ticari şekle dönüşmeyen yerinde bitümlü sist değerlendirme yöntemleri üzerine en yoğun çalışmalar A.B.D'de yapılmış, pilot tesisler kurularak olumlu sonuçlar alınmıştır.

1965 Yılından itibaren yerinde uranyum ekstraksiyonu üzerine çalışmalar başlamış, 1973 de düşük tenörlü kumtaşı yapısındaki uranyum madenleri bu yöntemle değerlendirilerek, ilk defa ticari olarak A.B.D. Texas Eyaletinde işletilmeye başlanmıştır. Daha sonraki yıllarda Wyoming ve New Mexico eyaletle-

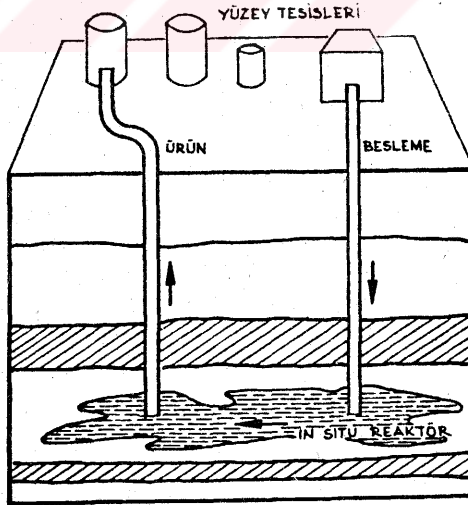
^xIn Situ Recovery Methods

rinde, Kanada ve Avustralya'da uygulamalara başlanmıştır(8,9, 10). Uranyum madenlerinden yerinde uranyum kazanılması üzerine çalışmaların başladığı yıllarda, benzer bir yöntemle bakır madenlerinden bakır ekstraksiyonu çalışmaları da başarıyla gerçekleştirilmiştir(11,12).

Yerinde değerlendirme yöntemlerinin uygulanmasıyla ilgili son çalışmalar, 1981 yılından beri A.B.D'de trona yataklarından soda üretilmesi üzerinedir, pilot tesislerde yürütülen araştırmalar devam etmektedir(13,14,15).

1.1.2. Prosesin Yürüyüşü

Proses, yeraltında ve yerüstünde olmak üzere iki ayrı bölgede gerçekleşmektedir. Şekil 1.1'den görüldüğü gibi maden yatağının kendisi reaktör görevi görmektedir. Değerlendirilecek maden rezervinin bulunduğu yerde uygun şekilde, en az iki tane olmak üzere, yüzeyden yatağa kuyular açılır. Bu kuyulardan biri besleme diğeri üretim kuyusudur. Hangi maden değerlendirilecek ise ona bağlı olarak seçilen uygun çözücü(lixiviant) besleme kuyusundan maden yatağına beslenir. Çözücü yatak içinde besleme kuyusundan üretim kuyusuna doğru hareket eder, bu esnada kazanılması istenen madde çözücüde çözünür.



Şekil 1.1 Yerinde Değerlendirme Yönteminin Şematik Gösterilişi (16)

Çözelti üretim kuyusundan yeryüzü tesislerine pompalanır ve bu tesislerde arıtma ve rafine işlemlerine tabi tutulur.

Prosesin başarıyla uygulanabilmesi için gerekli jeoloji, hidroloji, mineraloji testlerinin dikkatli ve doğru bir şekilde yapılarak, maden yatağının durumu iyi öğrenilmelidir. Yöntemin uygulanabilmesi şartlarının en başında maden yatağının yeterli geçirgenliğe (permeabilite) sahip olması gelir. Besleme ve üretim kuyularının yerleşimi ve en uygun çözücünün seçimide başlıca faktörlerdir.

Yerinde değerlendirme yöntemleri, madenin jeolojik yapısı ve geçirgenliği esas alınarak üç ayrı şekilde uygulanabilir(16).

a. Geçirgen olan yataklara uygulama:Permeabilitesi 100 mD büyük olan maden yatakları için olan uygulamadır.

b. Yarı geçirgen yataklara uygulama:Permeabilitesi 10 mD ile 100 mD arasında olan maden yataklarına uygulanır. Bu tür uygulamada yatağın permeabilitesini artırmak için dışardan bir tahrik gerekmektedir. Tahrik, patlayıcılar kullanarak yapılabilir(17,18).

c. Geçirgenliği olmayan yataklara uygulama:Permeabilitesi 10 mD den küçük olan yataklara yapılan uygulamadır. Klasik madencilik yöntemleri, yerinde değerlendirme yöntemleriyle birlikte kullanılır.

1.1.3. Yerinde Değerlendirme Yöntemlerinin Gerekliliği,Üstünlükleri ve Sakıncaları

Madenlerin çıkarılmasında uygulanan klasik madencilik yöntemleri, açık işletmecilik ve galeri işletmeciliği olmak üzere iki grupta toplanır. Klasik madencilik yöntemleri her türlü madene uygulanamamaktadır. Bazı durumlarda maden yatağının özellikleri ekonomik ve teknik açıdan işletme şartlarına uygun olmayabilir. Şöyleki (16).

1. Cevher düşük tenörlü olabilir.

2. Maden yatağı, yeryüzünden çok derinde olabilir,klasik yöntemlerle bu yataklara erişilmesi güçtür.

3. İnce damarlara sahip madenleri klasik madencilikle işletmek ekonomik olmadığından, bu tür madenler değerlendirilemez.

4. Rezerv, ince veya kalın birden fazla bantlar halinde olabilir. Bu bantların arasında genellikle kil ve şist gibi geçirgen olmayan tabakalar bulunur.

5. Yeryüzü ile maden yatağı arasında bir su tabakası bulunabilir. Açık işletmecilikte bu su tabakasını ortadan kaldırmak oldukça masraflıdır. Galeri işletmeciliğinde ise su tabakasından galeriye sızıntıların önlenmesi şarttır, aksi halde büyük tehlikelere neden olabilir.

6. Bazı maden yataklarının konumu dikey veya belli bir açıda olabilir.

Yukarıda özetlenen nedenlerden dolayı konvensiyel yöntemlerle değerlendirilemeyen madenler için yerinde değerlendirme yöntemlerine gereksinim vardır.

Üstünlükleri: Yerinde değerlendirme yöntemlerinin, teknik ve ekonomik açıdan, klasik madencilik yöntemlerinin uygulanamadığı maden rezervlerine uygulanabilmesi en büyük üstünlüklerinden biridir. Özellikle emniyet ve sağlık açısından konvensiyonel madencilikten daha avantajlıdır. Yöntem gereği, maden yatağı bulunduğu yerde reaktör görevi gördüğünden herhangi bir artık madde ve kül problemi yoktur. Dolayısıyla çevre kirliliği söz konusu olmamaktadır. Düşük sermaye yatırımı ve ayrıca işletmenin daha kısa sürede kendini amorti etmesi nedenlerinden dolayı daha ekonomik prosesler olarak ispatlanmıştır(12, 19).

Sakıncaları: Maden yatağının kendisi prosesin yürüyüşü esnasında bir reaktör vazifesi gördüğünden, basınç, sıcaklık gibi çeşitli ölçümlerin yapılması olanaksız olup, prosesin gözlenmesi zordur. Bu sebeple besleme ve üretim kuyularının haricinde monitor kuyulara gereksinim duyulur. Proses sonunda, yeraltı suyunun kirlenmesi problemi ortaya çıkabilir, buda restorasyon işlemini gerektirir(20). Yöntem fiziksel ve kimyasal faktörler açısından her mineral türüne uygulanamaz. Proses gereğince besleme kuyusundan üretim kuyusuna doğru bir çözelti akımının sağlanabilmesi için maden yatağının yeterli permeabiliteye sahip olması gerekir. Şayet maden sert kaya tipinde veya düşük permeabiliteye sahip ise permeabilitesini artırmak üzere ilave işlemlere gereksinim duyulur(12).

1.1.4. Kuyuların Yerleşim Şekilleri

Bölüm 1.1.2 de yöntemin uygulanmasında en az iki kuyuya gereksinim olduğu belirtilmiştir. Bu kuyulardan birisi mutlaka besleme diğeri de üretim kuyusu olmalıdır. 2-spot modeli olarak isimlendirilen iki kuyulu sistem, yöntemin uygu-

lanması esnasında yeterli olmamakta, süpürme etkinliği(sweep efficiency) oldukça düşük kalmaktadır. Bu sebeple, süpürme etkinliğini artıracak şekilde ikiden fazla kuyuya sahip ve işletilecek bölgenin boyutlarına göre bu kuyuların kümeler halinde birbirine bağlandığı modeller geliştirilmiştir(4). Uygulanan kuyu modelleri 3-spot, 4-spot, 5-spot, 7-spot ve 9-spot şeklindedir. Şekil 1.2 bu modellerin yerleşim şekillerini göstermektedir.

1.2. YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ

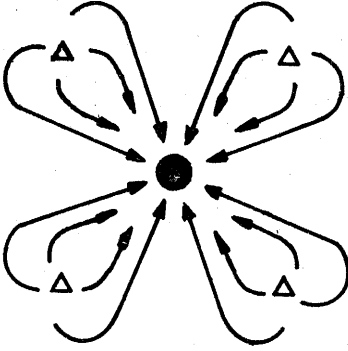
1.2.1. Uranyum Cevherinden Uranyum Ekstraksiyonu

Araştırmacılar yaklaşık 20 uranyum mineralini tabii bileşik halinde tespit etmişlerdir. Bunlar oksitleri, silikatları, karbonatları, hidroksidleri, vanadatları ve fosfatları şeklinde bulunmaktadır. Ayrıca 170 tane kompleks yapıya sahip uranyum minerali bulunmaktadır(10,11). Bilinen uranyum minerallerinin bir kısmı Tablo 1.1 de verilmiştir.

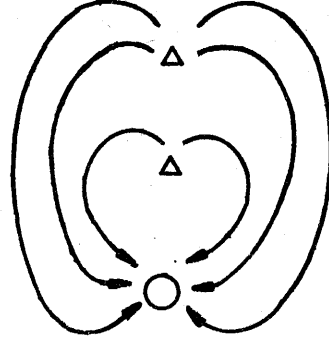
Tablo 1.1. Bilinen Uranyum Minerallerinin Bir Kısmı (10).

T i p	İ s i m
Oksitler	Uraninit
	Pitchblende
Silikatlar	Kofinit
	Uranofan
Fosfatlar	Otunit
	Torbernit
Vanadatlar	Karnotit
	Tyuyamunit

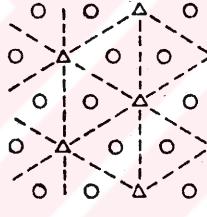
Önceki paragrafta belirtilen uranyum mineralleri dünyanın çeşitli bölgelerinde genellikle düşük tenörlü rezervler (%1 den az U_3O_8) şeklinde bulunmaktadır(8). Düşük tenörlü cevherlerden uranyum elde etmek için cevherdeki gang maddesinin uzaklaştırılması ve cevher tenörünün yükseltilmesi gerekmektedir. Konsantre uranyum cevheri eldesi için kullanılan fiziksel yöntemler ufalama, gravite, elektrostatik, flotasyon ve magnetik ayırma işlemleridir. Ancak yeryüzündeki mevcut uranyum madenlerinin çok az kısmı bu işlemler için uygundur. Dolayısıyla düşük konsantrasyonlu madenleri değerlendirerek



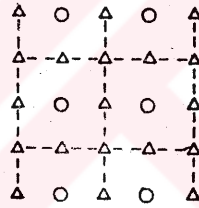
5 - SPOT



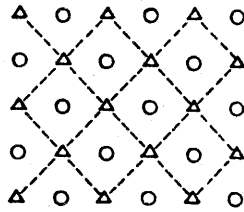
3 - SPOT



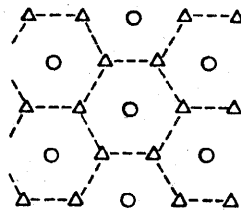
DÜZGÜN 4.SPOT



NORMAL 9.SPOT



5. SPOT

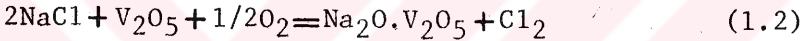
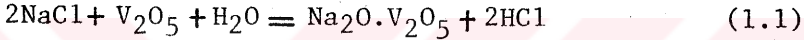


7. SPOT

Sekil 1.2 Kuyuların Yerleşimi ve Akım Modelleri (4,16).
(Δ -Besleme kuyusu, $\circ$ -Üretim kuyusu)

uranyum elde etmek için hidrometalurjik proseslere gereksinim vardır. Kullanılan teknik, büyük çapta, mevcut uranyum mineralinin fiziksel ve kimyasal yapısına, gang maddesinin mineralojisine, cevherin tür ve boyutlarına bağlıdır. Hidrometalurjik prosesler aşağıdaki gibi sınıflanabilir.

1. Ekstraksiyon öncesi NaCl ile Pişirme: Pişirme yöntemi genellikle, cevher içinde vanadyum mevcut olduğunda veya uranyum mineralleri az çözünür şekilde olduğu zaman kullanılır. NaCl ile pişirme işleminde, -10 mesh de öğütülmüş cevher %6-10 NaCl ile karıştırılır daha sonra çok ısıtılmalı kavrurma fırını ismi verilen fırınlarda 825-850°C de 1-2 saat pişirilir(10,21). Pişirme işlemindeki oksidasyon şartları uranyum ve vanadyumun okside olmasını sağlar. Pişirmede meydana gelen reaksiyonlar şöyle özetlenebilir:



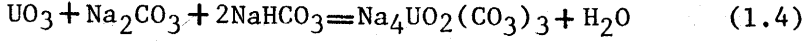
Meydana gelen sodyum vanadat suda iyi bir çözünürlüğe sahiptir ve sodyum uranil vanadatları oluşturmak üzere uranyum ile reaksiyona girer. Çözünmeyen uranyum komplekslerinin oluşumunu önlemek amacıyla kalsine olmuş madde süratle soğutulur. Vanadyum su ile ekstrakte edilir ve artık ayrılarak, uranyumu kazanmak üzere seyreltik asit ile ekstraksiyona tabi tutulur. Alternatif bir yolda karbonat bikarbonat çözeltisiyle ekstraksiyondur.

2. Karbonatla Ekstraksiyon(10,22,23): Karbonat çözeltisiyle ekstraksiyon, cevher içinde büyük miktarlarda asit tüketen gang maddeleri bulunduğu kullanılır. Okside olmuş uranyum mineralleri karbonat çözeltisinde çözünürler. Bu sebeple +4 değerlikli uranyumu +6 değerlikli uranyuma yükseltmek için ortama oksitleyici ilavesi gerekir. Genellikle, sodyum ve amonyum karbonat çözeltileri kullanılır. Demir, alüminyum, vanadyum ve titanyum bileşikleri karbonat çözeltilerinde çözünmezler. Karbonat ekstraksiyonun diğer üstünlükleri arasında elde edilen çözeltinin saflığı, doğrudan çöktürmenin kolaylığı ve ekstraksiyon için kullanılan çözeltinin korozif olmayan özelliği sayılabilir. Karbonat ekstraksiyonunun kullanımı sırasında, çözelti geri döndürülerek tekrar kullanılır, böylece kapalı bir devre içinde çalışılmış olur. Karbonat çözeltileriyle ekstraksiyon işleminde oluşan temel reaksiyonlar, aşağıda verildiği gibi 2 kademe meydana gelir:

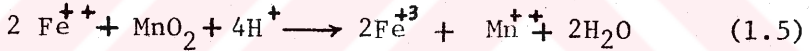
Oksidasyon :



Kompleks Teşekkülü :

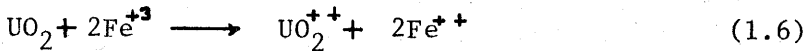


3.Asitle Ekstraksiyon(10,23,24): Uranyumun kazanılması için en çok kullanılan proses seyreltik sülfürik asitle ve gerekirse bir oksitleyici kullanmak üzere yapılan ekstraksiyondur. Uranyum minerallerinin bir kısmı alkali çözeltilerde çözünürlüğü az olan uranyum içermektedir, bu durumda asit ile ekstraksiyon önem kazanmaktadır. Pek çok hallerde, asitle ekstraksiyon, alkali ile ekstraksiyondan daha yüksek bir verime sahiptir. Karbonatla ekstraksiyon işleminde olduğu gibi ekstraksiyon kademesine gerekirse oksitleyici ilavesi yapılır. Sülfürik asitle ekstraksiyonda en etkili oksitleyicilerden biri +3 değerlikli demir iyonudur. Çözelti içindeki demir çoğunlukla +2 değerlikli iyon şeklindedir, böylece mangan dioksit veya sodyum klorat gibi oksitleyicilerle Fe^{++} aşağıdaki reaksiyonlar gereğince oksitlenir:

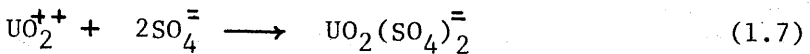


Asitle ekstraksiyon işleminde oluşan kimyasal reaksiyonlar şöyledir:

Oksidasyon :



Kompleks Teşekkülü :



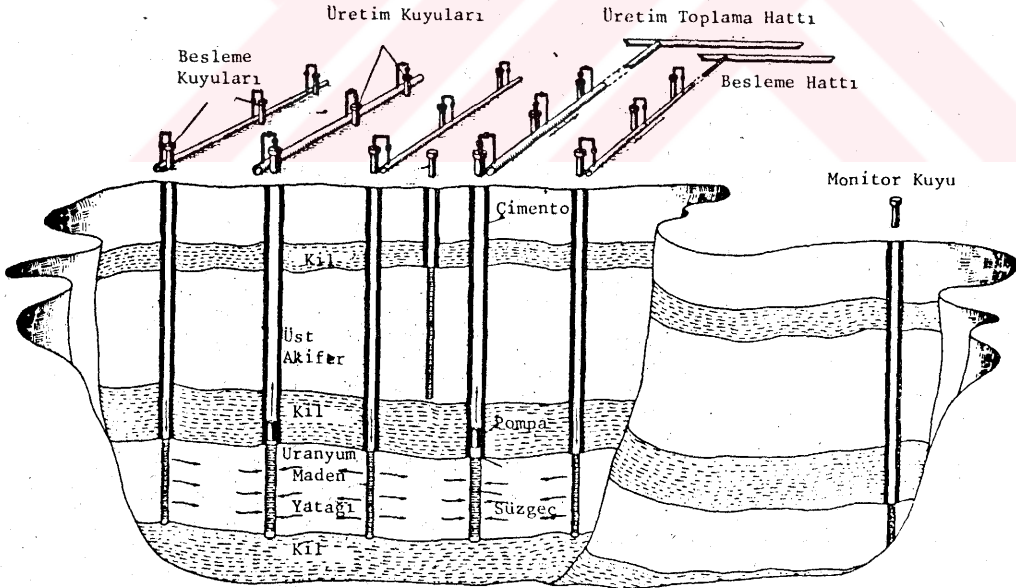
1.2.2. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonu

Düşük tenörlü uranyum madenlerinden uranyum ekstraksiyonu amacıyla kullanılan yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemine ait bilgiler ve bu yöntemin uygulaması 11,25,26, 27,28,29,30 numaralı referanslarda geniş olarak verilmiştir. Ayrıca Phillips (31). Toth (19), Chase ve arkadaşları(32) çalışmalarlarıyla, yerinde uranyum ekstraksiyonu ve klasik ma-

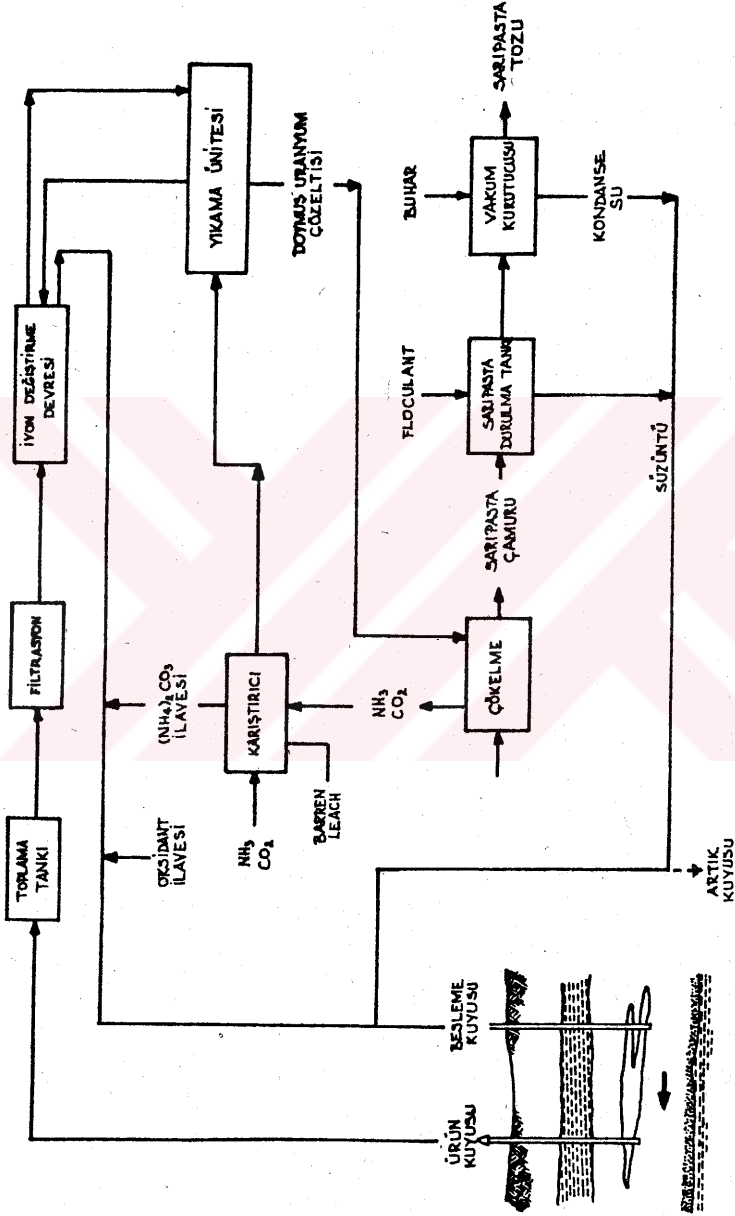
dencilik yöntemleriyle uranyum eldesinin ekonomik karşılaştırmasını yapmışlar, yerinde uranyum ekstraksiyonu yönteminin üstünlüklerini göstermişlerdir.

Yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle uranyum üretilen maden sahasının şekli, Şekil 1.3 de, bu yöntemle, alkali çözeltisi kullanarak sarı pasta üretimine kadar olan prosesin akım şeması ise Şekil 1.4 de gösterilmiştir.

Önceki bölümde anlatıldığı gibi yerinde ekstraksiyon işlemi asidik veya alkali çözücüler kullanarak gerçekleştirilebilir. Asidik çözücüler daha yüksek verime sahip olmasına karşın, yerinde değerlendirme yöntemi için bir seri olumsuz etkilere sahiptir. Mineralin yapısında yüksek oranda kalsiyum karbonat oluşu, sülfürik asit tüketimini artırır. Ayrıca ortamdaki Ca^{++} , $CaSO_4$ şeklinde çökeceğinden yatak formasyonunda tıkanmalara sebep olur. Diğer bir olumsuz etkide, killerden ileri gelmektedir, bunlarda tıkama problemi



Şekil 1.3. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonu Yöntemiyle Üretim Yapan Sahanın Şematik Gösterilişi(28).



Şekil 1.4. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonu Yöntemine Ait Akım Şeması (26).

yaratarak yatağın permeabilitesini düşürür. Bu sebeplerden dolayı çok zorunlu olmadıkça sülfürik asitle ekstraksiyondan vazgeçilir ve karbonat çözeltileriyle ekstraksiyon işlemi tercih edilir.

Proseste oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanımı, hidrojen peroksitin diğer oksitleyicilerden daha iyi özelliklere sahip olmasından dolayı tercih nedenidir. Ancak hidrojen peroksitin kısa zamanda bozunarak su ve oksijene parçalanması, yerinde değerlendirme prosesi için bir sakınca teşkil etmektedir(10).

1.3. ÇALIŞMANIN AMACI

Sonlu enerji kaynakları olarak sınıflandırılan petrol ve doğal gaz fiatlarının tüm dünyada yükselmesi ve buna karşılık üretim miktarlarının azalması pek çok ülkeyi enerji gereksinimlerini başka kaynaklardan karşılamaya zorlamış ve böylelikle fosil yakıt, nükleer, jeotermal, güneş, rüzgar, gel-git, hidrojen, dalga gibi değişik enerji kaynakları üzerinde çalışmalar başlamıştır.

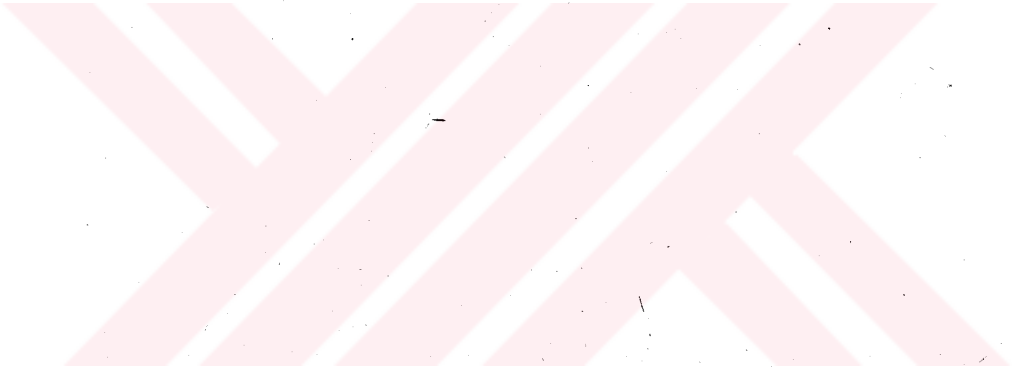
Gelişmekte olan ülkemizde ise enerji sorununun büyüklüğü ve bu konudaki dışa bağımlılığımızın yarattığı problemlerle ekonomimizi olumsuz yönde nedenli etkilediği bilinmektedir. Bu sebeple alternatif enerji kaynaklarına yönelmeli ve ülkemizdeki maden potansiyelinden en yüksek oranda yararlanabilme olanakları araştırılmalıdır.

Petrol, kömür ve tabii gaz gibi enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükeneyeceği bilindiğinden 2000 yıllarında dünya enerji üretiminin %25'nin nükleer santrallerden sağlanacağı tahmin edilmektedir. Nükleer enerji kaynağını teşkil eden uranyum madeni dünyanın çeşitli bölgelerinde genellikle düşük tenörlü rezervler şeklinde bulunmaktadır. Özellikle konvensiyonel madencilik yöntemleriyle ekonomik olarak değerlendirilemeyen bu tür rezervler için yerinde değerlendirme yöntemi (In Situ Uranium Leaching) yeni bir çözüm olarak alternatif teşkil etmektedir.

Bu çalışma iki amaca yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak yürütülen birinci amaçla, uranyum madeninden uranyum ekstraksiyonu işleminde ortama oksitleyici olarak ilave edilen hidrojen peroksitin bozunma hızına ve

uranyum çözünürlüğüne pH ve kelat etkileri araştırılarak, hidrojen peroksitin karbonat çözeltisinde stabilitesi artırılmaya ve uranyum çözünürlüğü mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

İkinci amaç ile, yerinde değerlendirme yönteminin başarıyla uygulanabilmesinde önemli bir yer tutan kuyuların yerleşimi ve kuyular arasındaki bölgede çözeltinin akış yolunun tespitinin matematik modellenmesi hedef tutulmuş ve bu konu ile ilgili teorik çalışma yapılmıştır.

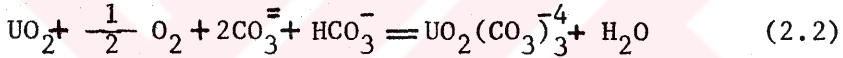
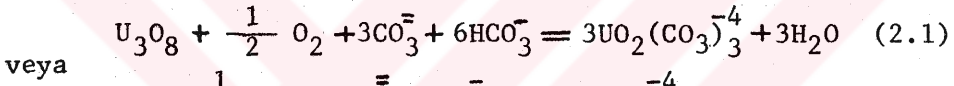


B Ö L Ü M 2

KARBONAT ÇÖZELTİSİYLE URANYUM EKSTRAKSİYONU VE KİMYASI

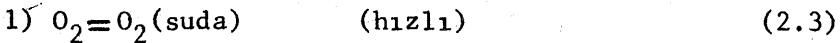
2.1. ÇÖZÜNÜRLÜK MEKANİZMASI

Uranyum minerali karbonat-bikarbonat çözeltisiyle muamele edildiğinde tetravalent yapıdaki uranyum, karbonat ile kompleks meydana getirmez, ancak heksavalent uranyum, uranil trikarbonat kompleksi oluşturur. Bölüm 1.2.2 de kısaca verildiği gibi tetravalent uranyumun çözünürlüğüne ait hız ifadesi, oksidasyon ve kompleks teşekkülü kademelerinden oluşur. Meydana gelen reaksiyonların tamamı aşağıdaki şekillerde yazılabilir:

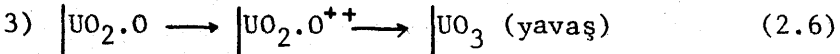
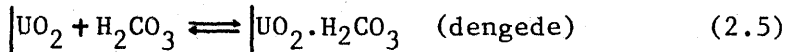
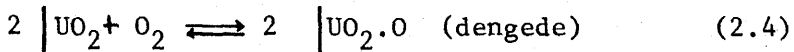


Pek çok araştırmacı bu çözünürlük mekanizmasını incelemişler ve farklı kinetik modeller ortaya çıkarmışlardır (33,34,35,36,37,38).

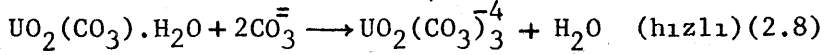
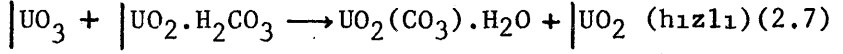
Pearson ve Wadsworth(35) sinterlenmiş UO_2 'nin karbonat çözeltileri içindeki çözünmesini araştırmışlar ve ekstraksiyon mekanizmasının, oksijen ve dissosiyeye olmamış H_2CO_3 arasında yarışmalı(competitive) adsorpsiyon şeklinde olduğunu açıklamışlar ve reaksiyonların aşağıdaki sırada olduğunu göstermişlerdir.



2) Yüzeyde yarışmalı adsorpsiyon



- 4) Oksitlenmiş uranyumun, uranil trikarbonat oluşturmak üzere kompleks teşekkülü



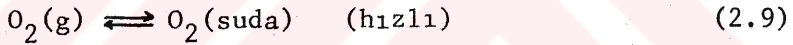
Aktivasyon ısısı, mol başına 6.7 kalori olarak bulunmuştur. H_2CO_3 'ün yüksek konsantrasyonlarının çözünme hızını düşürdüğü kaydedilmiştir.

UO_2 'nin karbonat çözeltisinde çözünürlüğü üzerine çalışan Schörtmann ve Desesa (34), aşağıdaki mekanizmayı teklif etmişlerdir.

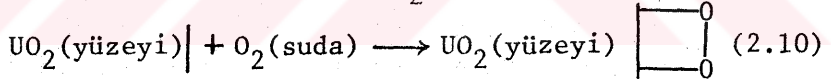
- 1) U(IV)'ün U(VI)'a oksidasyonu
- 2) Çözünen uranil karbonat kompleksinin teşekkülü

Bu iki kademeden meydana gelen çözünürlük mekanizmasına ait reaksiyonları da şöyle sıralamışlardır:

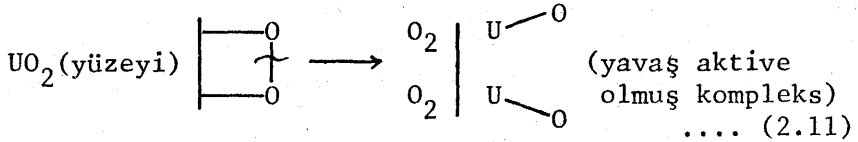
- a) Karbonat çözeltisinde gaz oksijenin çözünmesi



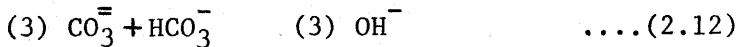
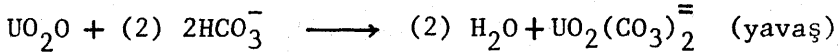
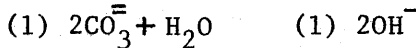
- b) Suda çözünen oksijenin UO_2 yüzeyinde adsorpsiyonu



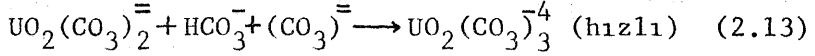
- c) Adsorbe olmuş oksijenin yüzeyde, adsorbe olduğu bölgeden, reaksiyon bölgesine doğru, UO_2 'nin UO_3 'e oksidasyonu ile hareket ederek, atomlar halinde dissosiasyonu.



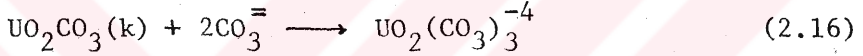
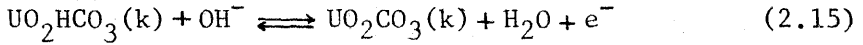
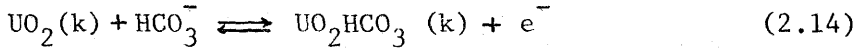
- d) UO_2O 'nun uranil dikarbonat oluşturmak üzere karbonat ile reaksiyona girmesi.



e) Uranil dikarbonatın uranil trikarbonata dönüşmesi



Uranyum dioksitin ekstraksiyonu için bir elektrokimyasal model, Nicol ve arkadaşları(36) tarafından sunulmuştur. Araştırmacılar, uranyum dioksitin, oksitleyici içeren karbonat çözeltisindeki ekstraksiyonunun, uranyum dioksitin anodik oksidasyonu ile uranyum yüzeyinde oksijenin katodik indirgenmesini ihtiva ettiğini açıklamışlardır. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi sunulur:



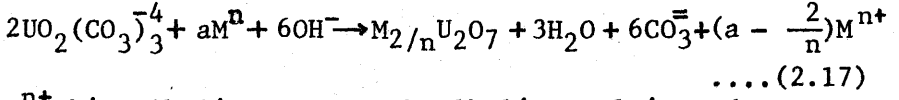
Nicol ve arkadaşlarının çalışmalarına benzer bir çalışmada Hiskey(11,38) tarafından yapılmıştır. Hiskey çalışmalarında UO_2 'nin karbonat çözeltisinde kimyasal çözünürlüğünün elektrokimyasal yüzey-reaksiyon modeline uyum sağladığını, yük transferi ve kimyasal reaksiyonu birlikte içeren kademelerden meydana geldiğini bulmuştur.

2.2. ÇÖZÜNÜRLÜK HIZINA ETKEN DEĞİŞKENLER

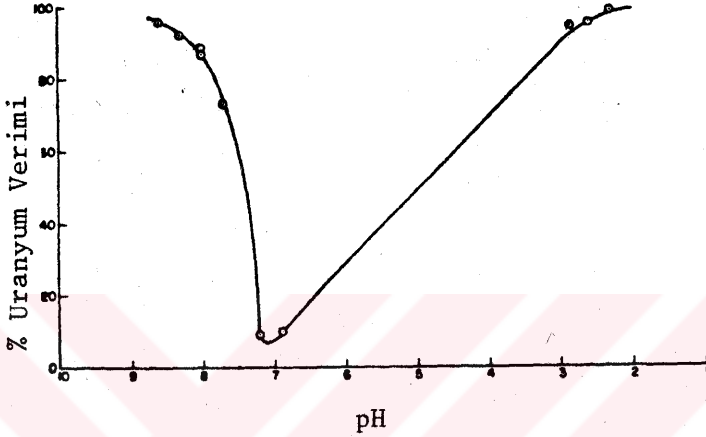
Araştırmacılar, karbonat çözeltisinde uranyum çözünürlüğüne; çözelti pH'nın, oksitleyici türü ve konsantrasyonunun, sıcaklığın, oksijen basıncının, karbonat ve bikarbonat konsantrasyonlarının önemli etkenler olduğunu göstermişlerdir (10,33,38). Uranyum çözünürlüğüne etkiyen bu değişkenler aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1. pH Etkisi

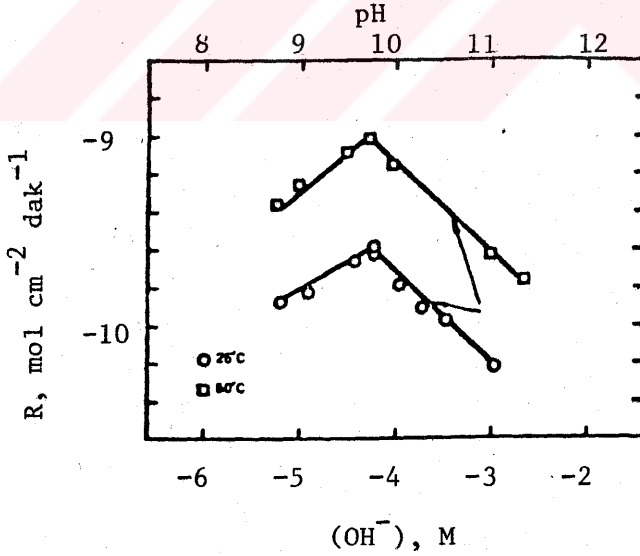
Uranyum çözünürlüğüne etken olan değişkenlerin en önemlisi pH'dır. Şekil 2.1 pH'ın uranyum verimine etkisini, Şekil 2.2 ise karbonat çözeltisinde uranyum çözünürlük hızına pH etkisini iki farklı sıcaklık için göstermektedir. Karbonat çözeltilerinin mevcudiyetinde pH'ın artışı çözünürlüğü artırmaktadır. Şayet pH 12'den yukarıya çıkarsa uranil trikarbonat aşağıda verilen reaksiyon gereğince dekompoze olmaktadır(38),



burada M^{n+} bir alkali veya toprak alkali metal iyonudur.



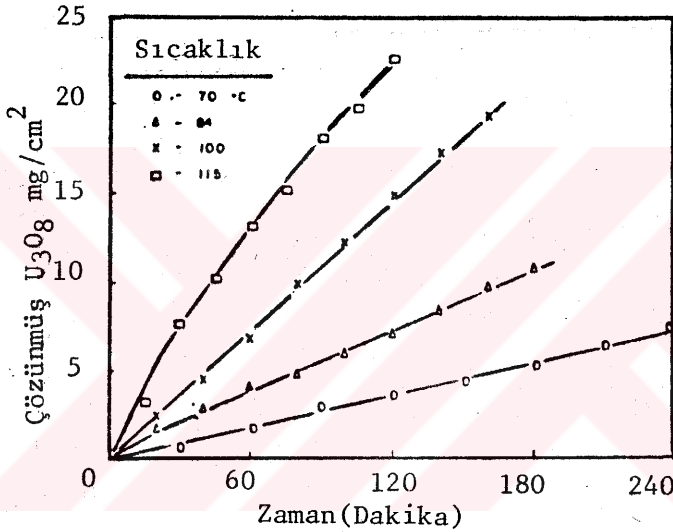
Şekil 2.1 Uranyum Verimine pH Etkisi(27).



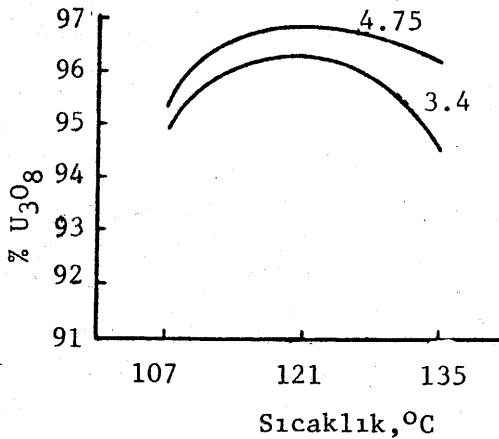
Şekil 2.2 İki Farklı Sıcaklık İçin Uranyum Çözünürlük Kinetiğine pH Etkisi(38).

2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 uranyum çözünürlüğüne sıcaklığın etkisini göstermektedir. Ekstraksiyon için en uygun sıcaklık 80 ile 115°C arasındaki sıcaklıktır. 80°C'nin altında çözünürlük düşmekte, 115°C'nin üstünde ise silikatlarında çözünürlüğü olasılığı ortaya çıkmaktadır. Araştırmacılar, çalışmalarında çeşitli sıcaklık aralıkları için aktivasyon enerjisini hesaplayarak Arrhenious eğrilerini elde etmişler ve 1 atm ile 10 atm. arasındaki oksijen basınçlarında aktivasyon enerjisinin sabit kaldığını gözlemişlerdir(33,34,38).



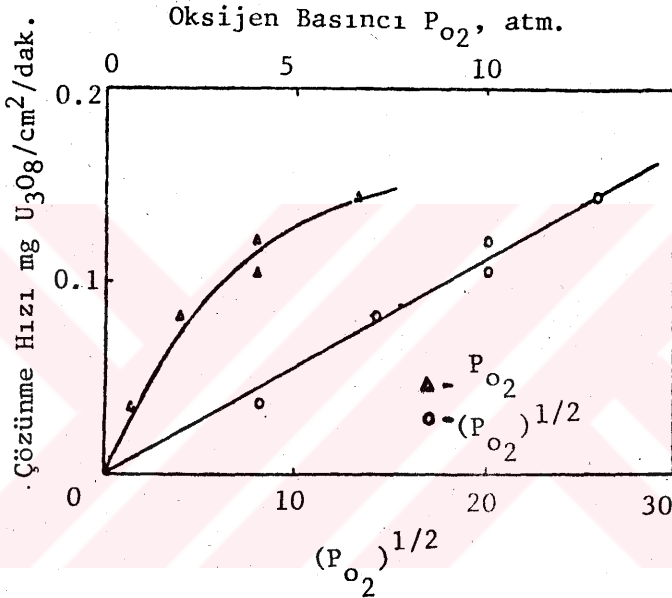
Şekil 2.3. Çeşitli Sıcaklıklarda U_3O_8 Çözünürlük Hızları(33).



Şekil 2.4. Uranyum Ekstraksiyonuna Sıcaklığın Etkisi(22).

2.2.3. Oksijen Basıncının Etkisi

Forward ve arkadaşları(33) ilk defa uranyum çözünürlük hızının oksijenin kısmî basıncının kareköküyle doğru orantılı olduğunu göstermişlerdir(Şekil 2.5). Daha sonraki yapılan araştırmalarda da bunun doğruluğu ispatlanmış, ayrıca yüksek oksijen basınçlarında çözünürlüğün oksijen basıncından bağımsız hale geldiği gösterilmiştir(35,38).



Şekil 2.5. U_3O_8 Çözünürlük Hızına O_2 Basıncının Etkisi(33).

2.2.4. Oksitleyici Türünün ve Konsantrasyonunun Etkisi

Tablo 2.1 de çeşitli oksitleyicilerin uranyum çözünürlük hızına etkileri verilmiştir. Oksitleyici olarak hidrojen peroksitin kullanılması gerek pilot gerekse ticari, özellikle yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemi uygulanan işletmelerde son senelerde artmıştır(27,39,40,41). Hidrojen peroksitin tercih nedeni özelliklerinin ideal bir oksitleyiciye uymasındandır. Tablo 2.2 de ideal bir oksitleyiciden beklenen özelliklerle, hidrojen peroksitin sahip olduğu özellikleri göstermektedir.

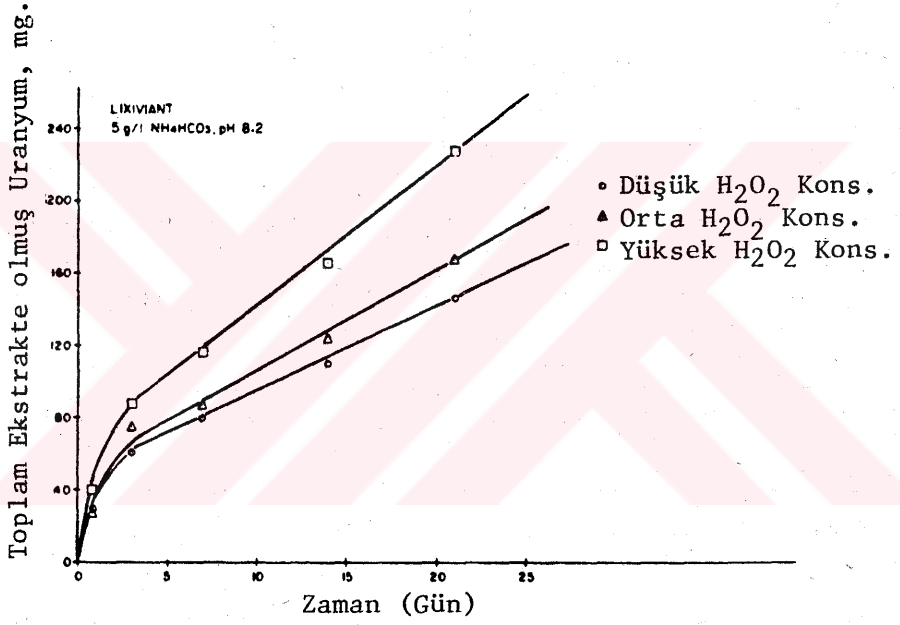
Şekil 2.6'dan görüldüğü gibi hidrojen peroksitin konsantrasyonundaki artış, uranyum verimini olumlu yönde artırmaktadır.

Tablo 2.1. Oksitleyicilerin Uranyum Dioksit Çözünürlük Hızına Etkileri (10).

Oksitleyici	Miktar(g)	%UO ₂ Ekstraksiyonu
Ag ₂ SO ₄	1.16	100
K ₃ Fe(CN) ₆	2.44	100
HgCl ₂	1.01	96
NaOCl	0.28	81
KMnO ₄	0.39	76
H ₂ O ₂	0.13	69
CuSO ₄ -NH ₃	1.85	64
PbO ₂	0.89	47
Hava	-	20

Tablo 2.2 İdeal Bir Oksitleyiciden Beklenen Özellikler ve H₂O₂ Özellikleri(40).

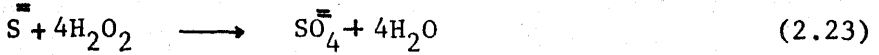
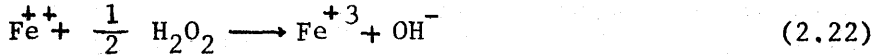
İdeal Oksitleyiciden Beklenen Özellikler	H ₂ O ₂ Özellikleri
Hızlı,tam bir oksidasyon	Oksidasyon için perhidroksil ve O ₂ sağlar.
Kolay kullanım	Emniyetli, sıvı bir sistem
Kolay konsantrasyon değişikliği	Su ile seyreltilir.
Minimum ekolojik tesir	Bozunma sonucu su ve oksijene dönüşür.
Yan tesirlerin olmaması	Herhangi bir yan tesiri yok



Şekil 2.6 Toplam Ekstrakte Edilmiş Uranyum Miktarının Zamana Göre Değişimi ve H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi(27).

2.3. HİDROJEN PEROKSİT VE BOZUNMASI

Uranyum mineralinden uranyum ekstraksiyonu esnasında karbonat çözeltisine ilave edilmesi gereken oksitleyiciyi uranyum dioksitten başka tüketen maddelerin başında demir sülfür gelir. Ekstraksiyon süresince, oksidasyon kademesinde meydana gelen reaksiyonlar oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanılması durumunda aşağıdaki şekilde yazılabilir(27, 39).



yukarıdaki eşitlikler uranyumun +4, demirin +2 ve kükürdün -2 değerliklerinde bulunduğu kabul edilerek yazılmıştır. Bu eşitliklerden anlaşılacağı üzere, uranyumun oksitlenmesinde sadece 1 mol H_2O_2 tüketilirken, demir sülfür reaksiyonlarında 4.5 mol H_2O_2 tüketilmektedir.

Hidrojen peroksitin yerinde değerlendirme yönteminde kullanımının pek çok yararının bulunmasının yanısıra kendiliğinden su ve oksijene bozunması olumsuz etki yapmaktadır.



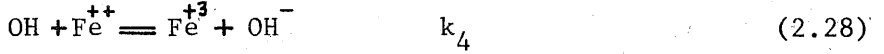
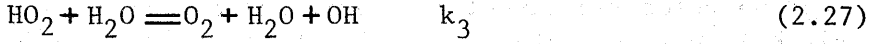
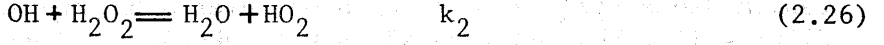
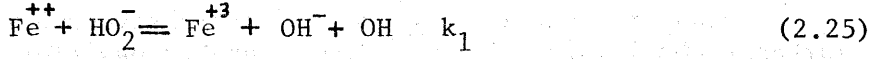
Yukarıda (2.24) eşitliğiyle verilen bozunma reaksiyonu, ağır ve geçiş elementlerinin mevcudiyetinde veya çözeltide küçük konsantrasyonlarda demir tuzlarının bulunmasıyla hızlanmaktadır.

2.3.1. Hidrojen Peroksitin Katalitik Bozunması

Schumb ve arkadaşları (42) ağır ve geçiş elementlerinin büyük bir kısmının hidrojen peroksitin bozunmasında katalizör olarak önemli rol oynadıklarını göstermiştir. Bu elementler Cu, Mn, Fe, Co, Os, Ni, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Mg, Bi olup, bunların az miktarları bile hidrojen peroksiti bozundurmaktadır.

Hidrojen peroksitin demir tuzları mevcudiyetinde katalitik bozunmasıyla ilgili ilk çalışma Haber ve Weiss (43) tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, reaksiyon meka-

nizmasını aşağıdaki şekilde tariflemişlerdir.



Bozunma mekanizması, reaksiyon sırası reaktan konsantrasyonlarınca kontrol edilen bir zincir reaksiyonu olarak açıklanmıştır. Haber ve Weiss (2.26) ve (2.28) reaksiyonlarının tersinmez olduklarını ve ayrıca HO_2 ve OH serbest radikallerinin de kararlı hale geldiklerini kabul etmişlerdir. Yalnızca Fe^{++} gözönüne alınırsa, serbest radikaller ve hidrojen peroksitin konsantrasyonları arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.

$$(\text{OH}) = \frac{k_1}{k_4} (\text{H}_2\text{O}_2) \quad (2.29)$$

$$(\text{HO}_2) = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} (\text{H}_2\text{O}_2) \quad (2.30)$$

Serbest radikal konsantrasyonu, zamanla azalan H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Mamafih, serbest radikal konsantrasyonunun çok küçük değerleri, bunların konsantrasyonlarının kararlı olduğu kabulünü doğrular.

Yukarıda adı geçen araştırmacılar hidrojen peroksit bozunma reaksiyonu için aşağıdaki kinetik ifadeyi tanımlamışlardır.

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -k_1 (\text{Fe}^{++}) (\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{2k_1 k_2}{k_4} (\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (2.31)$$

Barb ve arkadaşları (44), Haber ve Weiss tarafından sunulan reaksiyon mekanizmasını, yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarına da uygulayabilecek şekilde geliştirdiler ve (2.31) eşitliğiyle verilen kinetik ifadeden daha değişik bir kinetik model sunarak Fe^{+3} konsantrasyonunda etkisini göstermişlerdir.

B Ö L Ü M 3

D E N E M E L E R

3.1. AMAÇ

Yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle uranyum mineralinden uranyum ekstraksiyonu amacına yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmada öncelikle asidik ve karbonat ekstraksiyonu sistemleri karşılaştırılmış, ayrıca bu sistemlerin denenmesi esnasında ortalama ilave edilen hidrojen peroksitin oksitleyici özelliğinin önemi gösterilmek istenmiştir.

İkinci grup çalışmada yüksek pH'a sahip karbonat çözeltilisinde hidrojen peroksit bozunma hızına demir etkisini azaltmak amacıyla demir kelatlar kullanılarak hidrojen peroksit stabilitesinin sağlanması araştırılmıştır. Bu denemelerin olumlu sonuç vermesi üzerine, karbonat çözeltilileriyle uranyum ekstraksiyonu denemeleri yürütürülerek, ekstraksiyon süresince, hidrojen peroksitin bozunma hızı ve uranyum çözünürlüğüne pH ve kelat etkilerinin araştırılması istenmiştir.

3.2. KULLANILAN CEVHERİN, KİMYASAL MADDELERİN VE DÜZENEGİN TANIMLANMASI

3.2.1. Çalışmada Kullanılan Uranyum Cevherinin Tanımlanması

Ekstraksiyon denemelerinde kullanılan uranyum cevheri A.B.D. Wyoming Eyaleti Powder River Basin bölgesinde Pumpkin Buttes sahasından alınmıştır. Maden filizi maden sahasından taze olarak çıkartılmış, oksitlenmemesine titizlikle dikkat edilerek çelik variller içinde bulunan iki kilogramlık plastik torbalara konulmuş, torbaların ağzı bağlandıktan sonra çelik varillerin kapağı kapatılarak laboratuara getirilmiştir.

3.2.5 nolu kısımda verilen ön işlem yöntemi uygulanarak hazırlanan uranyum numunesi Wyoming Analitik Laboratuvarında (45) analiz edilmiş ve çalışmalarda kullanılacak uranyum mineralinin 1110 ppm uranyum ($0,111 \text{ U}_3\text{O}_8$) içerdiği tespit edilmiştir.

Powder River Basin bölgesinde Pumpkin Buttes sahasındaki uranyum maden yatakları ilk defa 1951 yılında bulunmuş ve bu saha içindeki yataklar 1954 yılından itibaren işletilmeye başlanmıştır. Pumpkin Buttes sahasındaki yatakların jeolojik

durumu ve mineralojisi hakkında geniş bilgi 10, 46, 47, 48 numaralı referanslarda verilmiştir. Uranyum kayalar kumtaşı (sandstone) yapısında olup yerinde ekstraksiyon prosesine çok uygunluk göstermektedir. Başlıca uranyum mineralleri karnotit, uraninit, metatuyaminit ve uranofan'dır. Bölgedeki kumtaşı %40-70 kuvarz, %15 feldispat ve değişik oranlarda pirit, kal-sit, klorit, mukasit, biotit, turmolün bileşimine sahiptir.

3.2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmış-tır.

H_2SO_4 : Merck (d=1.84)

HNO_3 : Merck (d=1.40)

Na_2CO_3 , $NaHCO_3$: Reagent grade (J.T.Baker)

$(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 : Reagent grade (J.T.Baker)

H_2O_2 : %50 konsantrasyonda hidrojen peroksit çözeltisi(Albone 50) olup E.I.du Pont de Nemours and Co. firmasından sağ-lanmıştır.

Kelatlar : Deneylerde kullanılan demir kelatlar Hampshire Or-ganic Chemicals Division of the W.R. Grace and Co. firmasından sağlanmıştır, ticari isimleri ve özellikleri şunlardır(49).

Hampshire EDTA: Etilen diamin tetraasetik asit, %68'lik çözeltisi.

Hampshire EDG : %27'lik disodyum etanol diglisin çözeltisi.Za-yıf alkali çözeltilerdeki demir için kullanı-lan bağlayıcı olup pH 6.5-9.5 aralığında iyi sonuç vermektedir. Aynı zamanda kalsiyumda bağ-layıcı özelliği vardır, ayrıca 1 gram EDG pH 8 de yaklaşık 75 miligram demir bağlar.

Hampshire DEG : %41 lik sodyum dietanol glisin çözeltisi pH 9.5-12.5 aralığında alkali çözelti için kul-lanılır, kalsiyum bağlamaz, pH 10 da 1 gram DEG yaklaşık 50 miligram demir bağlar.

Hampene OH-3 : Özellikle kostik içindeki demir için kompleks yapıcı olup,herhangibir pH'dan demir çökmelerini

önlemek için hazırlanan kelatların karışımıdır. 1 gram OH-3 %5-30'luk NaOH içindeki 50 miligram demiri bağlar.

Hidroksiasetik asit : %57'lik (d=1.33).

3.2.3. Analiz Yöntemleri

Uranyum Analizi (50): Kullanılan çözeltiler şunlardır.

1. Kompleks Çözeltisi : 1 litrelik balon joje içinde 25 g Cy DTA, 5 g sodyum florit, 65 g sülfosalisilik asit 800 ml. su ile karıştırılır. %40'luk sodyum hidroksit ile pH 7.85 oluncaya kadar nötrale edilir daha sonra distile su ile 1 litreye tamamlanır.

2. Tampon Çözeltisi : 1 litrelik balon jodede 149 g trietanolamin 800 ml. suyla çözündürülür. pH 8 oluncaya kadar perklorik asit ile nötrale edilir bir gece bekletilir. Perklorik asit ile pH tekrar 7.85'e ayarlanır ve distile suyla litreye tamamlanır.

3. Bromo-PADAP Çözeltisi(%0.05): 0.05 g kristalize edilmiş bromo-PADAP 100 ml. etanolde çözündürülür.

Analiz edilecek çözeltiden 1 ml. 25 ml.lik balon jojeye konulur üzerine sırayla karıştırılarak 2 ml. kompleks çözeltisi, 2 ml. tampon çözeltisi, 10 ml. etil alkol ve 2 ml. bromo-PADAP çözeltisi ilave edilir, 25 ml. ye distile suyla tamamlanır. 40 dakika bekletildikten sonra $\lambda = 578$ nm de spektrofotometrede absorbansı ölçülür, kalibrasyon eğrisinden konsantrasyon hesaplanır.

Hidrojen Peroksit Analizi (51):

50 ml.lik beher içine 30 ml. 0.5 N. H_2SO_4 ve 400 mikrolitre numune konur karıştırılır. Beher magnetik karıştırıcı üzerine konur içine platin ve referans elektrodlar batırılır, pH metre mV fonksiyonuna getirilir. Hassas mikrobüretten 0.1 N Ce(IV)(Serik amonyum sülfat) ilave edilir. pH metrede milivolt dijitali dikkatle izlenir. Ekvivalens noktada milivolt okuması 850 mV.dan süratle geçmelidir. Bu noktada Ce(IV) ilavesi durdurulur ve titrant miktarı mikrobüretten okunur. Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$V_c N_c = V_p N_p$$

$$C_p = 17 \frac{V_c N_c}{V_p}$$

Burada;

V_c = İlave edilen Ce(IV) miktarı, mikrolitre

V_p = Başlangıçta ilave edilen Peroksitli numune miktarı , mikrolitre

N_c = Ce(IV) normalitesi

N_p = Numunedeki H_2O_2 normalitesi = 17 C_p

C_p = Numunedeki H_2O_2 konsantrasyonu, g/l

3.2.4. Deney Düzenegi ve Kullanılan Cihazlar

Ekstraksiyon denemeleri için Autoclave Engineers, Erie. Penn.(A.B.D.) şirketi yapımı 1 litrelik karıştırıcılı otoklav kullanılmıştır. Şekil 3.1 otoklav ve yardımcı kısımlarını göstermektedir.

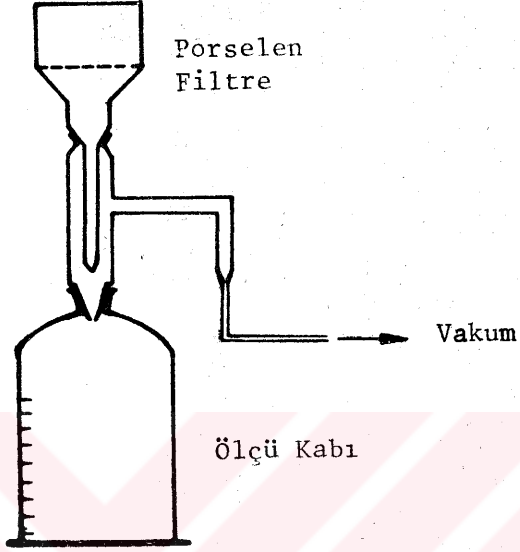
Demir kelatların karbonat çözeltisinde hidrojen peroksit bozunmasına etkilerinin incelenmesiyle ilgili deneyler 500 ml.lik kapaklı erlenmayerlerde Junior Orbital marka çalkalayıcı kullanılarak yürütülmüştür.

Karbonat çözeltileriyle uranyum ekstraksiyon denemeleri bölümünde kütle hesaplaması yapmak için ekstraksiyon işlemi bitiminde katı artık madde çözeltiden Şekil 3.2 de gösterilen düzen kullanılarak oda sıcaklığında süzölmüştür.

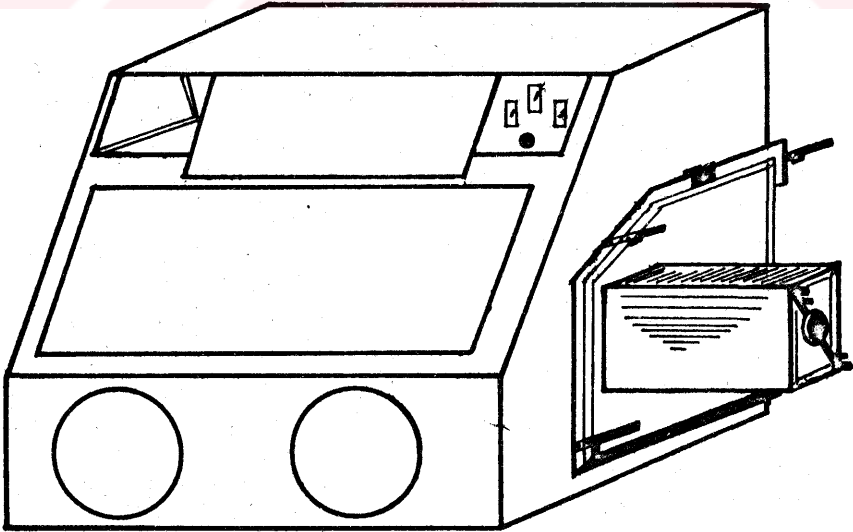
Yukarıda tanıtılan deney düzeneklerinin yanısıra deney öncesi ve deney esnasında kullanılan diğer cihazlar şunlardır:

Eldivenli Kutu (Glove Box): Bu cihaz uranyum cevherinin ekstraksiyon öncesi ön hazırlık işleminde kullanılmıştır (Şekil 3.3). Maden filizinin oksitlenmesi arzu edilmediğinden, içinden azot gazı geçirilen eldivenli kutuya gereksinim duyulmuştur.

Spektrofotometre : Baush and Lomb Spectronic 100 (A.B. D.) marka olup, ekstraksiyon çözeltisinden alınan numunelerde uranyum konsantrasyonu tayininde kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Süzme Ünitesi.



Şekil 3.3 Eldivenli Kutu

pH metre : Corning pH/ion Meter 135 (A.B.D.) marka olup, iki amaç için kullanılmıştır. Birincisi hazırlanan çözeltilerin pH ının ölçümünde, ikincisi ise hidrojen peroksit tayininde kullanılmıştır.

Isıtıcı-Magnetik Karıştırıcı : Corning Hot Plate PC 351 (A.B.D.) modelidir.

Hassas Mikro Büret (Ultra Precision Micrometer Buret): İsviçre yapımı Gilmout marka olup, hidrojen peroksit tayininde mikrolitre mertebesinde küçük hacimleri ölçmek için kullanılmıştır.

Oxford Pipetleri: Uranyum ve hidrojen peroksit tayinlerinde kullanılan pipetlerdir.

Şırıngalar: 2, 5 ve 10 ml. hacimlerinde olup, çözeltilerden numune alınmasında kullanılmıştır.

Manual ve Otomatik Assorted Pipetler: Çeşitli çözeltilerin hacimlerini seri bir şekilde ölçmek için kullanılmıştır.

3.2.5. Ekstraksiyon İşleminin Yürüyüşü

3.2.5.1. Ön Hazırlık İşlemi

3.2.1 nolu kısımda tanıtılan uranyum minerali eldivenli kutu içinde geniş bir tepsiye yayılır, tepsi ısıtıcı üzerine konur, düşük sıcaklıkta 35-40°C de bir gece azot ortamında kurutulur. Kurutulan numune ızgaralı dağıtıcısı kullanılarak koni metoduna göre yığın haline getirilir ve dört kısma bölünür. Karşılıklı iki kısım birleştirilir. Tekrar koni metoduna göre yığın haline getirilir ve bu yığın içinden 50 g numune tartılır, plastik torbalar içine konarak ağzı kapatılır ve eldivenli kutuda muhafaza edilir.

3.2.5.2. Ekstraksiyon İşlemi

Ekstraksiyon işlemi başlama ve numune alma şeklinde iki kısma ayrılır. Başlama ve numune alma işlemlerinin yürüyüşü şu şekildedir:

A) Başlama: İstenilen hacimdeki ekstraksiyon çözeltisi otoklav iç kabına(liner) yerleştirilir ve içinden azot gazı geçirilerek temizlenir. Yukarıda ön hazırlık işleminde anlatıl-

dığı şekilde hazırlanan uranyum minerali otoklav iç kabına konur. Otoklav kapağı kapatılır uygun şekilde vidaları sıkıştırılır. Belirtilen miktardaki kelat ve hidrojen peroksit oxford pipetiyle numune deliğinden içeriye verilir. Numune deliğinin vidası çabucak kapatılır. Kısa bir süre (birkaç saniye) için azot gazı geçirilip havalandırma deliği kapatılır ve 6.8 atm.e ulaşınca kadar azot gazı basılır. Çözelti dakikada 200 devirde karıştırılır. Belirlenen zaman aralıklarında ekstraksiyon çözeltisinden numune alınır.

B) Numune Alma : Karıştırıcı durdurulur, çözelti durulması için 2 dakika beklenir. Havalandırma deliği açılarak basınç düşürülür, numune deliği açılır ve şırınga ile ekstraksiyon çözeltisinden 2 ml. numune alınır. Numune deliği kapatılır tekrar 6.8 atm.e kadar azot gazı basılır, bu işlem yapılırken öncelikle 3.2.3 nolu bölümde verilen yöntem ile H_2O_2 daha sonra uranyum tayinleri yapılır. Karıştırıcı devreye sokulur.

3.3. ASİT VE KARBONAT EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI İÇİN YAPILAN DENEMELER

Uranyum cevherinden uranyum ekstraksiyonu asidik veya bazik sistemler kullanılarak yapılabilir. Ekstraksiyon işleminde kullanılacak çözücünün (lixiviant) seçimi herbir uranyum cevherinin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Killerin, organik bileşiklerin ve çözünebilir gang bileşiklerinin bulunması bu seçimi etkiler(11). Bölüm 1.2.1 de açıklandığı gibi, uranyumun çözünebilmesi için cevherde + 4 değerlikte bulunan uranyumun oksitlenerek + 6 değerliğe yükseltilmesi şarttır. Bu sebeple ekstraksiyon sistemine oksitleyici ilavesi gerekir. Bu bölümde aşağıda belirtilen asidik ve karbonat sistemleri kullanılarak ekstraksiyon deneyleri yapılmış ve ortama oksitleyici olarak ilave edilen hidrojen peroksitin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi gösterilmeye çalışılmıştır.

- a. $Na_2CO_3/NaHCO_3 - H_2O_2$ Sistemi
- b. $(NH_4)_2CO_3/NH_4HCO_3 - H_2O_2$ Sistemi
- c. $H_2SO_4 - H_2O_2$ Sistemi
- d. HNO_3 Sistemi

Yapılan deneyler 3.2.4 nolu kısımda tanıtılan 1 litrelik karıştırıcılı otoklavda 6.8 atm azot basıncında ve 12-13°C sıcak-

lıkta yürütülmüştür. İstenilen sıcaklığı sağlayabilmek için otoklavın soğutma devresinde 12 °C de su sirküle edilmiştir. Otoklav karıştırıcı hızı dakikada 200 devir yapacak şekilde sabit tutulmuştur. Herbir ekstraksiyon sistemi için yapılan deneylerde kullanılan başlangıç çözeltileri miktarlarının katı madde (numune) miktarına oranı 10:1 olarak alınmıştır. Ekstraksiyon süresince, belirli zamanlarda çözeltiden örnekler alınarak 3.2.4 nolu kısımda verilen yöntem kullanılarak U_3O_8 konsantrasyonu ölçülmüş, zamana karşı uranyum verimi grafiğe geçirilmiştir.

3.3.1. Sodyum Karbonat/Sodyum Bikarbonat Sistemi

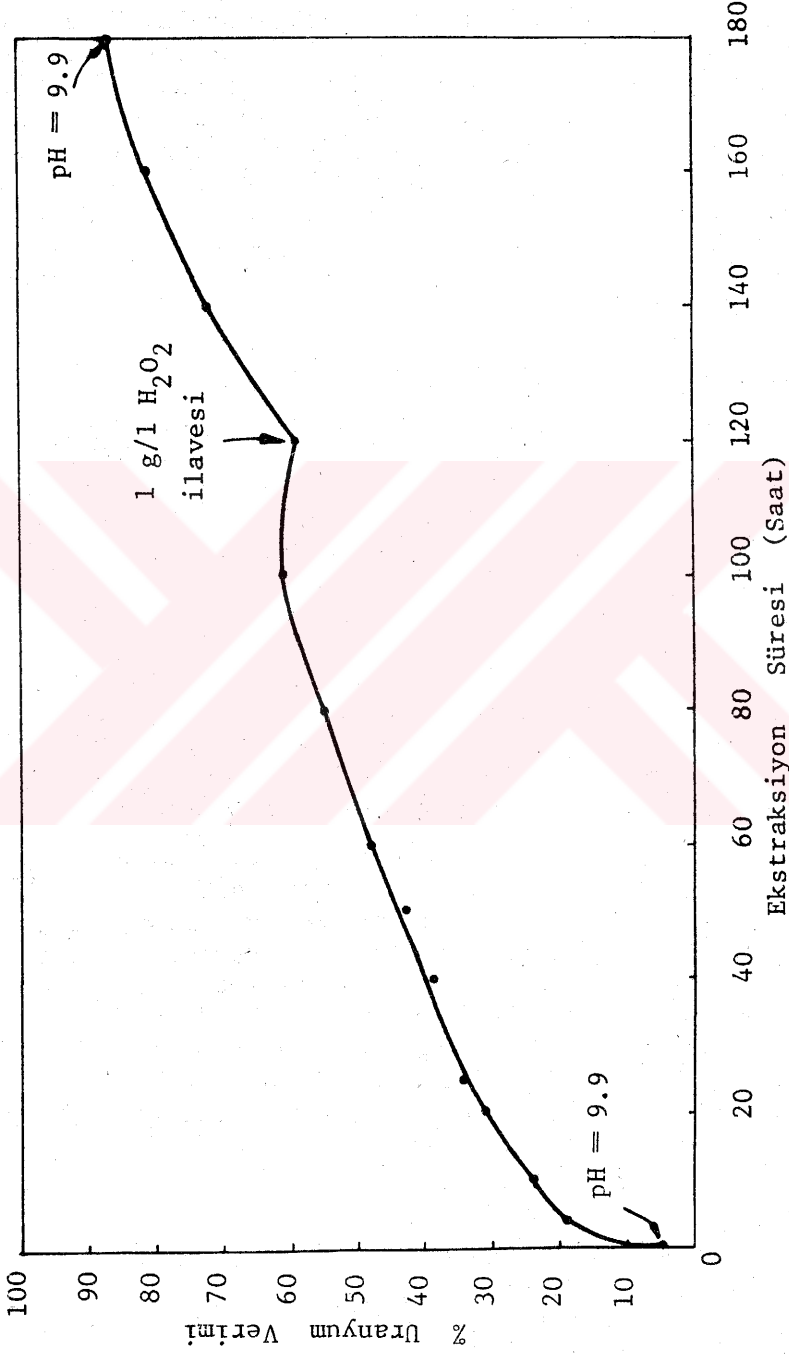
Kurutulmuş uranyum cevherinden 50 g tartılarak otoklava konulmuş, üzerine 500 ml Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti 1.17 g/l $NaHCO_3$, 1.93 g/l Na_2CO_3 ve 1 g/l H_2O_2 içermekte olup pH'ı 9.8 dir. Şekil 3.4 bu sisteme ait ekstraksiyon verimini göstermektedir. Şekildende görüleceği gibi U_3O_8 konsantrasyonu başta hızlı bir şekilde sonra daha yavaşlayarak yükselmekte ve 100.saatte %62 lik bir verime ulaşmaktadır. Bu noktadan itibaren ise konsantrasyonun sabit kaldığı düzleşen eğriden gözlenmektedir. 120.saatte sisteme 1 g/l miktarında taze H_2O_2 ilave edilmiş, verim tekrar yükselmeye başlamıştır. Deneyin bitirildiği 180. saatte %87'lik verime ulaşılmıştır.

3.3.2. Amonyum Karbonat/Amonyum Bikarbonat Sistemi

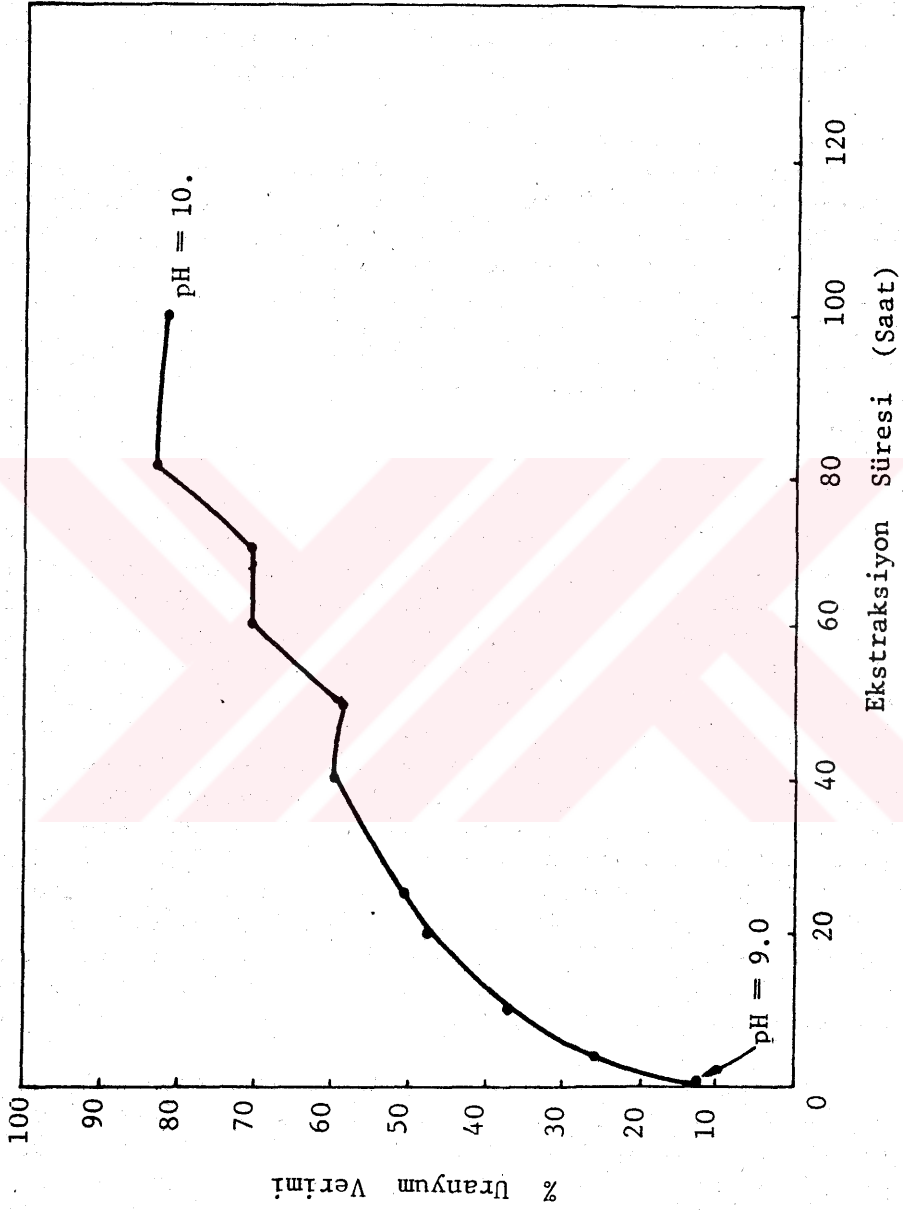
Sodyum karbonat/sodyum bikarbonat sistemi ile benzerlik gösteren bu ekstraksiyon sisteminin verim eğrisi Şekil 3.5 de gösterilmiştir. Başlangıçta çözelti pH'ı 9.0 olarak ölçülmüştür. Şekildende gözleneceği gibi uranyum verimi zamanla sürekli bir yükselme göstermesine karşı 40. saatten sonra düzensiz bir değişim göstererek dalgalanmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir; amonyum karbonat çözeltisi NH_3 gazına dönüşerek çözelti pH'ında değişiklik olmakta, pH'ın dalgalanması da uranyum çözünürlüğünü etkilemektedir(52). Ekstraksiyon başlangıcından 100 saat sonra verim %84 olarak hesaplanmıştır.

3.3.3. Sülfürik Asit Sistemi

Deneyde kullanılan çözelti 0.056 N H_2SO_4 çözeltisi olup litrede 1 g H_2O_2 içermektedir. Ekstraksiyon başlangıcında pH 1.5 olduğu halde 70. saatte pH'ın 6'ya yükseldiği gözlenmiş ve ekstraksiyon verimi %20-25 gibi düşük bir rakamda kalmıştır. (Şekil 3.6) 90. saatte çözelti pH'ı yeniden 1.5 a ayarlanmış



Şekil 3.4 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ Sisteminde Ait Verim Ekrani



Şekil 3.5 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3$ Sistemine Ait Verim Eğrisi

ve verimde hızlı bir yükselme kaydedilmiştir. 100. saatten başlayarak verimde tekrar bir düşüş görülmüş, bunun üzerine 120. saatte sisteme tekrar H_2O_2 ilave edilmiştir. Bu noktadan itibaren konsantrasyon eğrisinin sürekli olarak yükseldiği ve 40 saat sonra verimin %79'a ulaştığı gözlenmiştir.

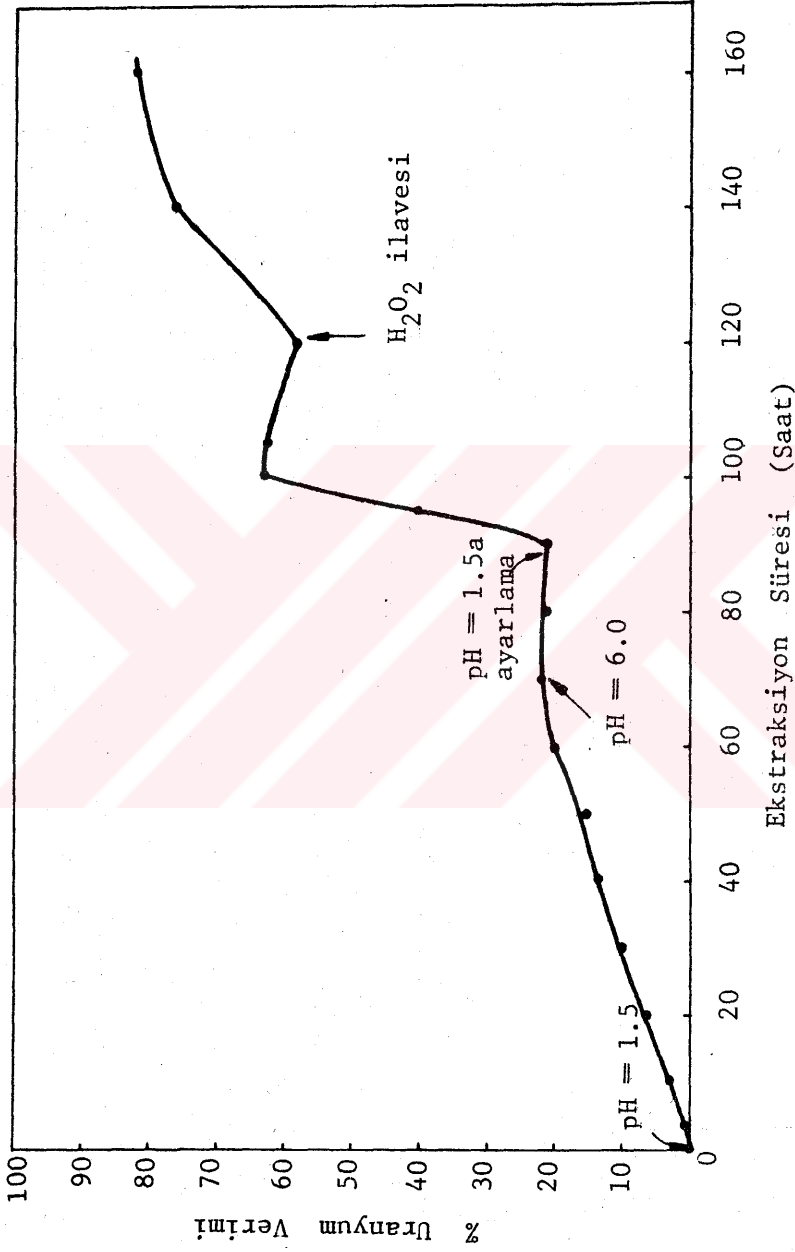
3.3.4. Nitrik Asit Sistemi

Nitrik asidin kendisi aynı zamanda oksitleyici olduğu için sisteme ayrıca H_2O_2 ilave edilmemiştir. Şekil 3.7'den görüldüğü gibi pH da 1.5 ve 2.0 arasındaki yarım birimlik bir değişiklik uranyum çökmesine neden olmaktadır ki buda nitrik asitin çözücü olarak kullanıldığında ekstraksiyon veriminin pH'a karşı çok duyarlı olduğunu göstermektedir. Şekilden, ekstraksiyon eğrisinin 130. saatte %47'lik bir verime ulaştığı ve bunun nitrik asit sistemi ile elde edilen en yüksek verim olduğu gözlenir.

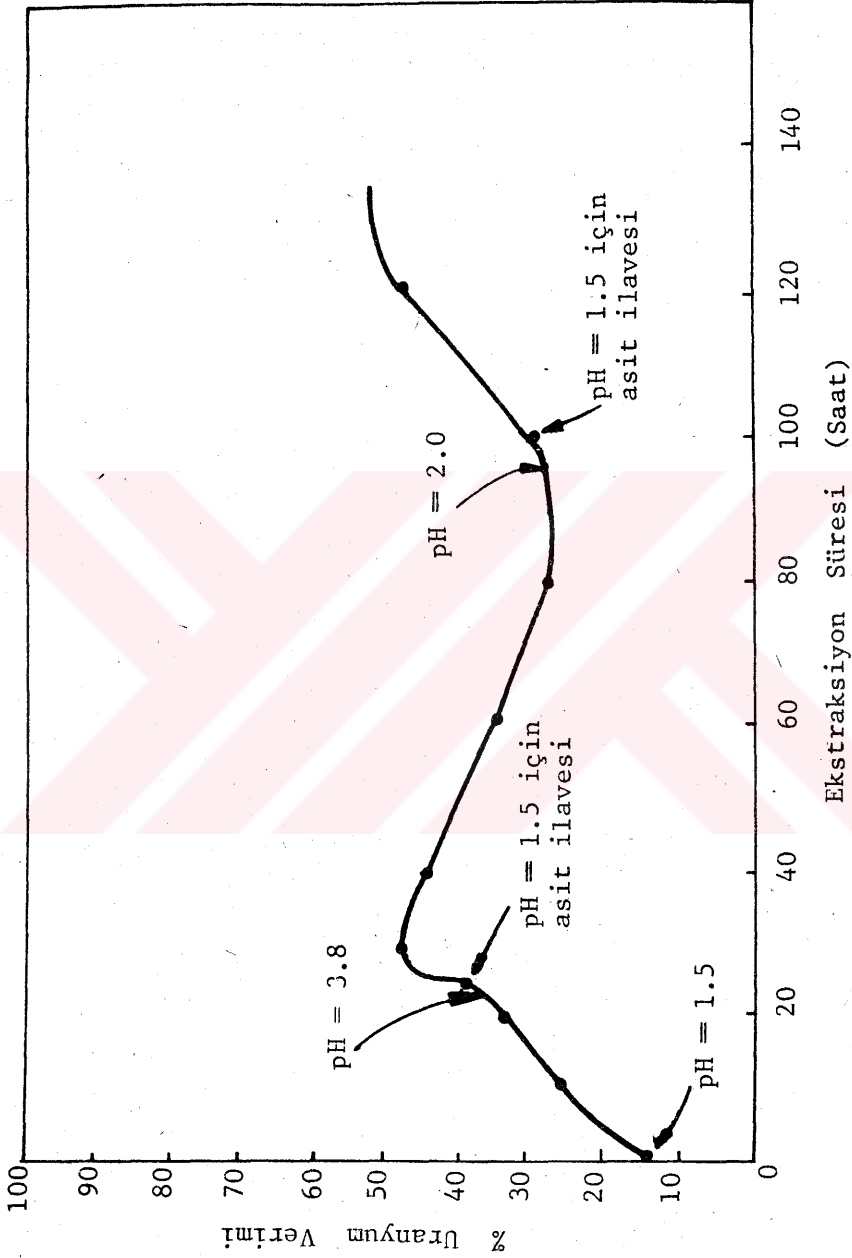
3.3.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

Karbonat ve asit sistemlerini lixiviant olarak kullanmak üzere yapılan uranyum ekstraksiyonu deneyleri ve bunların sonuçları bu bölümün kapsamı içinde özetlendi. Şekil 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7'nin incelenmesiyle de görüleceği gibi, asit sistemlerinin çözücü olarak kullanılması olumlu görülmemektedir. Sülfürik asit söz konusu olduğunda, ekstraksiyon verimi pH'a büyük ölçüde bağımlı olmakta ve ekstraksiyon sırasında pH'ın sürekli ayarlanması ile uranyum kazanılması sürdürülebilmektedir. Yani ekstraksiyon eğrisi düzgün bir şekilde yükselmekte, buna karşılık pH'ın etkisiyle keskin dalgalanmalar göstermektedir. HNO_3 sisteminde aynı problemler görülmekte ve %50 gibi düşük bir verimde kalınmaktadır. Karbonat sisteminin asit sistemine üstünlüğü ise gene bu şekillerden açıkça gözlenmektedir. Gerek Na_2CO_3 gerekse $(NH_4)_2CO_3$ sisteminde ekstraksiyon eğrisi zamanla sürekli bir yükselme göstermekte ve %80-90'lık bir verimle uranyum ekstraksiyonu sağlanabilmektedir.

Bu dört farklı sistemle yapılan deneylerden elde edilen ikinci önemli sonuçta, peroksit ilavesinin verimi her zaman olumlu yönde etkilediğidir. Şekillerden görüldüğü gibi ekstraksiyon eğrisindeki bir düzleşmenin gözlenmesine, fazla peroksit ilave edilerek müdahale edilmiş ve her defasında verimin tekrar yükselmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.6 H_2SO_4 Sistemine Ait Verim Eğrisi



Şekil 3.7 HNO_3 Sistemine Ait Verim Eğrisi

3.4. DEMİR KELATLARIN KARBONAT ÇÖZELTİSİNDE H_2O_2 BOZUNMASINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Yerinde uranyum ekstraksiyonu prosesinde oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanımının etkinliği laboratuvar ve gerçek saha (field) çalışmalarında gösterilmiştir (27,39,40, 41). Ayrıca önceki bölümde, asit ve karbonat ekstraksiyon sistemlerinin mukayesesi için yapılan deneylerde H_2O_2 'nin gerek asidik gerekse karbonat çözeltilerinde uranyum ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir.

Hidrojen peroksitin in situ proseslerinde kullanılması-
nın pekçok yararlarının bulunmasının yanı sıra kendiliğinden kısa bir sürede su ve oksijene bozunması kullanımı açısından sakınca teşkil etmektedir. Bölüm 2.3 de özetlendiği gibi çok küçük miktarlarda bile olsa ağır ve geçiş metallerinin büyük bir kısmı (Fe, Mn, Cu, Co, Os, Ni, Pt, Au, Ag, Cd, Zn, Hg, Pb) hidrojen peroksitin bozunmasında katalizör olarak geniş rol oynamaktadırlar(42). Ayrıca ortamda bulunan demir tuzları bozunma hızını artırmaktadır. Diğer önemli bir noktada, bölüm 2.3 de gösterildiği gibi ekstraksiyon esnasında sisteme verilen oksitleyicinin, uranyum dioksitin (UO_2) yanı sıra cevherde bulunan demir sülfür (FeS_2) tarafından tüketilmesidir. Oksitleme reaksiyonlarından anlaşılacağı gibi hidrojen peroksit kullanıldığında uranyum oksitlenmesinde sadece 1 mol H_2O_2 tüketilir iken, demir sülfür reaksiyonlarında 4.5 mol H_2O_2 tüketilmektedir.

Yukarıda özetlenen bilgilerden anlaşılacağı gibi, H_2O_2 nin bozunma hızının yavaşlatılmasına yönelik bir araştırma yerinde uranyum ekstraksiyonu yönteminin kullanımı açısından yararlar sağlayacaktır. Önceki bölümde yapılan deneyler, kullanılan uranyum cevheri için çözücü olarak yüksek pH'a sahip karbonat çözeltileri kullanılmasının üstünlüklerini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca son senelerde yüksek pH'a sahip karbonat çözeltilerinin yerinde uranyum ekstraksiyonu prosesinde çözücü olarak kullanılması artmaktadır (26, 27, 39). Doğaldır ki, bu şartlarda yüksek pH'a sahip karbonat çözeltilerinde hidrojen peroksitin bozunma hızının yavaşlatılmasının araştırılması önemli olacaktır. Bu amaçla yapılan denemelerde çözücü olarak yüksek pH'a (9-10) sahip karbonat çözeltileri kullanılmış ve oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksitin bozunma hızını yavaşlatmak için çeşitli demir bağlayıcılar kullanılarak, denemeler sırasında H_2O_2 bozunma kinetiği incelenmiştir.

Kelatların peroksit bozunması üzerine etkisinin araştırılmasına yönelik bu çalışmalar iki ayrı bölüm halinde gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde, uranyumun ekstraksiyonu yapılmamış, sadece karbonat çözeltisinde H_2O_2 bozunması incelenmiştir(uranyum cevhersiz çalışma). Bu grup kapsamı içinde yapılan denemelerin sonuçları ve irdelenmesi bu bölümde verilecektir. İkinci grup çalışmalarda ise uranyum cevherinden uranyumun ekstraksiyonu yapılmış ve kelatların uranyum verimi ile H_2O_2 bozunmasına etkileri incelenmiştir. Bu deneyler ve sonuçları bundan sonraki bölümde sunulacaktır.

3.4.1. Deneylerde Kullanılan Demir Bağlayıcılar

Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve nitrilotriasetik asit(NTA) genel metal kelatlar olarak tanınmasına rağmen, alkali çözeltilerde demir için iyi bir bağlayıcı olarak kullanılabiliyorlar(49; 53). İstenilen pH aralığında demir bağlanmasını sağlayacak tek bir kelat mevcut değildir. Çeşitli molekül yapılarına sahip bağlayıcılar geliştirilmiş olup bunlar temel olarak EDTA ve NTA yapılarının modifiye edilmesiyle bir veya birden fazla etanolik grubu içerirler. Böylece geniş bir pH aralığında maksimum etkinlik sağlanmaya çalışılır. Çeşitli pH aralıklarına göre kullanılan demir kelatların bir kısmı Tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Demir Kelatların Bir Kısımının Listesi(49)

pH	K e l a t	
3 - 6.5	EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
3 - 6.5	NTA	Nitrilotriasetik asit
6.5- 9.5	HEEDTA	Hidroksietilendiamintriasetik asit
6.5- 9.5	EDG	Etanol diglisin
9.5- 12.5	DEG	Dietanol glisin
12. - 13	EHPG	Etilenhidroksifenil glisin
7.5- 12.5	DTPA	Dietilentriaminpentaasetik asit
-	HAA	Hidroksiasetik asit

Bu bölümde yapılan denemelerde, karbonat çözeltisinde H_2O_2 bozunmasına demir kelat etkisini araştırmak için Hampene OH-3, DEG, EDG ve EDTA kelatları kullanılmıştır.

3.4.2. Deney Şartları ve Yöntem

Demir mevcudiyetinde hidrojen peroksitin bozunma hızını

yavaşlatmak amacı ile kullanılan kelatların etkinliğini değerlendirmek üzere 4 ayrı test şartı hazırlanmıştır. Denemeler oda sıcaklığında Lab-Line Junior Orbital yapımı çalkalayıcısı kullanılarak yürütülmüştür.

Test 1 : Distile su (240 ml.) + Fe(2 ppm) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
(0.75 g) + NH_4OH (16 damla) + H_2O_2 (1 g/l).

Test 2 : Distile su (240 ml) + Fe(2 ppm) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.75 g)
+ NH_4OH (16 damla) + H_2O_2 (1 g/l) + kelat (0.25 g).

Test 3 : Distile su (250 ml.) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.75 g) +
 NH_4OH (16 damla) + H_2O_2 (1 g/l).

Test 4 : Distile su (250 ml.) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.75 g) + NH_4OH
(16 damla) + H_2O_2 (1 g/l) + kelat(0.25 g).

Yöntem : Belirlenen miktardaki distile su ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ iyi bir şekilde karıştırılır. Çözeltiye demir ilave edilir. Çözelti pH'ı ölçülür ve NH_4OH ile 9.3 e ayarlanır. Belirtilen miktarda kelat ve peroksit ilave edilir. Erlanmayer çalkalayıcıya yerleştirilir, çalkalayıcı devri 200 devir/dak.'ya ayarlanır. Belirli zaman aralıklarında çözeltiden 1 ml numune alınarak 3.2.3 nolu bölümde verilen metodla H_2O_2 konsantrasyonu ölçülür.

3.4.3. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Yapılan deneylerde demirin hidrojen peroksit bozunmadaki etkisini azaltmak için Hampene OH-3, DEG, EDG ve EDTA bağlayıcıları kullanılmıştır. Bölüm 3.2.3 de belirtilen deney şartları her bir kelat için tekrarlanarak H_2O_2 bozunma hızına etkileri araştırılmıştır.

Hampene OH-3 ile ilgili denemelerin sonuçları Tablo 3.2 de gösterilmiştir. Deney sonuçları, Hampene OH-3 kelatının demir içeren yüksek pH'a sahip karbonat çözeltisinde hidrojen peroksitin stabilitesini arttırdığını ispatlamaktadır. Test 1 ve Test 2 deney sonuçları Hampene OH-3 için Şekil 3.8 de mukayese edilmiştir. Test 1 hidrojen peroksit bozunma hızını ortamda kelat olmaksızın değerlendirirken, Test 2, kelat mevcudiyetinde H_2O_2 bozunma hızının ölçülmesini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi Hampene OH-3 ilavesiyle 4 saatin sonunda

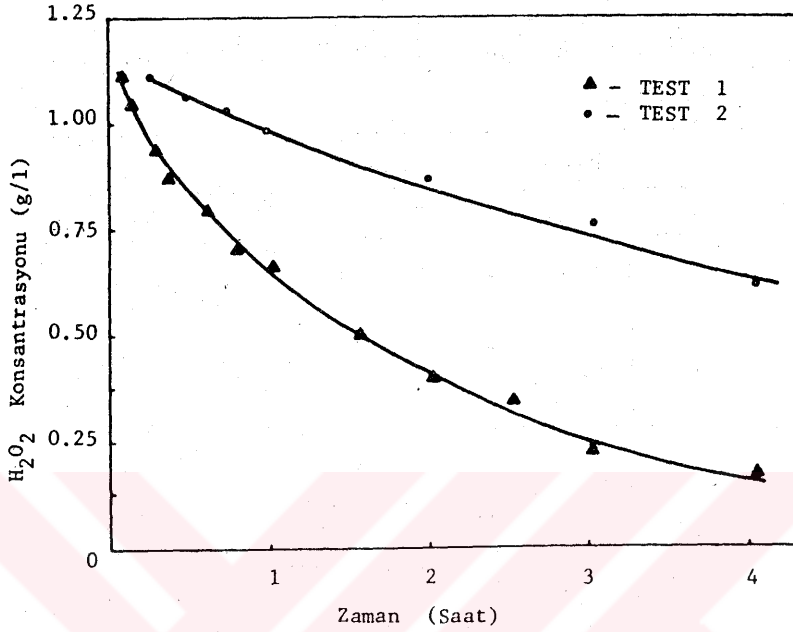
hidrojen peroksit konsantrasyonu 3 misli daha yüksek seviyede kalmıştır. Tablo 3.2'den görüleceği gibi, Test 1 ile Test 3 sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Buda bize sisteme demir ilave edilmesi ve edilmemesi durumlarında H_2O_2 'in ömrünün uzunluğunun fazla değişmediğini gösterir. Distile suyun analizi neticesinde 0.03 ppm oranında demir içerdiği bulunmuştur. Böylece demirin H_2O_2 bozunmasına etkisinin lineerlikten uzak ve çok küçük ppm miktarlarının bile bozunmayı hızlandırmaya yeterli olduğu düşünülmüştür. Test 4 sonuçları Test 3 ve Test 2 deney sonuçları ile karşılaştırıldığında bu varsayımın doğruluğu ispatlanır (Şekil 3.9). Ayrıca ilave olarak, Hampene OH-3 kelatının yüksek demir konsantrasyonlu çözeltilerde demirin H_2O_2 üzerine etkisini önemli miktarda azaltmaya yeterli olduğu görülmektedir.

Hampene OH-3 kelatının yanısıra 3 ayrı demir kelat daha denenmiştir. Bunlar için uygulanan deney yöntemi ve şartları Hampene OH-3 için uygulananlar ile aynıdır. Bu bölümde yapılan deneylerde süre 24 saat olarak tutulmuştur. (Tablo 3.3) Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12 sırasıyla EDG, DEG ve EDTA kelatlarının H_2O_2 bozunması üzerine etkilerini göstermektedir. Bu şekillerden görüleceği gibi EDG, DEG ve EDTA karbonat çözeltisi içindeki H_2O_2 ömrünü önemli ölçüde uzatmaktadır.

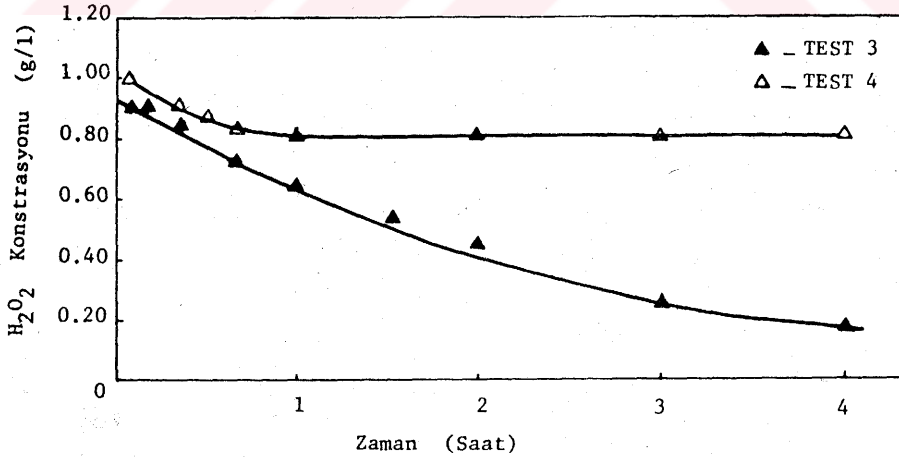
Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 de verilen değerlerden yararlanılarak H_2O_2 bozunma reaksiyon süresine karşı $\log(C_{H_2O_2}/C_{oH_2O_2})$ değeri gelecek şekilde grafik çizilmiş, kelatsız ve kelat ortamındaki bozunma reaksiyonları için ayrı eğimlere sahip doğrular elde edilmiştir (Şekil 3.13). Buda bize bozunma kinetiğinin birinci dereceden olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.2 Hampene OH-3 Kelatı ile Yapılan Denemelerin
Sonuçları

Zaman (Dakika)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (g/l)			
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
5	1.10	1.10	0.92	0.99
10	1.04	1.08	0.91	0.97
15	0.92	1.04	0.83	0.90
20	0.90	1.02	0.81	0.92
25	0.86	-	0.75	-
30	0.85	1.00	-	0.87
40	0.77	0.99	0.73	-
50	0.70	0.96	0.70	0.85
60	0.64	0.93	0.69	0.85
75	0.56	0.86	0.64	0.84
90	0.50	0.78	0.56	0.84
120	0.39	0.74	0.45	0.83
150	0.32	0.69	-	0.83
180	0.23	0.65	0.25	0.81
210	0.20	0.63	0.20	0.80
240	0.18	0.61	0.18	0.80



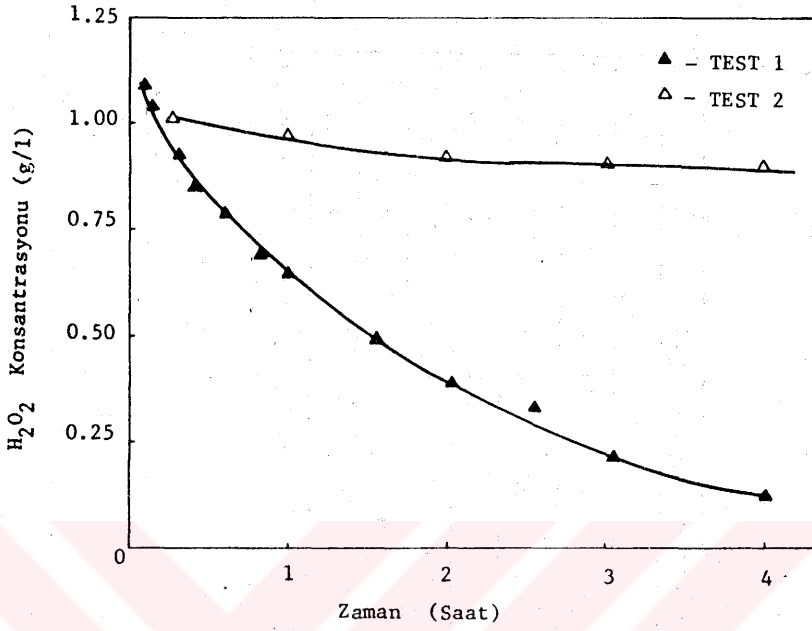
Şekil 3.8 Hampene OH-3 Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



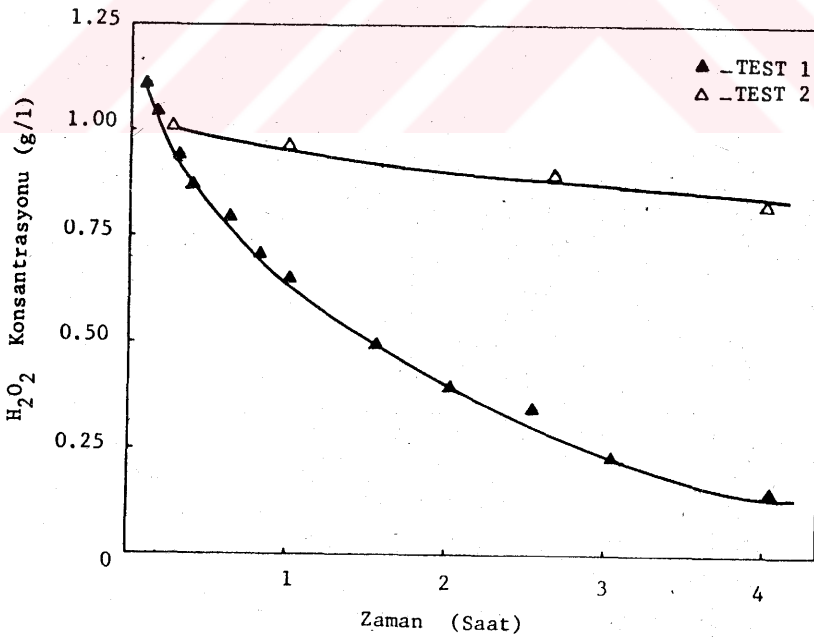
Şekil 3.9 Hampene OH-3 Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.

Tablo 3.3 DEG, EDG, EDTA Kelatları ile Yapılan Denemelerin Sonuçları

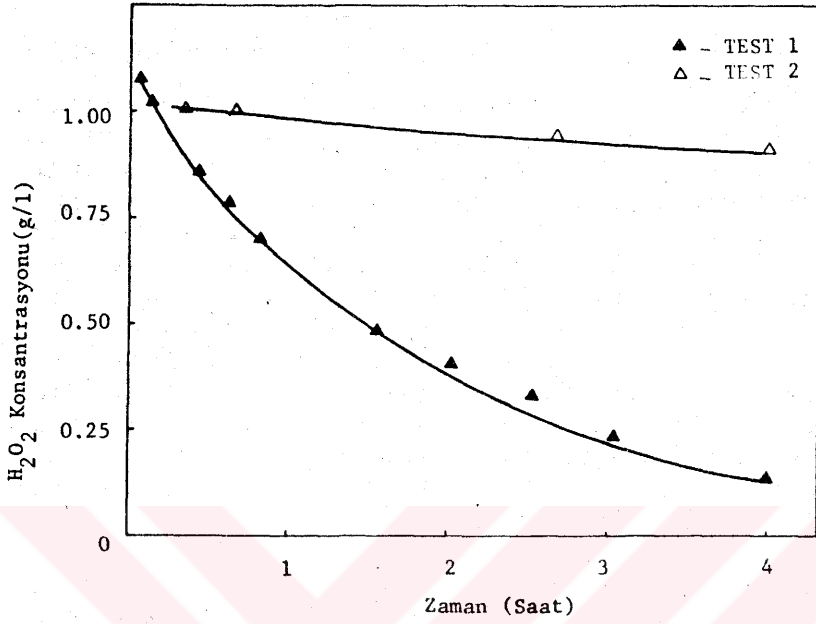
		Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu (g/l)									
		Zaman (Saat)									
Kelat	Test	0	0.25	1	2.67	3	4	11.5	18	24	
-	1	1.12	0.92	0.64	0.25	-	0.20	0.10	-	0.02	
DEG	2	1.03	1.01	0.98	0.94	-	0.87	0.66	-	0.45	
DEG	4	1.03	1.01	0.98	0.95	-	0.92	0.87	-	0.81	
EDG	2	1.04	1.01	0.99	-	0.96	0.92	-	0.78	0.72	
EDG	4	1.16	1.13	1.12	-	1.10	1.09	-	1.05	1.03	
EDTA	2	1.07	1.02	1.01	-	0.94	0.91	-	0.83	0.81	



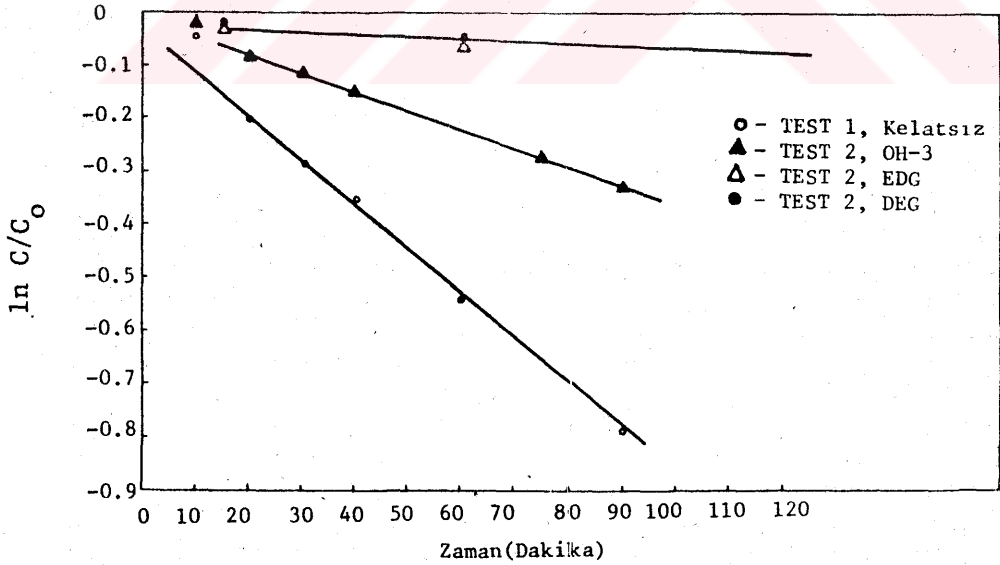
Şekil 3.10 EDG Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.11 DEG Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.12 EDTA Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.13 Hidrojen Peroksitin Bozunması.

3.5. KARBONAT ÇÖZELTİLERİYLE URANYUM EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

Önceki bölümde yapılan denemelerde karbonat çözeltisinde hidrojen peroksit bozunma hızının demir kelat kullanımı ile önemli ölçüde yavaşlatılabildiği ispatlanmıştı. Bu denemelerin olumlu sonuçlar vermesi üzerine karbonat çözeltileriyle uranyum ekstraksiyon denemeleri yapılmasına karar verilerek demir kelatların hidrojen peroksit bozunmasına etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle yapılan ekstraksiyon denemelerinin amacı iki ana grupta toplanabilir. Birincisi demir kelatların yerinde uranyum ekstraksiyonu şartlarında H_2O_2 bozunmasına etkilerinin araştırılmasıdır, bu amaçla üç farklı kelat denenmiştir. İkincisi ise çözelti pH'nın kelatların H_2O_2 stabilitesini artırma özelliği üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. Bu gayeye yönelik olarak da iki farklı pH'a sahip karbonat çözeltisi (yüksek $pH \sim 10.$, düşük $pH \sim 7.5$) kullanılmıştır.

Bu bölüm kapsamı içinde, öncelikle kullanılan ekstraksiyon çözeltileri ve ekstraksiyon işleminin yürüyüşü anlatılmış daha sonra deneyler sırasında gözlenen hidrojen peroksit bozunması ve uranyum ekstraksiyonunun süreci ayrıntılı bir şekilde yorumlanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerin sağlaması mahiyetinde olan ve yapılan çalışmaların doğruluğunun anlaşılması açısından önemli bir adımı oluşturan kütle hesaplarını da içeren bölüm, deney sonuçlarının değerlendirilmesi ile bitirilmiştir.

3.5.1. Ekstraksiyon Çözeltilerinin Hazırlanışı ve Ekstraksiyon İşlemi

Bölüm 1.2 de açıklandığı gibi uranyumun yerinde ekstraksiyonu üzerine pek çok çalışmalar yapılmıştır(11,25,26,27,28, 29,30). Uranyum cevherinin mineralojik yapısına uygun olarak ekstraksiyon çözeltisi asidik veya karbonat olabilir. Özellikle karnotit yapısındaki cevher tipleri için yüksek pH'a sahip karbonat çözeltilerinin uygunluğu literatürde belirtilmiş, ayrıca bölüm 3.3'de verilen ekstraksiyon denemelerinde kullanılan uranyum cevheri içinde karbonat çözeltisinin üstünlüğü ispatlanmıştı. Ekstraksiyon işleminde oksitleyici olarak H_2O_2 kullanımı son senelerde ticari işletmelerde tercih nedeni olup yerinde uranyum ekstraksiyonu için üstünlüklere sahiptir(40). Fakat H_2O_2 'nin özellikle yüksek pH'a sahip karbonat çözeltisinde hızla bozunması kullanımı için bir sakınca teşkil etmiştir. 3.4 nolu bölümde karbonat çözeltisinde demir kelatların

H₂O₂ ömrünü önemli derecede uzattığı gözlenmişti. Bu sebeple ekstraksiyon işlemine karbonat çözeltisi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Çözelti pH'nın kelatların H₂O₂ stabilitesini artırma özelliği üzerindeki etkisinin belirlenmesi için ekstraksiyon denemeleri düşük pH (~7.5) ve yüksek pH (~10) olmak üzere iki ayrı karbonat çözeltisi ile yürütülmüştür. Yüksek pH denemeleri için Na₂CO₃/NaHCO₃ çözeltisi kullanılmış bunun için 1.83 g Na₂CO₃, 1.17 g NaHCO₃ tartılarak bir litrelik balon jojede çözündürülmüş, bir litreye distile su ile tamamlanmış ve çözelti pH'ı ölçülmüştür. Düşük pH denemeleri için sadece NaHCO₃ kullanılmıştır. Bunun için 2.757 g NaHCO₃ tartılmış, bir litrelik balon jojede distile su ile çözündürülmüş, bir litreye distile su ile tamamlanmış ve pH'ı ölçülmüştür.

Ekstraksiyon denemeleri 3.2.4 nolu bölümde tanıtılan Autoclave Engineers, Erie yapımı bir litrelik karıştırıcılı, otoklavda 12-13°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Ekstraksiyon süreleri 48 saat tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminin yürüyüşü 3.2.5 nolu bölümde verilen yöntemle göre yapılmıştır.

3.5.2. Hidrojen Peroksit Bozunması

Hidrojen peroksit bozunmasını incelemek için 12 ekstraksiyon denemesi yapılmıştır. Bu denemeler kelatsız ve kelat mevcudiyetinde yürütülerek kelatların H₂O₂ stabilitesine etkisi araştırılmıştır. Denemelerde kelat olarak Hampene OH-3 DEG ve hidroksiasetik asit kullanılmıştır.

Tablo 3.4 ve 3.5 hidrojen peroksit bozunmasıyla ilgili deneylerin toplu sonuçlarını göstermektedir. Yüksek pH'a sahip karbonat çözeltisi ile yapılan denemelerin neticeleri Tablo 3.4 de, düşük pH'a sahip karbonat çözeltisiyle yapılan denemelerin neticeleri ise Tablo 3.5 de verilmiştir. Denemelerde hidrojen peroksit ölçümü ve hesaplanışı bölüm 3.2.3 de verilen yöntem ile yapılmıştır. Tablo 3.4 ve 3.5 deki değerlerden faydalanılarak zamana karşı H₂O₂ konsantrasyonu grafiğe geçirilmiş, çözelti pH'ı ve kelat konsantrasyonunun H₂O₂ bozunması üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16 Hampene OH-3 kelatının H₂O₂ üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 3.14 ve 3.15 den görüleceği gibi gerek yüksek pH da gerekse düşük pH da Hampene OH-3 konsantrasyonundaki artış hidrojen peroksit stabilitesini artırarak, bozunma hızını yavaşlatmaktadır. Şekil 3.16 Hampene OH-3 kelatı mevcudiyetinde H₂O₂

Tablo 3.4 Yüksek pH'a Sahip(pH~10)Karbonat Çözeltisiyle Yapılan Denemelerde Elde Edilen H₂O₂ Bozunma Değerleri

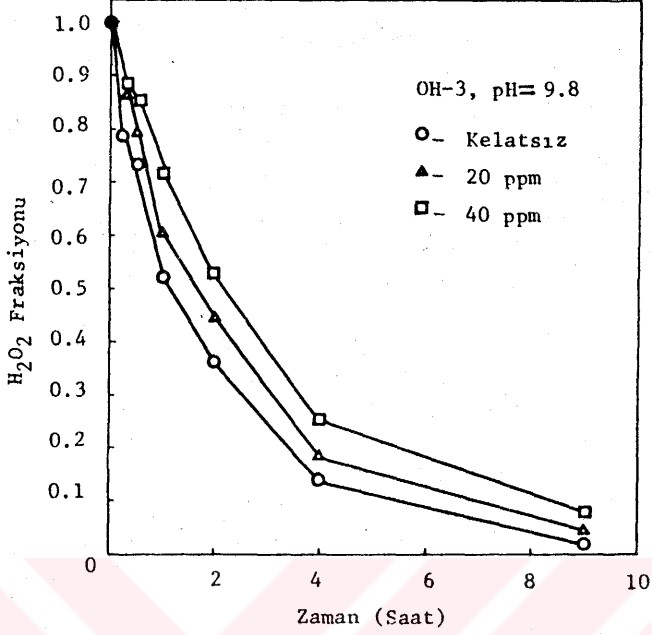
Zaman (Saat)	Hidrojen Peroksit Fraksiyonu					
	Kelatsız	OH-3 20 ppm	OH-3 40 ppm	DEG 20 ppm	DEG 40 ppm	HAA 40 ppm
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.25	0.786	0.865	0.874	0.865	0.875	0.852
0.50	0.728	0.788	0.844	0.803	0.812	0.732
1	0.521	0.599	0.712	0.587	0.603	0.536
2	0.360	0.441	0.525	0.461	0.570	0.319
4	0.142	0.183	0.247	0.241	0.278	0.112
8	-	-	-	0.057	0.178	-
9	0.023	0.043	0.070	-	-	0.021
17	-	-	-	0.023	0.034	-
20	0.007	0.013	0.019	-	-	-

Tablo 3.5 Düşük pH'a Sahip(pH~7.5)Karbonat Çözeltisiyle Yapılan Denemelerde Elde Edilen H₂O₂ Bozunma Değerleri

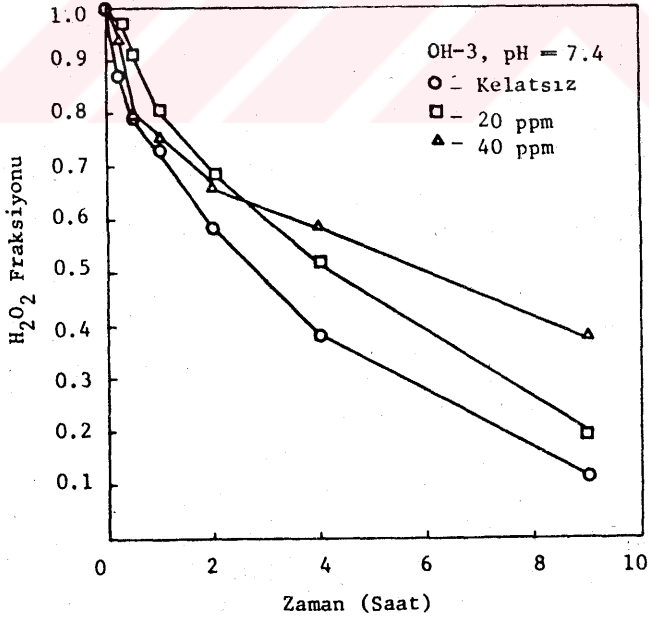
Zaman (Saat)	Hidrojen Peroksit Fraksiyonu					
	Kelatsız	OH-3 40 ppm	OH-3 20 ppm	DEG 20 ppm	DEG 40 ppm	HAA 40 ppm
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.25	0.873	0.945	0.967	0.986	0.959	0.967
0.50	0.795	0.792	0.913	0.968	0.872	0.863
1	0.728	0.753	0.804	0.849	0.689	0.679
2	0.584	0.660	0.670	0.745	0.514	0.483
4	0.383	0.591	0.513	0.559	0.289	0.285
9	0.113	0.380	0.197	0.291	0.092	0.092
15	-	0.104	-	-	-	-

bozunmasına pH etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi düşük pH'a sahip karbonat çözeltisinde Hampene OH-3 H₂O₂ üzerine daha etkin olmakta ve H₂O₂ ömrünü önemli derecede artırmaktadır.

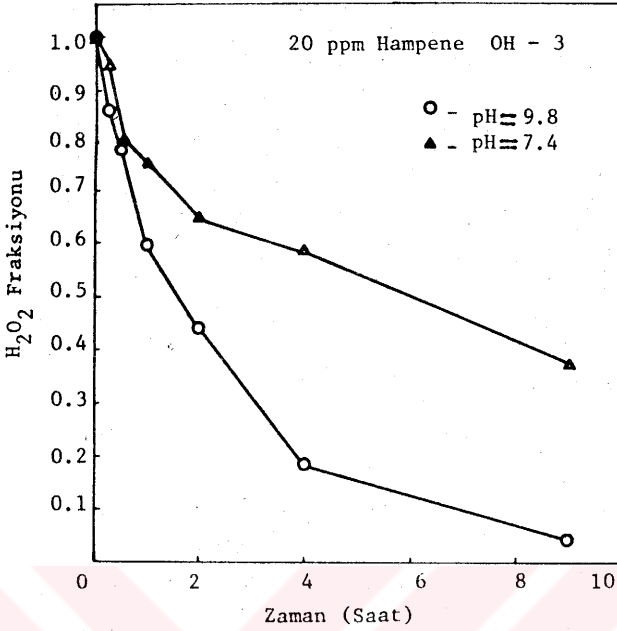
DEG kullanılarak yapılan denemelerin neticeleri grafiğe taşınırsa Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19 daki eğriler elde edilir. Bu şekillerden görüleceği gibi DEG kelatı ekstraksiyon boyunca



Şekil 3.14 Yüksek pH'a Sahip Karbonat Çözeltisiyle Uranyum Ekstraksiyonunda Hampene OH-3 Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.

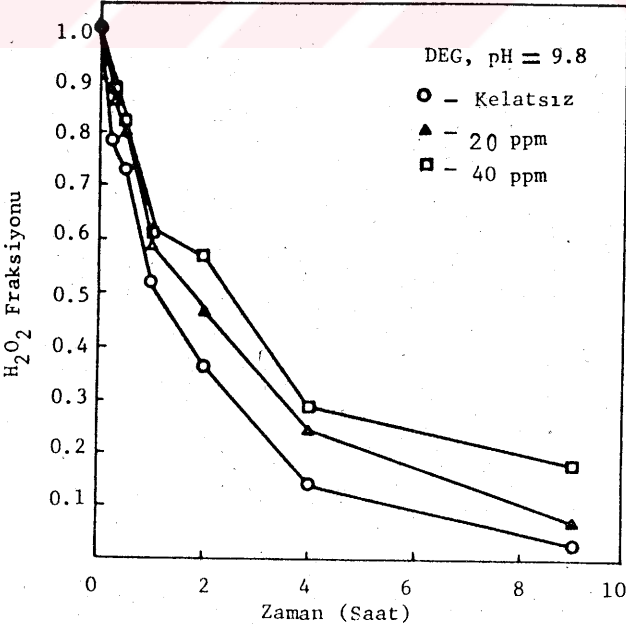


Şekil 3.15 Düşük pH'a Sahip Karbonat Çözeltisiyle Uranyum Ekstraksiyonunda Hampene OH-3 Kelatının H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.

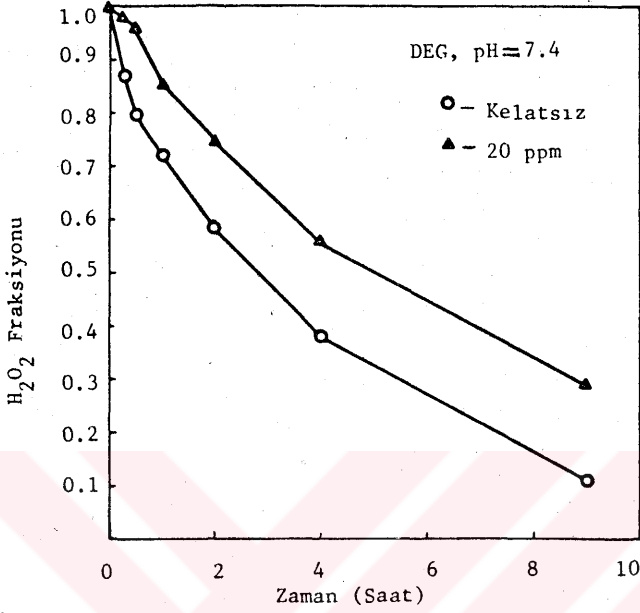


Şekil 3.16 Hampenene OH-3 Kelatı Mevcudiyetinde H₂O₂ Bozunmasına pH Etkisi.

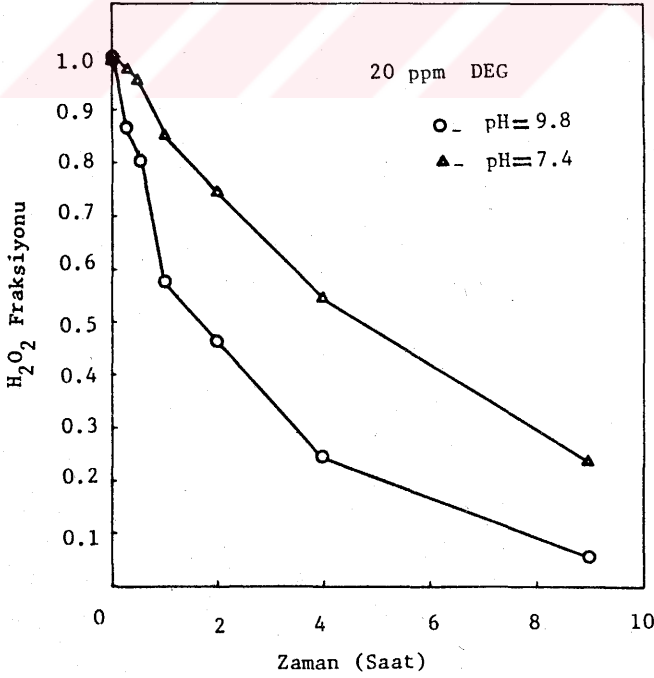
H₂O₂ stabilitesini olumlu yönde etkilemektedir. DEG konsantrasyonundaki artış H₂O₂ bozunmasını azaltmaktadır. Şekil 3.19'dan anlaşılacağı üzere DEG kelatı Hampene OH-3 gibi düşük pH'da da etkin olmaktadır.



Şekil 3.17 Uranyum Ekstraksiyonunda DEG Kelatının H₂O₂ Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.18. Uranyum Ekstraksiyonunda DEG Kelatının H₂O₂ Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.19 DEG Kelatı Mevcudiyetinde H₂O₂ Bozunmasına pH Etkisi.

Şekil 3.20 ve 3.21 sırasıyla çözelti pH'ı 9.8 ve 7.4 için hidroksiasetik asitin H_2O_2 bozunma hızı üzerine etkisini göstermektedir. Her iki grafikteki eğrilerden görüldüğü gibi hidroksiasetik asidin H_2O_2 bozunma hızı üzerine herhangi bir etkinliği olmamaktadır. Kelat olmaksızın yapılan deney sonuçları hidroksiasetik asit ilavesi ile yapılan deneme sonuçlarıyla hemen hemen aynı değerleri vermiş, eğriler Şekil 3.20 ve 3.21 de görüldüğü gibi çakışmıştır.

Hampene OH-3, DEG ve hidroksiasetik asitin H_2O_2 bozunmasına etkilerinin mukayesesi Şekil 3.22 de verilmiştir. İlk 2 saatte H_2O_2 üzerine Hampene OH-3 etkisi daha iyi olmasına karşın, 2. saatten sonra DEG'nin etkinliği daha yüksek olmuş 9. saatte H_2O_2 konsantrasyonu 2 mislinden daha yüksek seviyede kalmıştır.

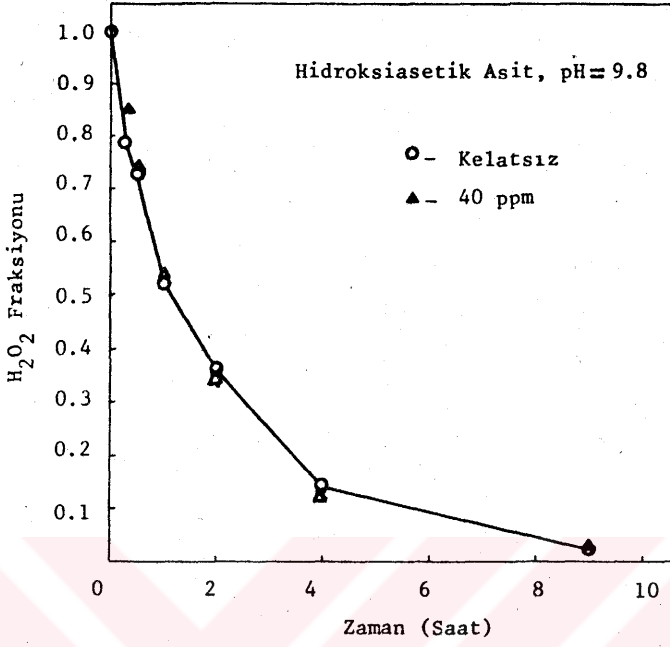
Ekstraksiyon esnasında H_2O_2 bozunma reaksiyonunun derecesini araştırmak üzere H_2O_2 bozunma reaksiyonu süresine karşı $\log C/C_0$ değeri gelecek şekilde değerler grafiğe geçirilmiştir, Şekil 3.23. Bu şekilden görüleceği gibi kelatsız ve kelat ortamındaki H_2O_2 bozunması için ayrı eğimlere sahip doğrular elde edilerek bozunma derecesinin 1. dereceden olduğu gösterilmiştir. Bölüm 3.4 de yapılan denemelerde de H_2O_2 bozunmasının 1. dereceden olduğu anlaşılmıştır. Böylece H_2O_2 bozunma kinetiği her iki bölümde de uyum sağlamaktadır.

3.5.3. Uranyum Çözünürlüğü

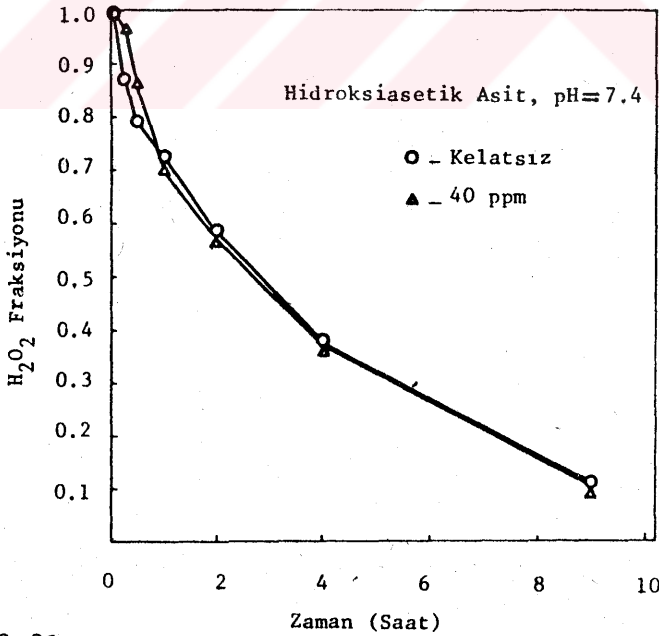
Bu kısımda hidrojen peroksitin, çözelti pH'nın ve demir kelatların uranyum çözünürlüğüne etkileri araştırılmıştır. Uranyum çözünürlüğüne hidrojen peroksit etkisini incelemek amacıyla kısım 3.5.3 de sözü edilen 12 ekstraksiyon denemesinin yanı sıra 2 deneme daha yapılmıştır. Ekstraksiyon denemeleri esnasında belirli zamanlarda çözeltiden alınan numunelerde uranyum konsantrasyonu ölçümü Bausch and Lomb Spectronic 100 tipi spektrofotometrede, bölüm 3.2.3 de verilen yöntemle göre yapılmıştır.

3.5.3.1. Hidrojen Peroksit Etkisi

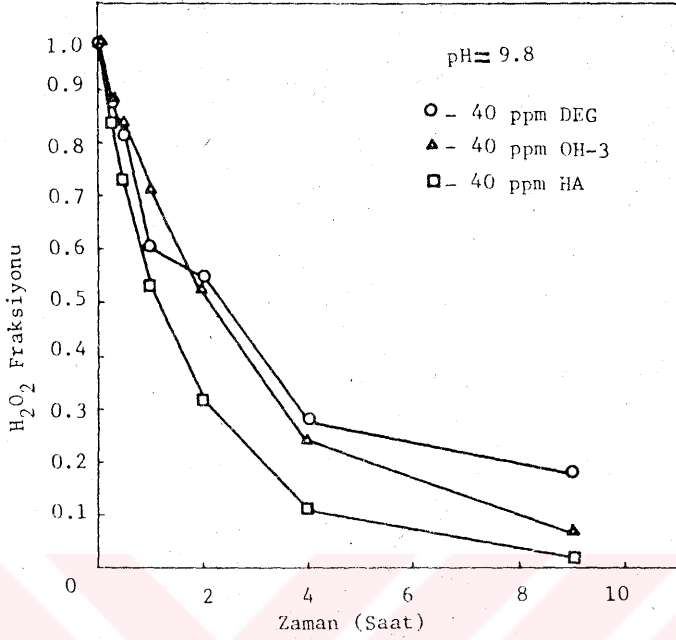
Hidrojen peroksitin sabit karbonat konsantrasyonunda uranyum çözünürlük hızına etkisini incelemek amacıyla iki ayrı ekstraksiyon denemesi yapılmıştır. Birinci ekstraksiyon denemesine H_2O_2 ilave edilmemiş, ikinci denemede sisteme 1 g/l miktarında H_2O_2 ilave edilmiştir. Bu denemelerde Na_2CO_3 - $NaHCO_3$



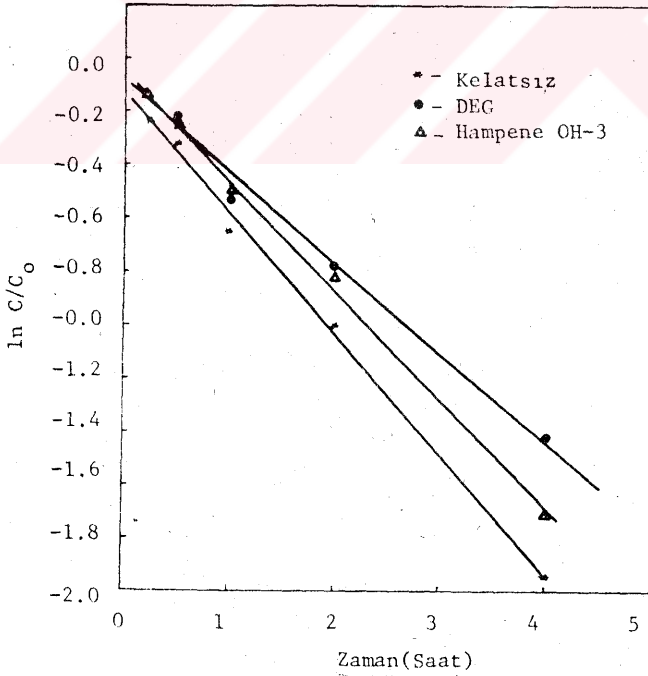
Şekil 3.20 Uranyum Ekstraksiyonunda Hidroksi Asetik Asitin H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.21 Uranyum Ekstraksiyonunda Hidroksi Asetik Asitin H_2O_2 Bozunmasına Etkisi.



Şekil 3.22 H_2O_2 Bozunmasına Kelatların Etkisinin Karşılaştırılması.



Şekil 3.23 Uranyum Ekstraksiyonunda H_2O_2 Bozunması.

içeren karbonat çözeltisi kullanılmış olup çözelti pH'ı 9.8 olarak ölçülmüştür. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ sisteminin kullanılmasının sebebi bu çözeltinin yüksek tampon kapasitesine ve sabit bir çözelti pH'ı muhafaza etme eğilimine sahip olmasındandır. Bu denemelerin neticeleri Tablo 3.6 da gösterilmiş ve ekstrakte edilmiş uranyum fraksiyonunun zamana karşı değişimi Şekil 3.24 de verilmiştir. Şekil 3.24 hidrojen peroksitin ekstraksiyon hızına önemli derecede etki ettiğini gösterir. 1 g/l gibi düşük miktarda H_2O_2 ilavesi uranyum çözünürlüğüne olumlu yönde etki etmektedir. Winkley (39) ile Carlson ve arkadaşları (27) yaptıkları araştırmada hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artışın uranyum ekstraksiyon hızını artırdığını göstermişlerdir. Elde edilen neticelerin diğer araştırmacıların neticeleri ile uyum sağlaması hidrojen peroksitin oksitleyici olarak 3.2 nolu bölümde tanıtılan cevher tipi içinde önemini ortaya çıkarmıştır.

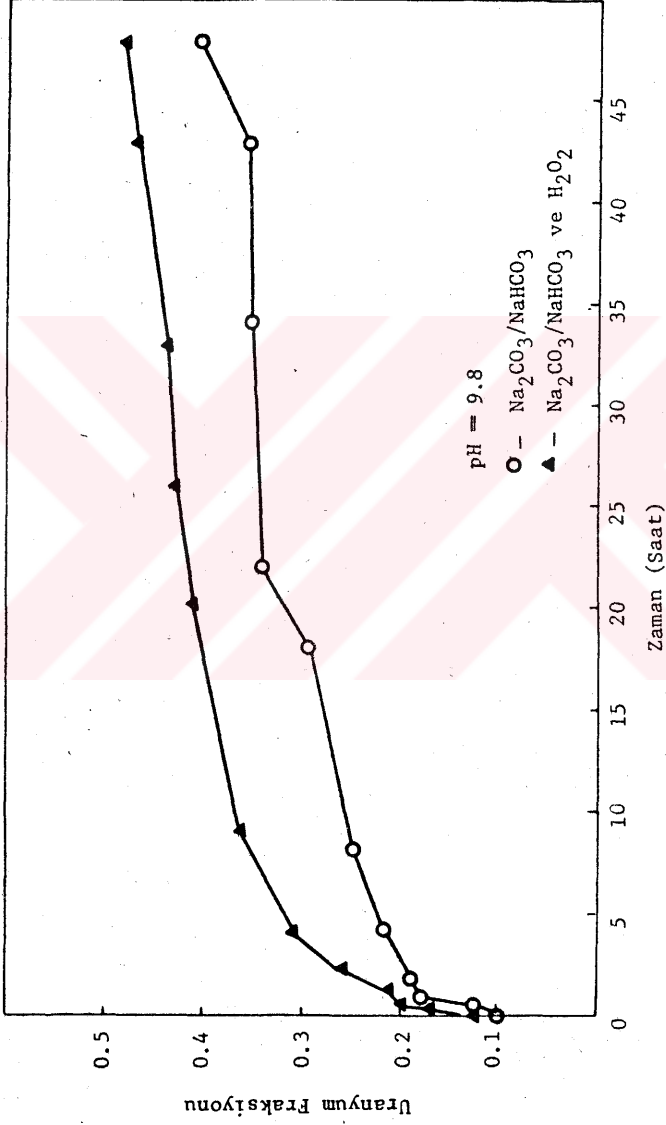
H_2O_2 ilavesiyle yapılan ekstraksiyon denemesini gösteren Şekil 3.24 deki üstteki eğri (▲ ile gösterilen), ilk 9 saate kadar ekstraksiyon hızının çok hızlı olduğunu ve bu saate kadar keskin bir yükselmenin olduğunu gösterir. 9. saatten sonra ekstraksiyon hızı çok yavaş yükselme göstermektedir. Öte yandan kısım 3.5.4.1 de verilen değerler hidrojen peroksitin büyük bir kısmının ilk 9 saatte bozunduğunu göstermektedir. Böylece Şekil 3.24 de ilk 9 saat içinde gözlenen yüksek ekstraksiyon hızının nedeni + 4 değerlikli uranyumun bu sürede hidrojen peroksit vasıtasıyla süratle oksitlenerek çözünebilmesi şeklinde açıklanabilir.

3.5.3.2. pH Etkisi

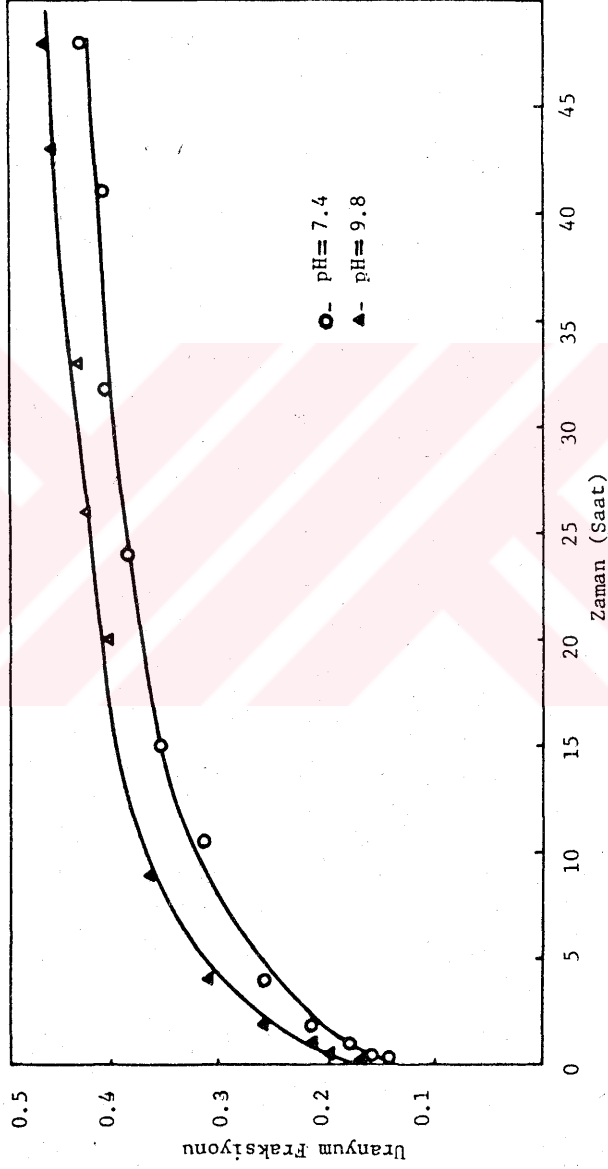
Çözelti pH'nın ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla kısım 3.5.1 de anlatılan iki ayrı pH'a sahip karbonat çözeltisiyle ekstraksiyon denemesi yapılmış, her iki ekstraksiyon başlangıcında sisteme oksitleyici olarak 1 g/l miktarında H_2O_2 ilave edilmiştir. Bu denemelerin neticeleri Şekil 3.25 de verilmiştir. Bu şekilden görüleceği üzere yüksek pH da H_2O_2 ilavesiyle ekstraksiyon işlemi düşük pH'a sahip karbonat çözeltisiyle ekstraksiyon işleminden daha avantajlıdır. Bu sonuç beklenen bir neticedir. Zira daha önceki senelerde yapılan araştırmalarda gerek konvensiyonel uranyum ekstraksiyonu gerekse yerinde uranyum ekstraksiyonu proseslerinde karbonat çözeltileriyle çalışıldığında pH 9-10 aralığı optimum çalışma aralığı olarak tespit edilmiştir(27,33).

Tablo 3.6 Uranyum Konsantrasyon Değerleri (pH~10)

Zaman (Saat)	Ekstrakte Edilmiş Uranyum Fraksiyonu	
	0 g/l H ₂ O ₂	1 g/l H ₂ O ₂
0	0.09	0.09
0.16	0.108	-
0.25	-	0.171
0.50	0.126	0.199
0.75	0.179	-
1	-	0.216
1.75	0.188	-
2	-	0.260
4	0.215	0.313
8	0.250	-
9	-	0.366
18	0.294	-
20	-	0.409
22	0.338	-
26	-	0.423
33	-	0.436
34	0.355	-
43	0.370	0.470
48	0.398	0.479



Şekil 3.24 Ekstrakte Edilmiş Uranyum Fraksiyonunun Zamana Göre Değişimi.



Şekil 3.25 , Uranyum Verimine pH Etkisi.

3.5.3.3. Kelatların Etkisi

Ekstraksiyon denemeleri esnasında belirli zamanlarda çözeltiden numune alınarak H_2O_2 konsantrasyonu ölçümünün yanısıra aynı numunelerde U_3O_8 konsantrasyon ölçümü yapılarak kelatların uranyum ekstraksiyonu verimine etkileri araştırılmıştır. Ekstrakte edilen uranyum fraksiyonunun zamana göre ölçümleri Tablo 3.7 ve 3.8 de verilmiştir. Elde edilen neticeler kullanılan kelatların uranyum ekstraksiyon verimine önemli derecede etkili olmadıklarını göstermektedir. Özellikle yüksek pH'a sahip karbonat çözeltisiyle yapılan ekstraksiyon denemelerinde gerek Hampene OH-3 gerekse DEG kelatlarının uranyum çözünürlüğüne etkinlikleri görülmemiştir. Düşük pH'a sahip çözeltiyle yapılan ekstraksiyon işleminde her üç kelat uranyum çözünürlüğüne az miktarlarda etkili olmaktadır.

3.5.4. Ekstraksiyon Denemeleri İçin Kütle Hesaplamaları

Gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinin sağlaması mahiyetinde olmak üzere, her bir ekstraksiyon denemesinin bitiminde katı artık madde çözeltiden aşağıda anlatılan yöntem ile ayrılmış ve gerekli uranyum analizleri yapılmıştır. Bu değerlerden faydalanılarak yine aşağıda verilen hesaplama yöntemi kullanılarak uranyum kütle hesaplaması yapılmış ve ekstraksiyon işleminin doğruluğu yüzde olarak ifade edilmiştir.

A.Katı Artık Madde Ayırması: Ekstraksiyon işleminin bitiminde otoklav durdurularak iç kabı dışarı alınır. Katı madde Buchner hunisi kullanılarak çözeltiden ayrılır. Çözeltinin hacmi ölçülerek, muhafaza edilir (filtrat). Buchner hunisindeki katı artık madde karbonat çözeltisiyle karıştırılır (katının sıvıya oranı 1/2 olacak şekilde), tekrar süzülür, yıkama çözeltisinin hacmi ölçülerek muhafaza edilir (birinci yıkama). Katı madde distile su ile tekrar karıştırılır, yıkanarak süzülür, yıkama suyunun hacmi ölçülür ve muhafaza edilir (ikinci yıkama). Buchner hunisi üzerindeki katı $100^{\circ}C$ de fırında bir gece bekletilir, kurutulur, tartılır ve miktarı kaydedilir. Bütün bu işlemlerden sonra yukarıda anlatılan her kademedede ele geçen sıvı ve katı maddede uranyum tayini yapılır.

B.Hesaplama Yöntemi : Yukarıda anlatılan işlemlerden sonra aşağıda verilen hesaplama yöntemiyle yüzde olarak ekstraksiyon işleminin doğruluğu saptanır.

Tablo 3.7 Uranyum Konsantrasyon Değerleri
(1 g/l H₂O₂, pH~10.0)

f_{U308}						
Zaman (Saat)	Sadece H ₂ O ₂	OH-3 20 ppm	OH-3 40 ppm	DEG 20 ppm	DEG 40 ppm	HAA 40 ppm
0	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
0.25	0.171	0.180	0.178	0.170	0.172	0.169
0.50	0.198	0.207	0.208	0.205	0.205	0.207
1	0.216	0.225	0.220	0.220	0.218	0.221
2	0.260	0.268	0.265	0.260	0.265	0.270
4	0.313	0.315	0.315	0.314	0.316	0.320
8	-	-	0.356	0.358	0.358	-
9	0.366	0.366	-	-	-	0.370
13	-	-	-	-	-	0.407
17	-	-	0.392	0.389	0.390	-
20	0.409	0.418	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	0.425
25	-	-	0.425	0.420	0.429	-
26	0.427	0.427	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-	0.440
33	0.436	0.444	0.435	0.435	0.436	-
41	-	-	-	0.460	0.460	-
43	0.461	0.465	0.465	-	-	-
48	0.470	0.487	0.480	0.475	0.477	0.479

Tablo 3.8 Uranyum Konsantrasyon Değerleri
(1 g/l H₂O₂, pH~7.5)

$f_{U_3O_8}$						
Zaman (Saat)	Sadece H ₂ O ₂	OH-3 20 ppm	OH-3 40 ppm	DEG 20 ppm	DEG 40 ppm	HAA 40 ppm
0	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08
0.25	0.144	0.141	0.146	0.142	0.144	0.140
0.50	0.162	0.162	0.165	0.170	0.171	0.160
1	0.180	0.179	0.179	0.180	0.195	-
2	0.215	0.216	0.216	0.216	0.242	0.230
4	0.259	0.260	0.259	0.260	0.295	0.270
8	0.321	0.322	0.322	0.330	0.347	0.350
11	-	-	0.338	0.339	0.374	0.374
15	0.356	0.364	-	-	-	-
17	-	-	0.373	0.364	-	-
20	-	-	-	-	0.399	0.400
21	-	-	0.390	0.398	-	-
24	0.391	0.408	-	-	-	-
28	-	-	0.410	0.405	0.417	0.415
32	0.408	0.434	-	-	-	-
41	0.417	0.438	-	-	-	-
42	-	-	-	-	0.440	0.435
48	0.435	0.443	0.445	0.440	0.443	0.440

Başlangıçta cevherdeki uranyum miktarı	$m_H C_H$	mg U_3O_8
Katı artık maddedeki uranyum miktarı	$m_T C_T$	mg U_3O_8
Filtrattaki uranyum miktarı	$\frac{V_F F}{1000}$	mg U_3O_8
Birinci yıkamadaki uranyum miktarı	$\frac{V_{w1} C_{w1}}{1000}$	mg U_3O_8
İkinci yıkamadaki uranyum miktarı	$\frac{V_{w2} C_{w2}}{1000}$	mg U_3O_8

Ekstraksiyon esnasında belirli zaman-
larda çözeltiden alınan numunelerdeki
uranyum miktarı $\frac{V_s}{1000} \sum_{i=1}^n C_{U_3O_8i}$
... mg U_3O_8

Ekstraksiyon çıkışında toplam uranyum miktarı = Katı artık madde +
Filtrat + Birinci yıkama + İkinci yıkama + Numuneler

$$\% \text{Ekstraksiyon Doğruluğu} = \frac{\text{Ekst.girişindeki } U_3O_8 \text{ miktarı (mg)}}{\text{Ekst.çıkışındaki } U_3O_8 \text{ miktarı (mg)}} 100$$

Yapılan ekstraksiyon denemeleri için hesaplanan % eks-
traksiyon doğruluğu Tablo 3.9 da verilmiştir. Bu tablodan göz-
leneceği gibi kütle dengesi %89-96 mertebesinde kurulabilmek-
tedir. Değerlerin %100 olmamasının sebebi şöyle açıklanabilir:
Yukarıda ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi ekstraksiyon
bitiminde üç defa yıkama ve süzme işlemi vardır. Tüm dikkate
rağmen kayıpla sonuçlanma ihtimalinin yüksek olduğu bu kademe-
lerin gerçekleştirilmesi esnasında ve uranyum konsantrasyon
tayininde tabloda belirlenen oranda bir hata oluşu normal sı-
nırlar içindedir.

Tablo 3.9 Kütle Dengesi Doğruluğu Değerleri

Kelat	Kelat Konsantrasyonu (ppm)	pH	Kütle Dengesi Doğruluğu, %
-	-	9.80	92.87
Hampene OH-3	20	9.82	92.07
Hampene OH-3	40	9.80	88.75
DEG	20	9.85	90.21
DEG	40	9.90	90.53
HAA	40	9.82	92.61
-	-	7.40	89.85
Hampene OH-3	20	7.50	94.35
Hampene OH-3	40	7.48	90.12
DEG	20	7.43	93.20
DEG	40	7.40	89.72
HAA	40	7.43	96.72

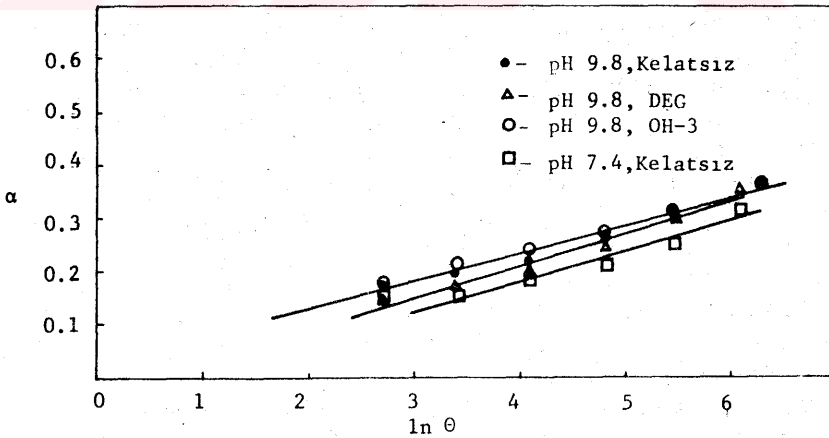
3.5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

Kısım 3.5.2 de elde edilen sonuçlar bazı demir kelatların karbonat çözeltisiyle yapılan uranyum ekstraksiyon işleminde hidrojen peroksitin stabilitesini artırma kapasitesine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Hidrojen peroksitin bozunma hızının yavaşlatılması yerinde uranyum ekstraksiyon yöntemi için iki açıdan önem kazanmaktadır. Birinci nokta şu şekilde izah edilebilir: Ekstraksiyon esnasında herhangi bir gaz veya habbe oluşması maden yatağında ve besleme kuyusundaki kanallara sebep olduğundan yerinde ekstraksiyon prosesi için istenilmeyen bir durumdur. Hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonu ile oksijen gazına dönüşmesi bu nedenle istenilmez. Dolayısıyla H_2O_2 ömrünün uzaması oksijen teşekkülünü geciktirecektir. Bu da hidrojen peroksitin oksitleyici olarak bu tür proseste kullanılmasında üstünlük kazandırır. İkinci önemli nokta uranyum çözünürlüğünün yükselmesi ile ilgilidir. H_2O_2 stabilitesinin artması uranyum çözünürlüğünü artıracaktır. Zira H_2O_2 bozunması oksijen oluşumu ile neticelenecek, oksijenin + 4 değerlikli uranyumu oksitleme kapasitesi hidrojen peroksitten daha

düşük olduğundan ekstraksiyon verimi zayıflayacaktır.

Yapılan deneylerde düşük pH'a sahip ekstraksiyon çözeltilisinde H_2O_2 stabilitesinin artışı şu şekilde açıklanır: Yüksek pH'ın uranyum çözünürlüğüne olumlu etkisi bilinmektedir (38). Uranyum ekstraksiyonunda yüksek pH ile çalışıldığında uranyum cevheri daha fazla H_2O_2 tüketmektedir. Düşük pH'da daha az H_2O_2 tüketimi ise bu pH'da H_2O_2 'nin daha stabil olması demektir ve kullanılan kelatların düşük pH da H_2O_2 üzerine etkinliği artacaktır.

Gerek hidrojen peroksit bozunmasının incelendiği 3.5.2 de gerekse uranyum çözünürlüğünün incelendiği 3.5.2 nolu kısımda elde edilen sonuçlar uranyum ekstraksiyon işleminin iki farklı bölgede yürüdüğünü gösterir. Birinci bölge ilk 9 saatte gözlenen hızlı ekstraksiyon başlangıç bölgesidir. İkinci bölge ise ekstraksiyon hızının düştüğü, birinci bölgenin bittiği yerden başlayarak deneme zamanının sonuna kadar uzanan bölgedir. Birinci bölgedeki uranyum çözünürlük mekanizması hidrojen peroksitin mevcudiyetinde yürümektedir. Tablo 3.7 ve 3.8 de verilen değerlerden faydalanılarak bu bölge içindeki uranyum dönüşümleri zamanın tabii logaritmasına karşı grafiğe geçirilirse Şekil 3.26 da gösterilen doğrular elde edilir. Şekil 3.26 dan hareketle birinci bölgedeki uranyum çözünürlüğü için



Şekil 3.26 Ekstrakte Edilmiş Uranyum Fraksiyonunun Zamanının Logaritmasına Göre Değişimi.

$\alpha = A + B \ln \theta$ şeklinde logaritmik bir ifade türetilebilir. Burada A ve B sabitler olup sırasıyla ele geçen doğruların kayım ve eğimlerini verir. Bu tip bir model genellikle düşük sıcaklık ve oksijen varlığında metaller üzerindeki oksit tabakalarının büyüme hızını açıklamakta kullanılır (54). Birçok metalde hızlı bir ilk oksitlenme ve stabil bir film oluşu izlenir, kısa süre sonra ise oksitlenme hızı çok yavaşlar. Oksit filminin kalınlığı ise genellikle 20-100 Å kadardır. Bu olay metal yüzeyi ile adsorbe olmuş oksijen arasındaki potansiyel farkından dolayı oksit filmi içinde kuvvetli bir alan oluşumu ve bununla sıcaklığın fazla bir yardımı olmaksızın, metal iyonlarının oksit tabakasına doğru taşınmasını sağlaması şeklinde açıklanır. Mott(54) tarafından ilk defa açıklanan bu modelin yürütülen araştırma ile mukayesesi tam açık değildir. Ana fark potansiyeli sabitleştiren hidrojen peroksitin konsantrasyonunun bozunması sebebiyle hızla değişmesindendir.

İkinci bölgedeki uranyum çözünürlüğü mekanizması bütün H_2O_2 'nin otoklav içinde su ve oksijene bozunması olayı ile açıklanabilir. Bu bölgede ekstraksiyon hızının yavaşlaması şöyle izah edilir: Ekstraksiyon hızı hidrojen peroksitin bozunması ile meydana gelen oksijen tarafından kontrol edilmektedir. Daha önceden yapılan çalışmalarda, araştırmacılar, uranyum ekstraksiyonunda, oksitleyici olarak oksijen ve hidrojen peroksit kullanıldığında oksijenin + 4 değerlikli uranyumu H_2O_2 'den daha düşük bir hızla oksitlediğini göstermişlerdir (10,33,36). Aynı araştırmacılar yaptıkları çalışmada uranyum çözünürlük hızının oksijenin kısmi basıncının 1/2 inci kuvveti ile doğru orantılı olduğunu ispatlamışlardır. Bu sebeple ikinci bölgedeki uranyum ekstraksiyon hızının oksijen basıncının karekökü ile orantılı olduğu söylenebilir.

YERİNDE URANYUM EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİYLE İLGİLİ TEORİK MODELLEME ÇALIŞMALARI

4.1. G İ R İ Ő

4.1.1. Matematik Modele Gereksinim

Düşük tenörlü kıymetli madenleri ve enerji kaynaklarını yerinde değerdendirme prosesleri için gerçek saha uygulamasından önce yapılması gereken testler oldukça pahalıdır. Bu tür proseslerin laboratuvar ölçeğinde simülasyonlarıda çok zor olmaktadır. Ayrıca Şekil 1.1 de gösterildiğı gibi yerinde değerdendirme prosesinde değerdendirilecek maden yatağının kendisi kimyasal reaktör görevi görmekte ve proses yeraltında gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla proses süresince prosesi gözleme ve gerekli ölçümleri yapma olanağı kısıtlanmaktadır.

Yerinde değerdendirme proseslerinde yöntemin başarıyla yürütülebilmesi için besleme ve ürün alma kuyularının yerleri uygun bir şekilde tespit edilmeli ve bu kuyular arasındaki gözzenekli (poröz) bölgede akışkanın akış yolu modellenenebilmelidir.

Tüm bu nedenlerden dolayı yerinde değerdendirme yöntemlerini daha iyi anlamak için geliştirilmiş matematik modellere ihtiyaç vardır. Yukarıda kısaca izah edilen nedenlere cevap veren matamatik model başlıca şu amaçlar için kullanılabilir:

- a. Laboratuvar ve saha denemesinden elde edilen verilerin analizinde,
- b. Saha denemelerinde güvenilir şekilde ölçümü mümkün olmayan değişkenlerin tahmin edilmesinde,
- c. Pahalı olan saha denemelerinin başarısızlıkla sonuçlanma ihtimalinin azaltılmasında,
- d. Mevcut verilerin, tamamiyle yeni veya hiç denenmemiş operasyon şartlarına uygulanmasında,
- e. Gerekli bilgilerin mümkün olabilen en kısa zamanda elde edilmesinde.

4.1.2. Yerinde Uranyum Ekstraksiyonunun Modellenmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle ilgili gerek diferansiyel gerekse cebirsel denklemlerin tümünü içeren bir matematik modelleme bugüne kadar yapılamamıştır. Bommer ve Schechter(29) yerinde uranyum ekstraksiyonuna ait bir matematik model geliştirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında akış yolu (stream line)- konsantrasyon dengesi yaklaşımını kullanmışlar, alansal süpürme (areal sweep), uranyum konsantrasyonu değişimi, permeabilite değişimi ve diğer oksijen tüketicileri mevcudiyetinin uranyum verimine etkilerini göstermişlerdir. Bommer ve Schechter'in geliştirdikleri model aynı zamanda sınırlı veya sınırsız bir rezervuar içindeki kuyu sistemi içinde geçerlidir. Aynı araştırmacılar daha sonraki yıllarda kuyu modellenmesi üzerine çalışmışlar ve kuyu aralıklarının uranyum verimi ve oksitleyiciden faydalanabilme üzerine etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca formasyon permeabilitesindeki değişimin ve anizotropilerin dikkatli bir şekilde hesaba katılması gereken önemli faktörler olduğunu, bununla beraber kimyasal faktörlerin de ihmal edilemeyeceğini göstermişlerdir(55).

Yukarıda adı geçen araştırmacıların modellerine benzer bir çalışma Harloff ve Riese (30) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmacılar uranyum kütle korunumu diferansiyel denklemini kullanmışlar, sülfürik asit ile yerinde ekstraksiyon yapıldığını kabul ederek sistemi bir boyutlu olarak modellemişlerdir.

Yerinde uranyum ekstraksiyonu prosesi ve buna bağlı akifer yenilemesi sırasında ortaya çıkan akışkan akımı olayını simüle etmek amacıyla çok komponentli ve 3 boyutlu bir model de Kossack (56) tarafından geliştirilmiştir.

4.2. MODEL GELİŞTİRİLMESİ ve EŞİTLİKLER

Yerinde değerlendirme prosesinin modelini geliştirmek için önceglobal bir model geliştirilir sonra bu global model basitleştirilir. Global model, yerinde değerlendirme yöntemini tarifleyen tüm eşitlikleri ve dört bağımsız değişkeni (zaman ve geometrik boyutlar) içermek zorundadır. Adı geçen global modeli meydana getiren temel eşitlikler çeşitli fizik prensiplerinin birleştirilmesinden elde edilebilir. Bu eşitlikler şunlardır:

1. Kütlenin korunumu eşitliği,
2. Momentumun korunumu eşitliği,
3. Enerjinin korunumu eşitliği,
4. Darcy kanunu,
5. Hız eşitlikleri,
6. Hal denklemleri.

Yukarıda belirtilen eşitliklerin birleştirilmesiyle yerinde uranyum ekstraksiyonu prosesini tarifleyen iki temel diferansiyel denklem elde edilir. Bunlar uranyum kütle dengesini ve gözenekli ortamda akışkan akışını veren diferansiyel denklemlerdir.

4.2.1. Uranyum Kütle Dengesi

İki boyutlu kararsız hal uranyum kütle dengesini gösteren kısmî diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir(29,57).

$$\begin{aligned} -u_x \frac{\partial c}{\partial x} - u_y \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} (D_{xx} \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial x} (D_{xy} \frac{\partial c}{\partial y}) + \\ \frac{\partial}{\partial y} (D_{yx} \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_{yy} \frac{\partial c}{\partial y}) - R = \phi \frac{\partial c}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.1)$$

(4.1) eşitliğindeki terimler sırasıyla konveksiyon, dispersiyon, reaksiyon hızı ve birikim miktarlarını göstermektedir.

4.2.2. Gözenekli Ortamda Akışkan Akımı

Bölüm 1.1.2 de anlatıldığı gibi yerinde değerlendirme yöntemlerinin tatbikinde uygun çözücü, besleme kuyusundan maden yatağına beslenir, çözelti ise ürün kuyusundan yeryüzüne çekilir. Besleme kuyusu ile ürün alma kuyusu arasındaki gözenekli bölgede akışkan akımının modellenmesi ve bununla ilgili denklem takımlarının çözülmesi bu tür proseslerin uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır.

Süreklilik denkleminde ve Darcy kanunundan hareket ederek gözenekli ortamda besleme ve ürün alma kuyularınında içermek üzere iki boyutlu kararlı hal akış denklemi aşağıdaki gibidir(58,59).

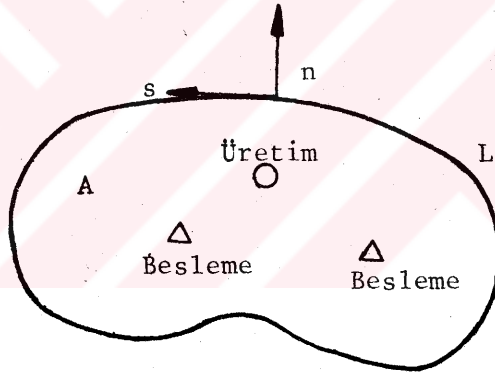
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = \sum_i Q_i \delta(x_i, y_i) \quad (x, y) \in A \quad (4.2)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = M(x, y) \quad (x, y) \in L \quad (4.3)$$

$$\vec{q} = K \vec{\nabla} P \quad (4.4)$$

$$\int M(x, y) dL = \sum_i Q_i \quad (4.5)$$

Burada A kapalı ve bağlantılı bir bölgeyi (Şekil 4.1), L bu bölgenin sınırını, q akım vektörünü, Q_i besleme ve ürün alma debilerini, P basıncı, n sınıra dik yöndeki birim vektörünü, $M(x, y)$ sınır üzerindeki akımın normal bileşenini ve K hidrolik iletkenliği göstermektedir.



Şekil 4.1 A Bölgesi(69).

Hidrolik iletkenlik K, aşağıdaki şekilde tariflenir:

$$K = \frac{kh}{\mu} \quad (4.6)$$

(4.6) Eşitliğinde k permeabilite, h yatak yüksekliği ve μ viskozitedir. Hidrolik iletkenlik x,y ve z yönlerine bağlıdır. Gözenekli ortamın isotrop ve anisotrop oluşuna göre hesaplanabilir(58,60,61,62).

(4.2) Eşitliği, besleme ve üretim kuyularının bulunduğu

noktalar haricinde, A bölgesindeki her noktada hacimsel korunumu tarifler. Kuyuların yerleştiği noktalar (x_i, y_i) ile gösterilmektedir. $\delta(x_i, y_i)$, Dirac Delta fonksiyonu olup aşağıdaki şekilde tariflenir:

$$\delta(x_i, y_i) = \begin{cases} \infty & (x_i, y_i) \text{ noktasında} \\ 0 & \text{değilse} \end{cases} \quad (4.7)$$

veya

$$\iint_A F(x, y) \delta(x_i, y_i) dx dy = \begin{cases} F(x_i, y_i) & \text{şayet } (x_i, y_i) \in A \\ 0 & \text{değilse} \end{cases} \quad (4.8)$$

(4.3) Eşitliği (4.2) eşitliği için sınır şartını göstermektedir.

Bu bölümde teorik çalışma olarak, yukarıda verilen akışkan akımı ve bununla ilgili sınır şartları kapsayan kısmî diferansiyel denklemler, yeni bir yöntem olan Sınır Elemanları Yöntemi (Boundary Element Methods) kullanılarak nümerik olarak çözülmüştür.

4.3. SINIR ELEMANLARI YÖNTEMİ

"Sınır elemanlar" diye isimlendirilen metodun uygulanışı sırasında bir alanın dış yüzeyi, söz konusu fonksiyonun farklı şekillerde değişiklik gösterebileceği bir seri elemanlara bölünür. Bu teknikle önce, bilinmeyen fonksiyon sınır noktaları üzerinde hesaplanır. Bir kez fonksiyon dış yüzey boyunca elde edildikten sonra, fonksiyonun değerleri iç noktalarda da bu sınır değerleri kullanmak suretiyle kolayca bulunabilir.

Standart sonlu elemanlar işleminde ise, deneme fonksiyonları ile yaklaşık olarak bulunan bilinmeyen fonksiyon, süreklilik denklemini, ne genel bir alan içinde ve ne de sınırlar üzerinde tam olarak sağlayamaz. Laplace ve Poisson denklemleri eliptik türde kısmî diferansiyel denklemlerdir ve bu sebeple bu problemler sınır değer problemleri olarak nitelen-

dirilirler. Gerek sonlu farklar gerekse sonlu elemanlar metodlarındaki gibi sınır ve iç noktalar olmak üzere tüm alanı hesaplamalara esas almak yerine, mümkün olduğu kadar, sadece sınır verileriyle hesaplama yapan sayısal bir teknik bulunabilir mi sorusunun cevabı sınır elemanları metodu ile cevaplanabilir.

Sınır metodları üzerine son senelerde çeşitli çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır (63,64,65,66,67,68). Yapılan bu çalışmalarda yöntem "Sınır integral eşitliği metodu", "Sınır integral çözümleri" ve "Sınır elemanları metodu" gibi farklı isimler altında tanıtılmıştır. Özellikle 1977 yılından itibaren Brebbia ve arkadaşları (64,69,70,71,72,73,74) İngiltere Southampton Üniversitesinde bu yöntemle ilgili çalışmalarını gerçekleştirerek, eliptik şekildeki kısmî diferansiyel denklemlerin en genel şeklinden biri olan Laplace denklemine ve elastisite problemlerine bu yöntemin uygulanabilirliğini göstermişlerdir.

Sınır elemanları metodu ile sonlu elemanlar metodu pek çok farklılıklara sahiptirler ve her birinin belirli üstünlükleri ve kısıtlamaları vardır. Sınır elemanları metodunda uygulanan yöntem, ağırlıklı artık tekniklerinin (weighted residual techniques) özel bir uygulamasıdır. Ağırlıklı artık formülasyonunun kullanımının üstünlüğü, sadece özel bir tipdeki operatöre uygulanabilen klasik değişken prensiplerinden (classical variational principles) daha genel olmalarıdır(63). Sınır elemanları yöntemiyle sonlu elemanlar yönteminin karşılaştırılması aşağıda maddeler halinde gösterilmiştir(63.75):

<u>Sonlu Elemanlar Metodu</u>	<u>Sınır Elemanları Metodu</u>
1. Kompleks, lineer olmayan denklemler çözülebilir, analitik çözüm formlarına ulaşılması söz konusu değildir.	1. İçinde uygun bir deneme fonksiyonunun yer aldığı, relatif olarak basit, homojen ve lineer problemlere sınırlıdır.
2. Katsayılar matrisi çok büyüktür ve sıfırları çoktur(sparse matrix), bu sebeple bir yaklaşım problemi vardır.	2. Katsayılar matrisi sıfırları olmayan bir matrisdir. Bu sebeple denklem sistemi kolayca çözülebilir.

- | | |
|--|--|
| 3. Kompüter programı daha fazla adım ister. | 3. Kompüter programı daha az adım ister. |
| 4. Bilinmeyenlerin sayısı daha fazladır. | 4. Sadece sınır üzerinde noktalar alındığından bilinmeyen sayısı daha azdır. |
| 5. Singüleritiye sahip denklemlere çözüm vermez. | 5. Singüleritiler metodun uygulanmasında zorluk yaratmaz. |

4.4. HOMOJEN ORTAMDAKİ AKIŞ

4.4.1. Temel Bağıntıların Çıkartılması

Permeabilitenin, ortamdaki akışkan akışının yönünden bağımsız olduğu kabul edilirse(isotrop durum), (4.2) ve (4.4) eşitliklerinin birleştirilmesiyle

$$\nabla^2 P = \frac{1}{K} \sum_i Q_i \delta(x_i, y_i) \quad (4.9)$$

elde edilir,

$$\theta = \frac{1}{K} \sum_i Q_i \delta(x_i, y_i) \quad (4.10)$$

tarifinin yapılmasıyla (4.9) eşitliği sonuçta

$$\nabla^2 P - \theta = 0 \quad (4.11)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlik Poisson eşitliği olarak bilinir.

Öte yandan (4.3) ve (4.4) eşitliklerinin birleştirilmesiyle

$$K \frac{\partial P}{\partial n} = M(x, y) \quad L \quad \text{üzerinde} \quad (4.12)$$

olur ve böylece akışkan akımı denklemine uygun sınır şartı

$$\frac{\partial P}{\partial n} = \frac{M(x, y)}{K} = \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_L \quad L \quad \text{üzerinde} \quad (4.13)$$

elde edilir.

Şayet ağırlık fonksiyonu w ile gösterilir ve ağırlıklı artıklar yöntemi (69) (4.11) eşitliğine uygulanırsa

$$\int_A (\nabla^2 P - \theta) w dA = \int_L \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right) - \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_L \right] w dL \quad (4.14)$$

eşitliği ele geçer. Bu eşitliğin sol tarafındaki birinci terim Green Teoremine (76) göre iki defa integre edilirse

$$- \int_A \theta w dA + \int_A P \nabla^2 w dA = - \int_L \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_L w dL + \int_L P \frac{\partial w}{\partial n} dL \quad (4.15)$$

olur.

Şimdi, w fonksiyonunu herhangi bir i noktasındaki konstante potansiyeli ifade eden denklemin temel çözümü olarak kabul edelim.

$$\nabla^2 w + \delta^i = 0 \quad (4.16)$$

Burada δ Dirac Delta fonksiyonudur. Böylece (4.15) denklemi "i" noktasında şu şekli alır :

$$- \int_A \theta w dA + \int_A P (-\delta^i) dA = - \int_L \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_L w dL + \int_L P \frac{\partial w}{\partial n} dL \quad (4.17)$$

(4.16) eşitliğinin temel çözümü iki boyutlu ve üç boyutlu durumlar için sırasıyla

$$w = \frac{1}{2\pi} \ln \left(\frac{1}{r} \right) \quad (4.18)$$

$$w = \frac{1}{4\pi r} \quad (4.19)$$

şeklindedir(64,77). Burada r , birim basıncın uygulandığı noktanın, söz konusu noktaya uzaklığıdır.

Gerekli sadeleştirme yapılırsa (4.17) eşitliği

$$\int_A \theta \omega dA + P^i + \int_L P \frac{\partial \omega}{\partial n} dL = \int_L \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_L \omega dL \quad (4.20)$$

şekline dönüşür. (4.20) eşitliği genel bir eşitlik olup Şekil 4.1 de gösterilen A bölgesi içinde herhangi bir nokta için geçerlidir. Sınır elamanları yöntemine göre problemi formüllendirebilmek için eşitliğin sınır üzerinde değerlendirilmesi gereklidir. Böylece (4.20) eşitliği

$$c^i P^i + \int_L P \frac{\partial \omega}{\partial n} dL = \int \frac{\partial P}{\partial n} \omega dL - \int_A \theta \omega dA \quad (4.21)$$

olur. 64 ve 69 numaralı referanslarda Laplace denkleminin sınır elamanları yönteminin uygulanışında geometrik olarak düzgün olan sınırlar için $c^i = 1/2$ olduğu gösterilmiştir. Şayet sınır düzgün değilse c^i sabiti (4.20) eşitliği ve potansiyelin sabit oluşu düşüncesinden hareketle tayin edilebilir.

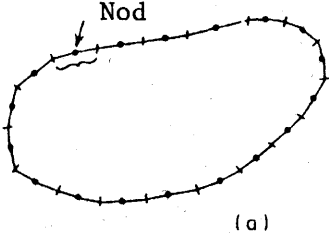
Şekil 4.2 de gösterildiği gibi A bölgesinin sınırı N tane doğru parçasına veya elamana bölündüğünde, bilinmeyen değerleri gösteren nodlar veya noktaların yerleştirilmesi sabit, lineer veya kuadratik elaman olmak üzere üç şekilde olabilir.

Bu çalışmada, her bir elamanda, P ve $\partial P / \partial n$ değişimi lineer kabul edilmiş ve lineer elaman tipindeki sınır elamanları kullanılmıştır.

N tane elaman için (4.21) eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

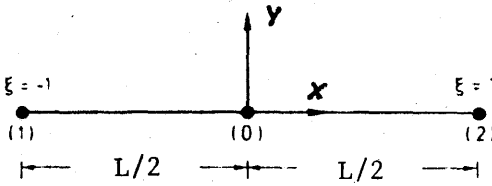
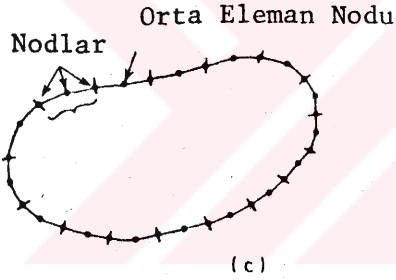
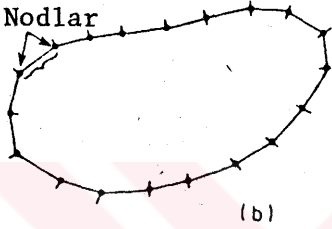
$$\frac{1}{2} P^i + \sum_{j=1}^N \int_{L_j} P \frac{\partial \omega}{\partial n} dL = \sum_{j=1}^N \int_{L_j} \frac{\partial P}{\partial n} \omega dL - \int_A \theta \omega dA \quad (4.22)$$

Lineer elamanlardan herhangi biri Şekil 4.3 deki gibi olsun. Bu elaman içinde herhangi bir noktada P ve $\partial P / \partial n$ değerleri bunların bulundukları noktadaki nodal değerleri ve lineer interpolasyon fonksiyonları N_1 ve N_2 cinsinden tariflenebilir.



Şekil 4.2 Sınır Elemanlarının Uygulanış Şekilleri.

- a) Sabit Elemanlar
- b) Lineer Elemanlar
- c) Kuadratik Elemanlar(74).



Şekil 4.3 Lineer Eleman(69).

$$P(\xi) = N_1 P_1 + N_2 P_2 = [N_1 N_2] \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \end{Bmatrix} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial n}(\xi) = N_1 \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_1 + N_2 \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_2 = [N_1 N_2] \begin{Bmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_1 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_2 \end{Bmatrix} \quad (4.24)$$

Burada ξ boyutsuz koordinatı göstermektedir ve N_1, N_2 interpolasyon fonksiyonlarının değerleri şunlardır:

$$N_1 = \frac{1}{2} (1 - \xi) \quad (4.25)$$

$$N_2 = \frac{1}{2} (1 + \xi) \quad (4.26)$$

(4.22) eşitliğindeki integraller (4.23) ve (4.24) eşitliklerinin yardımıyla

$$\begin{aligned} \int_{L_j} P \frac{\partial \omega}{\partial n} dL &= \int_{L_j} [N_1 N_2] \frac{\partial \omega}{\partial n} dL \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \end{Bmatrix} \\ &= [h_{i_1} \ h_{i_2}] \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.27)$$

ve

$$\begin{aligned} \int_{L_j} \frac{\partial P}{\partial n} \omega dL &= \int_{L_j} [N_1 N_2] \omega dL \begin{Bmatrix} (\partial P / \partial n)_1 \\ (\partial P / \partial n)_2 \end{Bmatrix} \\ &= [g_{i_1} \ g_{i_2}] \begin{Bmatrix} (\partial P / \partial n)_1 \\ (\partial P / \partial n)_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.28)$$

olur. Burada her bir j elamanı iki bileşene sahiptir:

$$h_{i_1} = \int_{L_j} N_1 \frac{\partial \omega}{\partial n} dL \quad h_{i_2} = \int_{L_j} N_2 \frac{\partial \omega}{\partial n} dL \quad (4.29)$$

ve

$$g_{i_1} = \int_{L_j} N_1 \omega dL \quad g_{i_2} = \int_{L_j} N_2 \omega dL \quad (4.30)$$

(4.22) eşitliğindeki $\int_A \theta \omega dA$ terimide aşağıdaki şekilde tariflenirse:

$$B_i \equiv \int_A \theta \omega dA = \frac{1}{K} \sum_k Q_k \omega \Big|_{x_k, y_k} \quad (4.31)$$

aynı eşitlik

$$\frac{1}{2} P^i + [\bar{H}_{i_1} \quad \bar{H}_{i_2} \quad \dots \quad \bar{H}_{i_N}] \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_N \end{Bmatrix} =$$

$$[G_{i_1} \quad G_{i_2} \quad \dots \quad G_{i_N}] \begin{Bmatrix} (\partial P / \partial n)_1 \\ (\partial P / \partial n)_2 \\ \vdots \\ (\partial P / \partial n)_N \end{Bmatrix} - B_i \quad (4.32)$$

şekline gelir. Burada $\bar{H}_{ij}$, j elemanının h_{i1} terimi ile (j-1) elemanının h_{i2} teriminin toplamına eşittir. Aynı durum G_{ij} için de geçerlidir. Bu durumda (4.32) eşitliği

$$\frac{1}{2} P^i + \sum_{j=1}^N H_{ij} P_j = \sum_{j=1}^N G_{ij} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_j - B_i \quad (4.33)$$

olur. Düzgün sınır durumu için aşağıdaki eşitlikler tariflenirse :

$$H_{ij} = \bar{H}_{ij} \quad i \neq j \quad \text{için}$$

$$H_{ij} = \bar{H}_{ij} + \frac{1}{2} \quad i = j \quad \text{için} \quad (4.34)$$

Böylece (4.33) eşitliği sonuçta

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} P_j = \sum_{j=1}^N G_{ij} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_j - B_i \quad (4.35)$$

şekline dönüşmüş olur.

A bölgesi sınır üzerindeki noktalarıda bilinmeyen potansiyel (basınç) değerleri yukarıda verilen (4.35) denkleminle sayısal olarak hesaplanır. A bölgesi içindeki herhangi bir noktadaki değer ise (4.20) eşitliğinden faydalanılarak yazılan aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$P^i = - \sum_{j=1}^N \bar{H}_{ij} P_j + \sum_{j=1}^N G_{ij} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_j - B_i \quad (4.36)$$

4.4.2. Örnek Problemin Tanımlanması

Bölüm 4.4.1 de özetlenen sınır elamanları yöntemi kullanılarak Şekil 4.4 de verilen örnek problem için akışkan akımı denklemi çözülmeye çalışılacaktır. Örnek problem olarak seçilen bölgenin boyutları 50×50 olup bölge içinde üç tane kuyu bulunmaktadır. Kuyuların her üçüde 3-spot kuyu modeline uygun olarak $x=25$ hattı boyunca aşağıda verilen koordinatlara göre yerleştirilmiştir.

- 1 nolu kuyu koordinatı (25;17)
- 2 nolu kuyu koordinatı (25;27)
- 3 nolu kuyu koordinatı (25;33)

Şekilde gösterildiği gibi 1 nolu kuyu üretim kuyusu, 2 ve 3 nolu kuyular ise besleme kuyusu olarak görev yapmaktadır. Sınır elamanları metodunun bu tür problemlere uygulanabilirliğini ve geçerliliğini göstermek amacıyla Şekil 4.4 de verilen bölgenin boyutları aynı kalmak şartıyla besleme ve üretim kuyularının yerleşimi değiştirilmiş ve problem yeniden çözülmüştür.

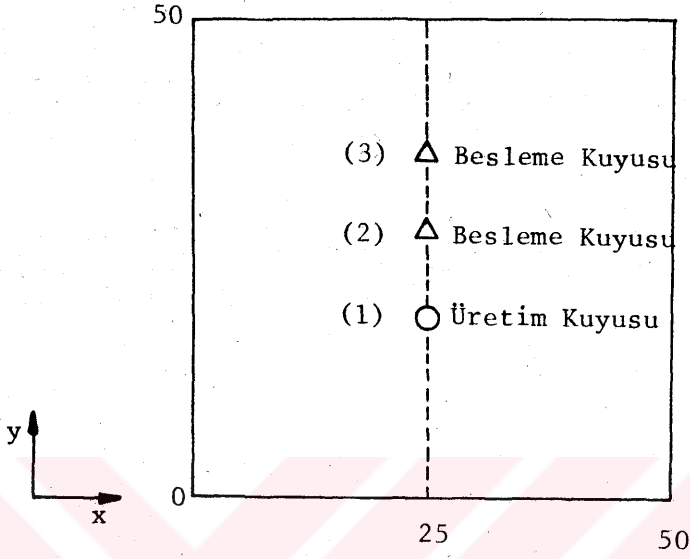
4.4.3. Çözüm Yöntemi

Şekil 4.5, önceki kısımda tanıtılan problemin sınırlarındaki dış noktalar ile bölge içindeki iç noktaları göstermektedir. Noktalar köşeler haricinde eşit uzaklıkta yerleştirilmiştir.

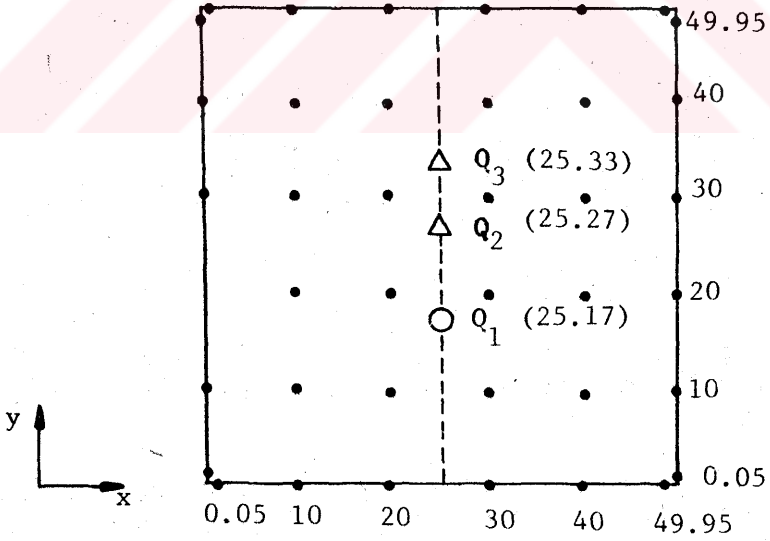
Brebbia ve Dominguez(64) sınır elamanları yönteminin Laplace denkleminin uygulanabilirliğini ispatladığı çalışmada yöntemin dörtgen şeklindeki bölgelere tatbik edilirken köşelerde zayıf sonuçlar verdiğini, köşelere tek bir nod yerleştirilmesi yerine, köşeye yakın mesafede olmak üzere her iki kenara birer nod konulmasının daha yararlı olduğunu göstermiştir. Bu sebeple örnek problem için köşelere tek bir nod yerleştirilmemiş, şekilde gösterildiği gibi köşelere eşit uzaklıkta olmak üzere, her iki kenara ayrı ayrı birer nokta konulmuştur.

Sınır şartı olarak sınırlarda herhangi bir akımın olmadığı yani $\partial P / \partial n = 0$ olduğu varsayımından hareketle (4.35) eşitliği

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} P_j = - B_i \quad (4.37)$$



Şekil 4.4 Homojen Ortamdaki Akışa Ait Örnek Problem.



Şekil 4.5 Sınır Elemanları ve İç Noktalar.

şekline dönüşür. Bu eşitlik matris formu şeklinde aşağıdaki gibi yazılırsa

$$HP = B \quad (4.38)$$

elde edilir. Burada H katsayılar matrisini, P sınır üzerindeki noktalarda bilinmeyen vektörünü, B ise sağ taraf bilinen vektörünü göstermektedir.

H ile gösterilen katsayılar matrisini elde etmek için (4.29) eşitliğindeki integraller 4-Nokta Gauss İntegrasyon kaidesi (78) kullanılarak hesaplanır. Bir boyutlu Gauss İntegrasyon formülü

$$\int_{-1}^1 f(\xi) d\xi = \sum_{i=1}^4 s_i f(\xi_i) \quad (4.39)$$

olup, formüldeki ξ_i ve s_i değerleri Gauss İntegrasyon formleri tablosundan alınır.

(4.39) Eşitliği (4.29) eşitliklerine uygulanırsa

$$h_{i_1} = N_1 \sum_{i=1}^4 \frac{d}{dn} \left\{ \ln \frac{1}{r_i} \right\} s_i \frac{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{2} \quad (4.40)$$

$$h_{i_2} = N_2 \sum_{i=1}^4 \frac{d}{dn} \left\{ \ln \frac{1}{r_i} \right\} s_i \frac{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{2} \quad (4.41)$$

eşitlikleri elde edilir.

Sağ taraf vektörü, B ise (4.31) eşitliği ve besleme ile üretim kuyularına ait debi değerlerinden faydalanılarak hesaplanır.

Şekil 4.5 de verildiği gibi sınırlar üzerinde 24 tane nokta alınmıştır. Bu noktaların koordinatlarından ve Tablo 4.1 de verilen problemle ilgili değerlerden hareketle, yukarıda özetlenen hesaplama yolu kullanılarak, (4.38) eşitliğindeki H matrisi ve B vektörü hesaplanır. Elde edilen 24 bilinmeyenli lineer denklem takımından bilinmeyen P basınçları çözülür.

Tablo 4.1 Örnek Problem İle İlgili Değerler

Üretim debisi, $Q_1 = 378$ l/gün
Besleme debisi, $Q_2 = 189$ l/dak
Besleme debisi, $Q_3 = 189$ l/dak
Hidrolik iletkenlik, $K = 2034.3$ l/gün.m ²

Sınır üzerindeki dış basınçlar bulunduğundan sonra (4.36) eşitliğinden faydalanılarak Şekil 4.5 de gösterilen iç noktalardaki P değerleri hesaplanır.

Yukarıda özetlenen çözüm yöntemine uygun bilgisayar programı yapılarak, örnek problem için gözenekli ortamdaki akış denklemi nümerik olarak çözülmüştür. Programda kullanılan programlama dili FORTRAN olup, program CDC 760 bilgisayarında icra edilmiştir. Programının Makro-Akış diagramı Şekil 4.6 verilmiştir. Programda kullanılan Subroutine'ler ve görevleri şöyledir:

SUBROUTINE FUS : Program için gerekli tüm giriş değerleri bu alt program ile okutulmaktadır. Bu giriş değerleri: sınır elamanları, iç noktalar ve kuyu sayısı gibi temel parametreler ve bunların koordinatları; kuyu debileri; sınır şartı değerleridir.

SUBROUTINE FORM : (4.38) eşitliğindeki H matrisini ve B vektörünü hesaplar. H matrisinin elamanlarını hesaplamak için AKA alt programını çağırır.

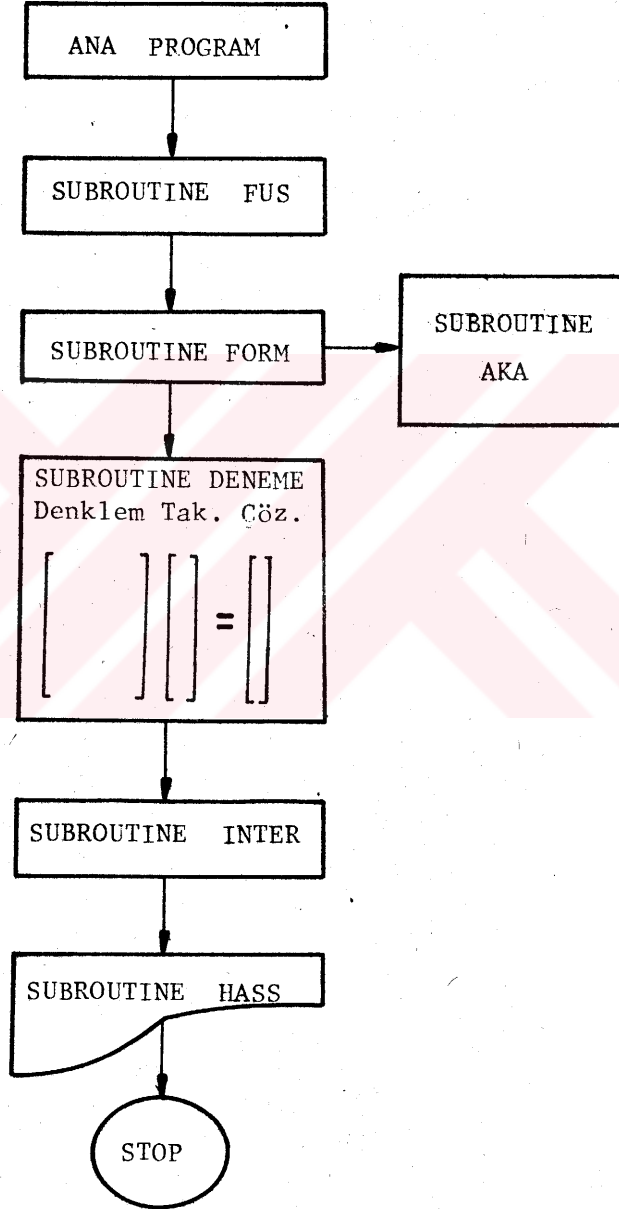
SUBROUTINE AKA : (4.40) ve (4.41) eşitlikleriyle gösterilen h_{i1} ve h_{i2} integrallerini 4-Nokta Gauss Integrasyon kaidesi ile hesaplar.

SUBROUTINE DENEME : Elde edilen lineer denklem takımını Gauss iterasyon yöntemiyle çözer(79,80).

SUBROUTINE INTER : Bu alt program bilinmeyen vektörünü tekrar düzenler ve (4.36) eşitliğini kullanarak iç noktalardaki P değerlerini hesaplar.

SUBROUTINE HASS : Dış noktalarda ve iç noktalarda hesaplanan P değerlerini ve değerlerin tekrar denklem takımında

yerlerine atanmasıyla meydana gelen hata farkını çıkış olarak basar.

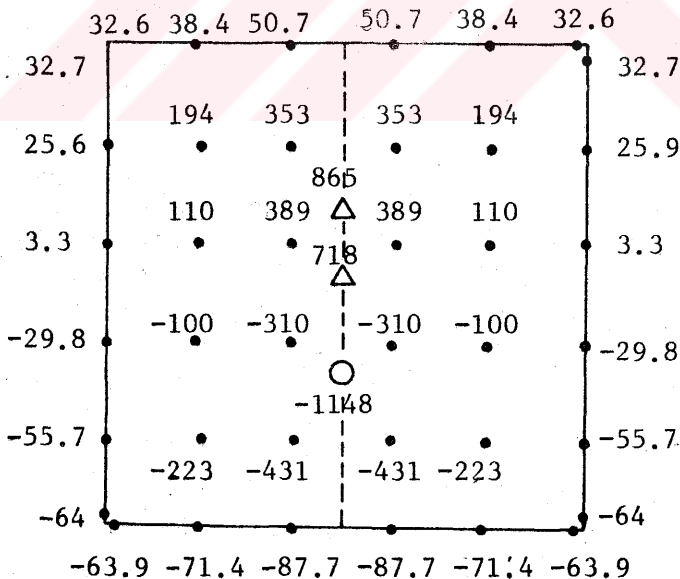


Şekil 4.6 Bilgisayar Programının Makro-Akış Diyagramı.

4.4.4. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Sınır elamanları yönteminin yukarıda açıklanan örnek probleme uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 de gösterilmektedir. Noktalardaki nümerik değerler, dış sınırlar, iç noktalar ve kuyular üzerindeki basınçları ifade etmektedir. Tahmin edileceği gibi, gerek sınırlar ve gerekse iç noktalar-daki basınç değerlerinin, üzerinde kuyuların yer aldığı $x=25$ dikey doğrusuna göre simetrik olmaları beklenir. Çünkü besleme ve üretim kuyuları sadece, alanın tam ortasından geçen bir doğru üzerinde yer almaktadırlar. Şekil incelendiğinde bulunan basınç değerlerinde, $x=25$ dikey doğrusuna göre, tam bir simetriklik olduğu görülmektedir.

Şekil 4.7 de gösterildiği gibi basınç negatif ve en düşük değerini üretim kuyusunda almaktadır. Bu kuyudan ürünün çekilişi nedeniyle basınç uygulaması besleme kuyusuna nazaran ters yöndedir, besleme kuyusundaki basınç pozitif kabul edilir-



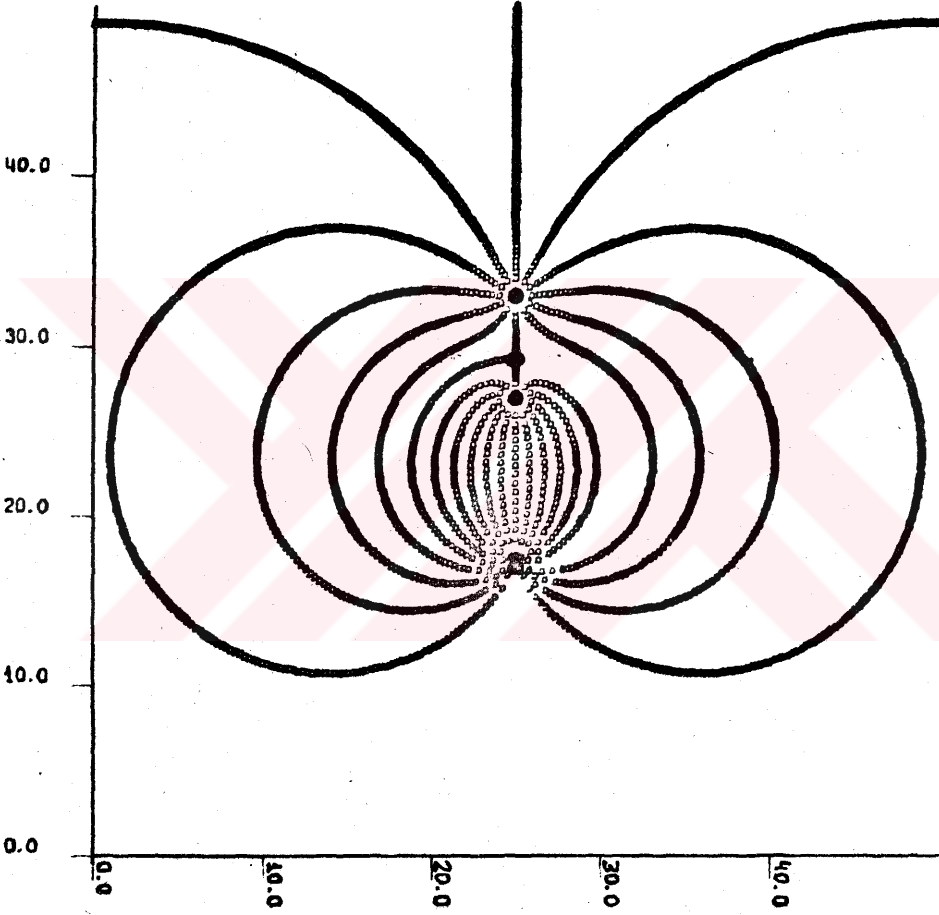
Şekil 4.7 Örnek Problem İçin Çözülen P Değerleri.

se, üretim kuyusunda negatif çıkması doğal ve beklenen bir sonuçtur. Gene şekil, basıncın en yüksek değerlerini besleme, en düşük değerini ise üretim kuyusunda aldığını göstermektedir. Akışkan akımı yüksek basınçtan düşük basınca doğru olacağından ve burada da çözeltinin besleme kuyusundan üretim kuyusuna doğru akması beklendiğinden, bu sonuçta beklenene uymaktadır.

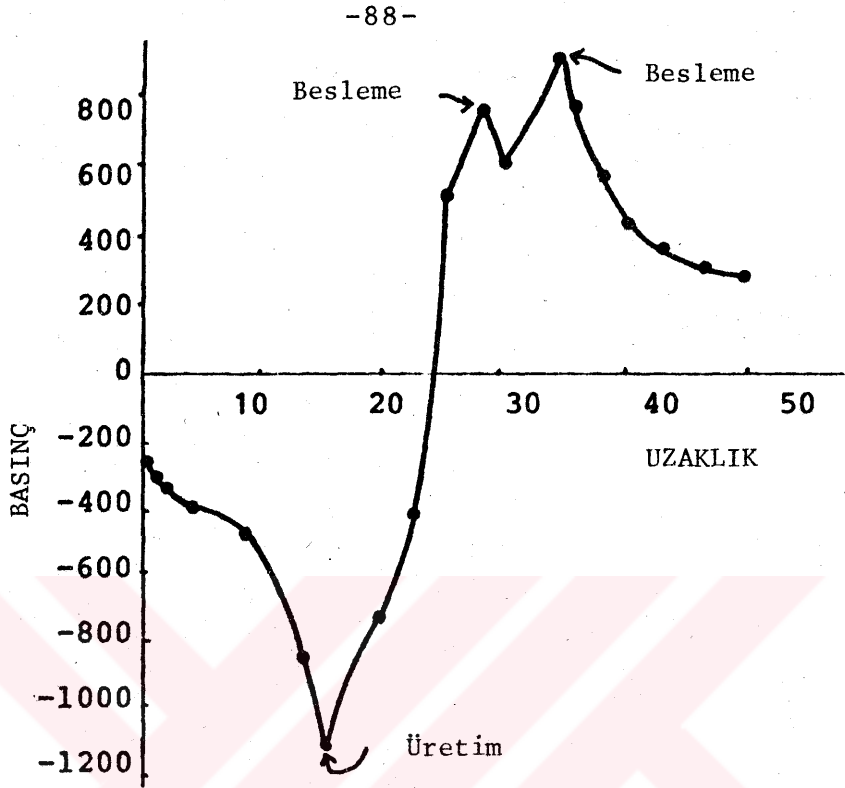
Sözü edilen örnek problemdeki bölgenin boyutları ve kuyuların koordinatları, TRACER(81) programına yüklenerek akım yolları bilgisayara çizdirilmiştir. TRACER paket programının neticesi Şekil 4.8 ile gösterilmektedir. Şekil 4.7 üzerinde yüksek basınçtan düşük basınca olmak üzere akım yolları takip edilirse, bunların Şekil 4.8 ile tam bir uyum içinde olduğu görülür. Bu iki şeklin kıyaslanması ayrıca, $x=25$ dikey hattına göre simetrikliğin her ikisinde de mevcut olduğunu göstermektedir. Yani bu yöntemle elde edilen bu sonuçların TRACER'e bu denli uygunluk göstermesi sınır elamanları yönteminin başarıyla çalıştığını ispatlamaktadır.

Şekil 4.9 daki eğri, üzerinde kuyuların yer aldığı $x=25$ dikey doğrusu boyunca basınç değerlerinin uzaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle elde edilmiştir ve (25,0) noktası ile (0,25) noktası arasındaki dikey doğru üzerindeki basınç dağılımını göstermektedir. Görüldüğü gibi eğri üç ekstremum noktasına sahip olup, besleme kuyularının bulunduğu noktalarda birer maksimumdan, üretim kuyusunda ise bir minimumdan geçmektedir ki buda elde edilen sonuçların tam beklenen değerler olduğunu ve kuyuların yerleşimine uygunluğunu ispatlamaktadır.

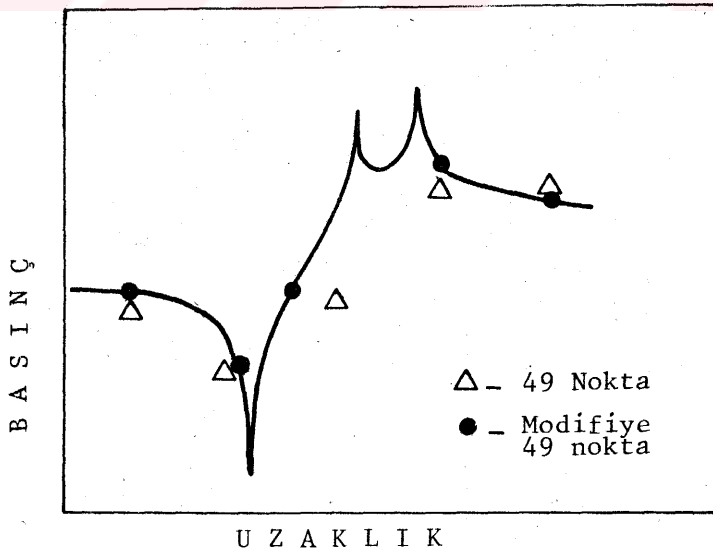
Ropper ve arkadaşları (59), gözenekli ortamda akışkan akımı denklemini bir petrol rezervuar problemine uygulayarak sonlu farklar yöntemiyle çözmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlar Şekil 4.10 da gösterilmiştir. Şekildeki eğri, üzerinde iki besleme ve bir üretim kuyusunun yer aldığı doğru boyunca basınç dağılımını göstermekte olup 729 grid noktası kullanılarak elde edilmiştir. Eğrinin incelenmesi, sonuçların doğru olduğunu ve denklem çözümünün başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ancak gerek dış sınırlar gerekse iç alanda olmak üzere 729 tane nokta alınarak hesaplama yapılmıştır ki, buda metodun uygulanışının uzunluğunu, pratik olmayışını ve herşeyden önce bilgisayar kullanım açısından ekonomik olmayışını göstermektedir. Bunun üzerine araştırmacılar, problemi 49 grid noktası ile çözmeyi denemişler ve Şekil 4.10 da Δ işareti ile gösterilen noktaları elde etmişlerdir. Görüldüğü gibi problem 49 nokta ile çözüldüğü zaman doğru olmayan sonuçlar ortaya çıkmakta, ku-



Şekil 4.8 Tracer Programının Neticesi (81).



Şekil 4.9 $x=25$ Hattı Boyunca İç Noktalardaki Basınç Dağılımı Eğrisi.



Şekil 4.10 Ropper ve Arkadaşlarının Sonuçları (59).

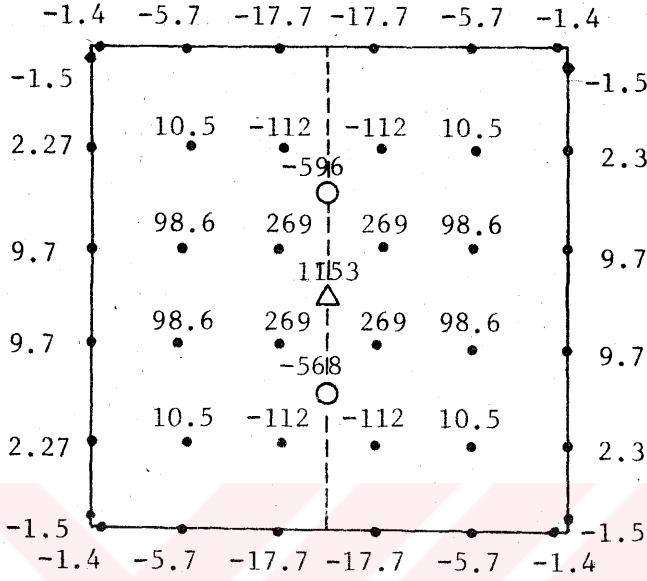
yuların yer aldığı noktalarda ise yöntem tamamen yetersiz kalmaktadır.

Aynı araştırmacılar daha sonra çözüme esas aldıkları denklem takımını modifiye etmişler, nümerik ve analitik çözüm yöntemlerini birleştirmek suretiyle yeni bir teknik ile tekrar çözmeyi denemişlerdir ve Şekil 4.10 da ● ile gösterilen noktaları elde etmişlerdir. Görüldüğü gibi 49 grid noktasıyla her ne kadar ara noktalarda, önceki yönteme nazaran daha iyi sonuçlar elde ediliyorsa da metod kuyuların bulunduğu noktalarda ve civarlarında yetersiz kalmaktadır.

Böylece Şekil 4.9 ile Şekil 4.10 nun kıyaslanması sınır elamanları yönteminin üstünlüğünü bir kez daha ispatlamaktadır. Ancak 729 grid noktası ile gerçekleştirilen doğru çözüm, sınır elamanları ile sadece 24 tane sınır noktası kullanmak suretiyle çok daha kısa zamanda, bilgisayar depolaması ve icrası açısından daha ekonomik olarak ulaşılmaktadır.

Çalışmanın bundan sonraki adımında, sınır elamanları yönteminin geçerliliğinin bir kez daha gösterilmesi amacıyla, örnek problemde yer alan kuyuların yerleri değiştirilerek çözüm tekrarlanmıştır. Bu kez $x=25$ dikey hattı üzerine iki üretim ve bir besleme kuyusu, besleme kuyusu bu dikey doğrunun tam ortası olan (25;25) noktasında, üretim kuyuları ise buna ve dış sınırlara eşit mesafedeki (25;12.5) ve (25;37.5) noktalarında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu yeni durum için çözüm gerçekleştirildiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 de verilmektedir. Bu halde, orijinal problemdeki $x=25$ düşey hattına göre birbirine simetrik basınç değerlerinin yanı sıra, $y=25$ yatay hattına görede iç ve dış noktalardaki basınç değerlerinde de bir simetrikliğin gözlenmesi beklenmektedir. Şekil 4.11 den kolayca görüldüğü gibi besleme ve üretim kuyularının bu yeni durumu için hem iç hem de dış noktalardaki basınçlar, gerek $x=25$ ve gerekse $y=25$ doğrularına göre tam bir simetriye sahiptirler. Ayrıca, akım yolları takip edildiğinde akışkan akımının besleme kuyusundan üretim kuyularına dağıldığı ve bu akım yollarının modelinin tamamen beklenene uyduğu görülür.

Bu bölümde elde edilen tüm sonuçlar ve onların değerlendirilmesi göstermektedir ki, homojen bir ortam söz konusu olduğunda sınır elamanları tekniği, yerinde değerlendirme yöntemlerinin modellenmesi sırasında, kuyu yerlerinin tespiti ve



Şekil 4.11 Besleme ve Üretim Kuyularının Değiştirilmesi Sonucu Elde Edilen P Değerleri.

akım yollarının belirlenmesinde kullanılabilecek emin ve sağlıklı bir yöntemdir.

4,5, HETEROJEN ORTAMDAKİ AKIŞ

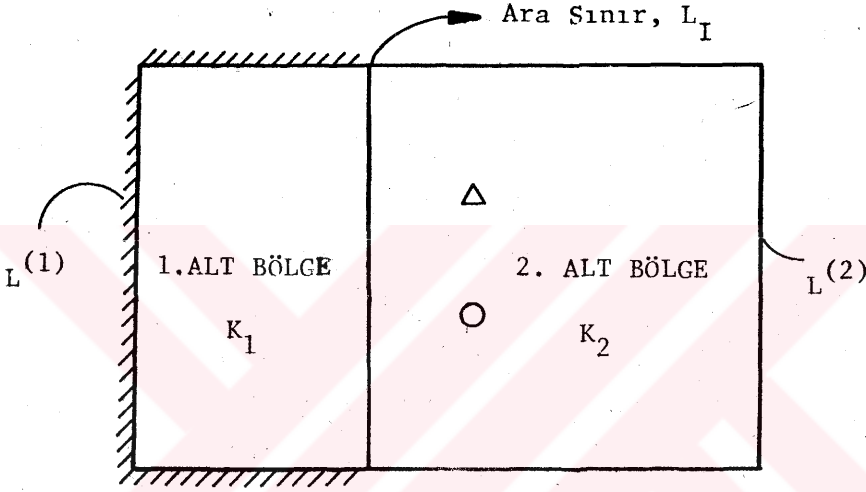
4.4 nolu bölümde gözenekli ortamın homojen bir bölge olduğu kabul edilerek temel bağıntılar çıkartılmış, çözüm yöntemi gösterilmiş ve örnek problemlerle elde edilen sonuçlar verilmişti. Bundan sonraki bölümde 4.4 nolu bölüme benzer olarak sınır elamanları metodu homojen olmayan bir bölgeye sahip olunması durumuna uygulanmaya çalışılacaktır. Eğer çalışılan bölge homojen değilse, o zaman bu bölgeyi her biri kendi içinde ayrı özelliklere sahip alt bölgelere (subregion) bölmek gerekecektir.

Bu bölümde yapılan çalışmalarda, denklemler iki alt bölgenin mevcut olması hali için türetilen olacaktır. Daha fazla sayıda bölgelerin mevcut olması halinde formüllerin türetilmesi benzer yol izlenerek gerçekleştirilebilir(69,74,82).

4.5.1. Temel Bağıntıların Çıkartılması

Homojen olmayan ortam söz konusu olduğunda 4.4.1 nolu

bölümde türetilen (4.35) eşitliğinin her bir alt bölgeye ayrı ayrı uygulanması gerekir. Heterojen ortamın aşağıda, Şekil 4.12 de gösterildiği gibi iki alt bölgeye sahip olduğu düşünül-sün. 4.4.1 bölümündeki gibi denklemlerin çıkartılmasına başla-madan önce şekilde gösterilen alt bölgelere ait fonksiyonların tanımlanması faydalı olacaktır.



Şekil 4.12 İki Alt Bölgeye Sahip Heterojen Bölge.

p^1, p^2 : 1. ve 2, alt bölgelerin dış sınırları ($L^{(1)}, L^{(2)}$) üzerindeki basınçlar.

p_I^1, p_I^2 : L_I ara sınırındaki 1. ve 2. alt bölgeye ait oldukları kabul edilen basınçlar

$(\frac{\partial p}{\partial n})^1, (\frac{\partial p}{\partial n})^2$: Dış sınırlar üzerindeki basınç türevleri

$(\frac{\partial p}{\partial n})_I^1, (\frac{\partial p}{\partial n})_I^2$: L_I ara sınırındaki basınç türevleri.

Homojen ortamdaki akış durumu için türetilen sınır elemanları metodu eşitliğinin genel şekli aşağıda verildiği gibidir:

$$B + HP = G \frac{\partial P}{\partial n} \quad (4.42)$$

Bu denklemin 1. ve 2. alt bölgelere uygulanması ile

$$B^1 + [H^1 H_I^1] \left\{ \begin{matrix} P^1 \\ P_I^1 \end{matrix} \right\} = [G^1 G_I^1] \left\{ \begin{matrix} (\partial P / \partial n)_I^1 \\ (\partial P / \partial n)_I^1 \end{matrix} \right\} \quad (4.43)$$

ve

$$B^2 + [H^2 H_I^2] \left\{ \begin{matrix} P^2 \\ P_I^2 \end{matrix} \right\} = [G^2 G_I^2] \left\{ \begin{matrix} (\partial P / \partial n)_I^2 \\ (\partial P / \partial n)_I^2 \end{matrix} \right\} \quad (4.44)$$

elde edilir.

İki alt bölgeyi birleştiren L_I ara sınırı için aşağıda verilen sınır şartları uygulanabilir:

$$P_I^1 = P_I^2 = P_I \quad (4.45)$$

$$Q_I^1 = - Q_I^2 = Q_I \quad (4.46)$$

(4.46) eşitliğindeki Q_I , L_I ara sınır boyunca, 1. alt bölgeden 2. bölgeye akan akımın miktarını göstermektedir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$Q_I = Q_I^1 = K_1 \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_I^1 \quad (4.47)$$

(4.46) eşitliğine benzer olarak

$$K_1 \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_I^1 = - K_2 \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_I^2 \quad (4.48)$$

veya

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^1 = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I \quad (4.49)$$

tarifiyle sonuçta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^2 = -\frac{K_1}{K_2} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I \quad (4.50)$$

elde edilir.

Orijinal problemin sınır şartlarını oluşturmak üzere, tüm basınç türevlerinin sayısal değerlerinin, dış sınır üzerinde verilmiş olduğu kabul edilsin. Bu durumda,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^1 = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_L^1 \quad L^{(1)} \quad \text{üzerinde} \quad (4.51)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_L^2 \quad L^{(2)} \quad \text{üzerinde} \quad (4.52)$$

olacaktır.

(4.45), (4.49) ve (4.50) eşitlikleri (4.43) ve (4.44) eşitlikleriyle birleştirilirse aşağıdaki eşitlikler ele geçer:

$$B^1 + [H^1 H_I^1 - G_I^1] \begin{Bmatrix} P^1 \\ P_I \\ \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I \end{Bmatrix} = [G^1] \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^1 \right\} \quad (4.53)$$

$$B^2 + [H^2 H_I^2 - G_I^2] \begin{Bmatrix} P^2 \\ P_I \\ -\frac{K_1}{K_2} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I \end{Bmatrix} = [G^2] \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I^2 \right\} \quad (4.54)$$

Şekil 4.12 de gösterilen iki alt bölge için ayrı ayrı çıkarılan (4.53) ve (4.54) numaralı eşitlikler tüm bölgeyi kapsamak üzere birleştirilirse

$$\begin{bmatrix} H^1 & H_I^1 & -G_I^1 & 0 \\ 0 & H_I^2 & \frac{K_1}{K_2} G_I^2 & H^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P^1 \\ P_I \\ \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_I \\ P_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G^1 & 0 \\ 0 & G^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)^1 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)^2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} B^1 \\ B^2 \end{bmatrix} \quad (4.55)$$

Yukarıdaki eşitlik, iki alt bölgenin dış sınırları ve L_I ara sınır üzerindeki basınçlarla, aynı noktalardaki basınç türevlerini hesaplamak üzere çözülecek olan denklem takımını göstermektedir. Her bir alt bölge için H ve G matrisleri, homojen bölge durumu için açıklanan algoritma izlenmek suretiyle hesaplanır. Bundan sonraki adım ise, ele geçen sıfırlı elamanlara sahip denklem sistemini, bilinen nümerik çözüm yöntemleriyle çözmeye çalışmaktır. Burada belirtilmesi gereken bir nokta (4.55) eşitliğinin verilen bölgeye ait sınır şartlara göre yeniden derecelendirilmesinin önemidir.

4.5.2. Örnek Problemin Tanımlanması.

Heterojen ortamdaki akış denkleminin çözümü için seçilen örnek problem Şekil 4.13 de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 50×50 boyutundaki bölge üç alt bölgeden meydana gelmiş, besleme ve üretim kuyuları ortadaki bölgede yer almıştır. Şekil 4.13 de ayrıca alt bölgelerin ve kuyuların koordinatları gösterilmiştir.

Homojen ortamdaki akış durumu için seçilen örnek problemde olduğu gibi, sınır elamanları metodunun şekilde verilen heterojen ortamlara uygulanabilirliğini göstermek için problemle ilgili sınır şartları, kuyuların ve sınır üzerindeki noktaların koordinatları değiştirilerek problem bu hallerin herbiri için yeniden çözülmüştür.

4.5.3. Çözüm Yöntemi

Şekil 4.14 önceki bölümde tanıtılan üç alt bölgeye sahip heterojen yapıdaki bölgenin dış sınırları ve bölgeler arasındaki sınırlar üzerinde alınan noktaları göstermektedir.

Dış sınırlarda akım olmadığı varsayılırsa problem için sınır şartları

$$(\partial P / \partial n)^1 = 0, (\partial P / \partial n)^2 = 0 \text{ ve } (\partial P / \partial n)^3 = 0$$

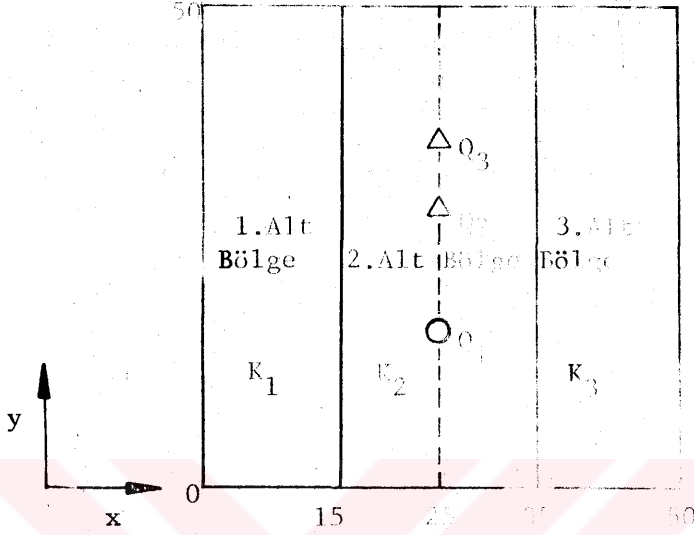
olacak ve (4.55) eşitliğinin sağ tarafındaki birinci terim ortadan kalkacaktır. Birinci ve üçüncü alt bölgelerde kuyu olmadığından (4.55) eşitliğindeki sağ taraf vektörü, B içinde B^1 ve B^3 değerleri sıfır olacaktır.

4.4.3 Nolu bölümde yapılan işlemlere benzer olarak önce H ve G matrislerinin elamanları hesaplanır. Hesaplama integraller 4-Nokta Gauss İntegrasyon kaidesine göre değerlendirilir. G matrisi elamanları için, Gauss İntegrasyon kaidesinden faydalanılarak elde edilen, aşağıdaki denklem kullanılır:

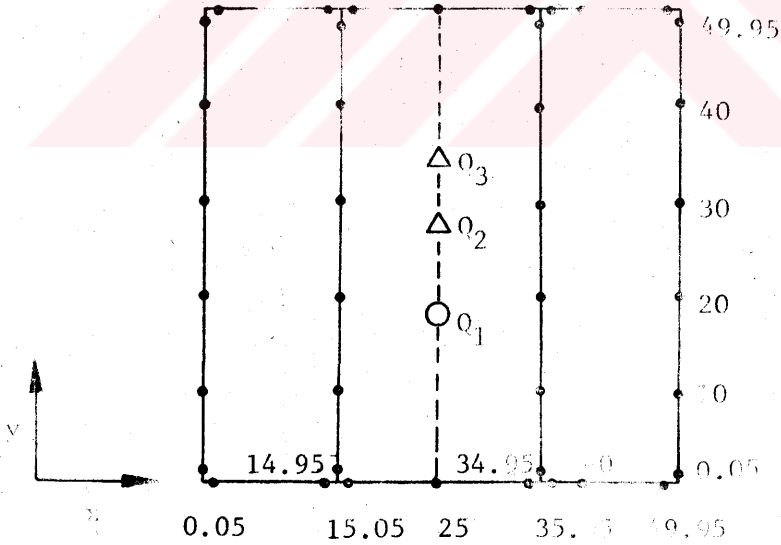
$$G = \sum_{i=1}^N \ln \frac{1}{r_i} w_i \frac{\sqrt{(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2}}{2} \quad (4.56)$$

H ve G matrislerinin hesaplanmasından sonra bunlar birleştirilerek aşağıda verilen denklem sistemi elde edilir:

$$\begin{bmatrix} H^1 & H_{I,2}^1 & -G_{I,2}^1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{I,2}^2 & \frac{K_1}{K_2} G_{I,2}^2 & H^2 & H_{I,2,3}^2 & -G_{I,2,3}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{I,2,3}^3 & \frac{K_2}{K_3} G_{I,2,3}^3 & H^3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} P^1 \\ P_{I,2} \\ (\frac{\partial P}{\partial n})_{I,2} \\ P^2 \\ P_{I,2,3} \\ (\frac{\partial P}{\partial n})_{I,2,3} \\ P^3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ B^2 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \dots (4.57)$$



Şekil 4.13 Heterojen Ortamdaki Akışa Ait Örnek Problem.



Şekil 4.14 Dış ve İç Sınırlardaki Elemanlar.

(4.57) Eşitliğindeki katsayılar matrisi sıfırlı elamanlara sahip olup genel de "sparse matris" formundadır. Eşitlikteki bilinmeyen vektörü, dış sınırlar üzerindeki basınçları, iç sınırlar üzerindeki basınçlar ve basınç türevlerini içermektedir.

Yukarıda özetlenen çözüm yöntemine uygun 1100 karta sahip kompüter programı yapılarak heterojen yapıdaki ortam için akış denklemi nümerik olmak çözülmüş, sınır elamanları yönteminin bu tür problemlere uygulanmasında karşılaşılan önemli noktalar aydınlatılmıştır. Programın makro-akış diagramı Şekil 4.15 de verilmiştir. Programda kullanılan subroutine'ler ve içerikleri aşağıda özetlenmiştir:

SUBROUTINE FATM : Program için gerekli tüm giriş değerleri bu alt program ile okunur.

SUBROUTINE YAP : ÇÖZÜM ve YARDIM alt programlarıyla hesaplanan H ve G matrislerini COMAT alt programıyla Şekil 4.16 da gösterildiği şekilde katsayılar matrisi olarak düzenler. Ayrıca SUBROUTINE RIGHT'ı çağırarak sağ taraf vektörünü hesaplar.

SUBROUTINE ÇÖZÜM : 4-Nokta Gauss Integrasyon kaidesi ile H ve G matrislerini hesaplar.

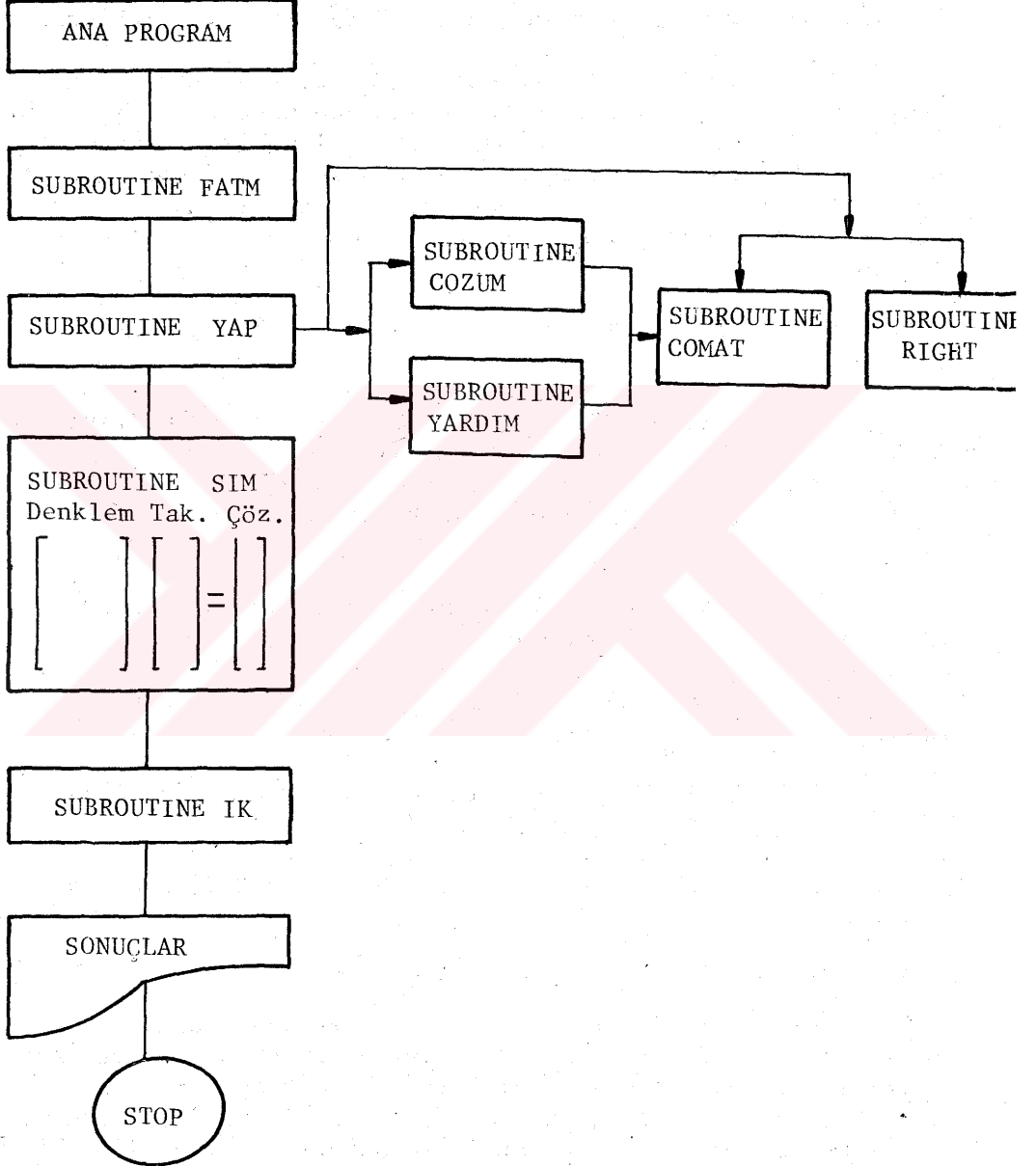
SUBROUTINE YARDIM : Diagonal üzerindeki G matrisi elamanlarını hesaplar.

SUBROUTINE SIM : Elde edilen denklem takımını Gauss Eliminasyon yöntemine göre çözer (79).

SUBROUTINE IK : Her bir alt bölgeye ait iç noktalardaki P değerlerini hesaplar.

4.5.4. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Sınır elamanları yönteminin, heterojen ortamdaki akışkan akımı ile ilgili olan yukarıdaki örnek probleme uygulanması sonucu elde edilen denklem takımının katsayılar matrisi sparse matris(sıfırlı elamanları çok olan) olup 2704 elamana ve bunlar içinde 1390 tane sıfır'a sahiptir. Bilindiği gibi dış sınırlarda akım olmayışı sınır şartı varsayılarak elde edilen bu lineer denklem takımının yukarda sözü edilen katsayılar matrisi sıfırlı elamanlarının çokluğunun yanı sıra stabil



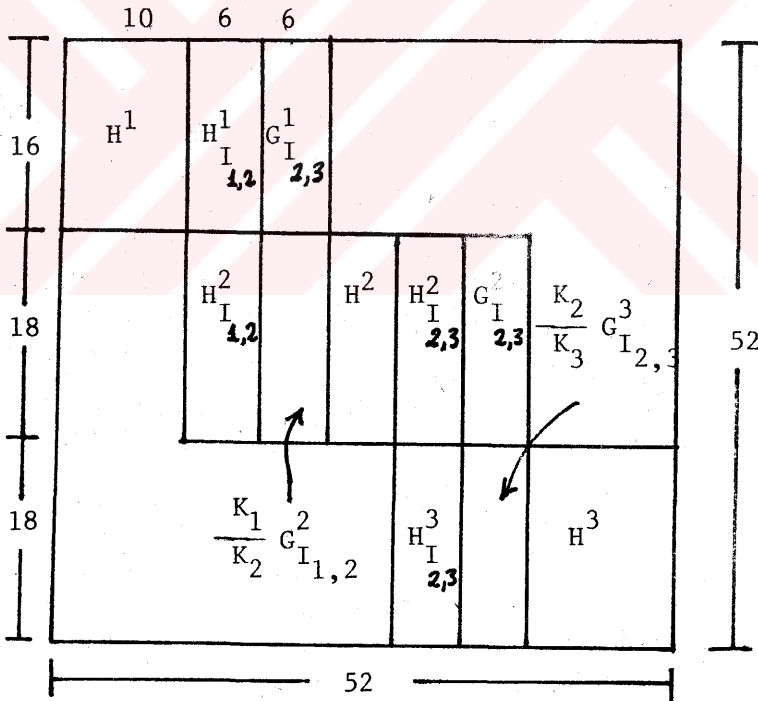
Şekil 4.15 Bilgisayar Programının Makro-Akış Diyagramı.

olmayan bir yapıda göstermektedir. Dış ve ara sınırlar üzerindeki basınçları elde etmek üzere bu denklem takımının çözümünü gerçekleştirmek amacıyla öncelikle eliminasyon yöntemiyle çalışan iki ayrı program denenmiştir. Bunlardan birisi Gauss eliminasyonunu esas alan SIMQ(79) ve diğeri ise özellikle sparse matrisler için geliştirilen YALEPACK(83,84,85) programlarıdır. Her iki programla elde edilen basınçların değerleri çok büyük olup, doğruluklarından şüphe edilmesi üzerine eliminasyon yöntemlerinin böylesine kompleks bir sistem için çalışmayacağına ve iterasyon tekniklerinin denenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla da önce Gauss-Seidel (80) iterasyon yöntemi ve daha sonrada ITPACK (86,87) adlı çeşitli iterasyon tekniklerini içeren bir bilgisayar paket program kullanılmıştır. Fakat elde edilen basınçların makul ölçüler içinde olmayan değerleri iterasyon yöntemlerinin de bu koşullar altında çalışmayacağı sonucunu yaratmıştır. Böylelikle, dış sınırlarda akım olmayışı şeklindeki bir sınır şartı varsayarak bu problemin çözülemeyeceğine karar verilmiş ve bu şartın değiştirilerek çözümünün tekrarlanması yoluna gidilmiştir.

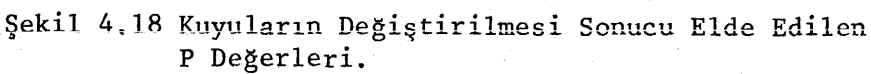
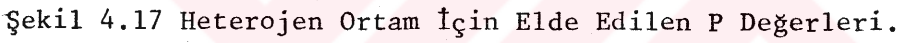
Probleme esas alınan yeni sınır şartlara göre $x=0$ düşey sınırı boyunca basıncın P_L gibi sabit bir değere sahip olduğu, diğer üç sınır boyunca ise orijinal problemdeki gibi akışın olmayışı yani $\partial P / \partial n = 0$ şartının uygulandığı varsayılmıştır. Yeni durum için elde edilen denklem takımı Gauss eliminasyonu yöntemiyle kolaylıkla çözülmüş ve beklenen P değerleri elde edilmiştir. $x=0$ dış sınırı boyunca $P = P_L = 300$ şartının mevcut olduğu kabulüyle, diğer üç sınır ve ara sınırlar boyunca elde edilen basınç değerleri Şekil 4.17 de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, üzerinde besleme ve üretim kuyularının yer aldığı ve söz konusu alanın ortasından geçen $x=25$ dikey hattına göre, gerek dış ve gerekse ara sınırlar üzerindeki basınçlar arasında simetriklik mevcuttur.

Homojen ortamda olduğu gibi, burada da metodun geçerliliğini göstermek amacıyla kuyuların yerleşimi değiştirilerek problemin çözümü tekrarlanmıştır. Bu yeni durumda $x=25$ hattının tam ortasına, (25;25) noktasına, bir besleme ve buna eşit uzaklıktaki (25;12.5) ve (25;37.5) noktalarına birer üretim kuyusu yerleştirilmiştir. Problemin bu hali için elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 de sunulmakta ve önceden beklendiği gibi gerek $x=25$ ve gerekse $y=25$ doğrularına göre birbirine simetrik olan basınç değerlerinin bulunduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'in incelenmesinden görüleceği gibi bulunan basınç değerlerinde simetrikliğin oluşu koşulu sağlanmaktadır. Bununla birlikte, gerek dış gerekse iç sınırların birleştiği köşeler etrafındaki noktalar birbirlerine çok yakın uzaklıkta olmalarına rağmen bunlar üzerindeki P değerlerinin beklendiği kadar uygun olmadığı görülmektedir. Oysaki homojen ortam halinde böyle bir problemle karşılaşılma-ş, köşe noktalarındaki P değerlerinde tam bir uyum elde edilmiştir. Heterojen ortam söz konusu olduğunda şekillerden açıkça görüldüğü gibi, lineer elamanlar esasına göre çalışan sınır elamanları yöntemi köşelerde yetersiz kalmaktadır. Bu durumda, lineer elamanlar yerine daha yüksek dereceli elamanların denenmesi veya sınır elamanları yönteminin sonlu elamanlar yöntemiyle kombinasyonundan doğacak bir tekniğin kullanılması gerekir.



Şekil 4.16 Katsayılar Matrisinin Formu.



B Ö L Ü M 5

GENEL SONUÇLAR

A) 3.Bölümde sunulan deneylerin neticeleri ve değeriendirilmeleri temel alınarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemiyle uranyum rezervlerinden uranyum eldesinde karnotit ve uraninit yapısındaki cevher tipi için çözücü olarak karbonat sistemleri asidik sistemlere göre daha üstündür.
2. Hidrojen peroksit, yerinde uranyum ekstraksiyonu yöntemi için, uranyum ekstraksiyon verimini daima olumlu yönde etkileyen uygun bir oksitleyicidir. Proseste kullanımındaki tek sakınca, kısa bir zamanda su ve oksijene ayrışmasıdır.
3. Yüksek pH'a sahip (~ 10) karbonat çözeltisinde hidrojen peroksitin su ve oksijene bozunma kinetiği birinci dereceden olup, çok küçük konsantrasyonlarda demir mevcudiyeti bu bozunmayı hızlandırmaktadır. Demir mevcudiyetinde karbonat çözeltisinde ki hidrojen peroksitin bozunma hızı Hampene OH-3, DEG, EDG EDTA gibi kelatlar kullanarak yavaşlatılabilir.
4. Karbonat çözeltisiyle uranyum ekstraksiyonu işleminde oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksitin stabilitesine Hampene OH-3, Hampshire DEG kelatları olumlu, hidroksiasetik asit olumsuz etki etmektedir. Kelat konsantrasyonundaki artış hidrojenperoksit bozunma hızındaki yavaşlamayı artırmaktadır. Böylece hidrojen peroksitin yerinde uranyum ekstraksiyonu yönteminde oksitleyici olarak kullanımı esnasında ortaya çıkan kolaylıkla bozunma sakıncası ortadan kaldırılmıştır.
5. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit ilavesi yapılarak karbonat çözeltisiyle gerçekleştirilen uranyum ekstraksiyonu işlemi iki farklı bölgede yürümektedir. Birinci bölge; hidrojen peroksitin stabil kaldığı süre boyunca gözlenen hızlı ekstraksiyon başlangıç bölgesi olup, uranyum çözünürlük me-

kanizması hidrojen peroksitin mevcudiyetinde yürümektedir. Bu bölgedeki uranyum çözünürlüğü $\alpha = A + B \ln \theta$ şeklinde, zamanın logaritmasına bağlı bir modele uygunluk göstermektedir. İkinci bölge; hidrojen peroksitin tamamen su ve oksijene bozunduğu zamandan itibaren başlayan ve ekstraksiyon hızının hidrojen peroksit yerine oksijen tarafından kontrol edildiği bölge olup, çözünürlüğün birinci bölgeye göre daha yavaş bir hızla yürüdüğü bölgedir.

B) 4.Bölümde sunulan teorik modelleme çalışmaları temel alınarak da aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Yeni bir nümerik çözüm yöntemi olan "sınır elemanları yöntemi", yerinde değerlendirme prosesinin modellenmesinde, gözenekli ortamın homojen bir yapıya sahip olması durumunda, besleme ve üretim kuyularının yerlerinin tespiti ve bu kuyular arasında akışkan akımı yollarının belirlenmesinde kullanılabilecek emin ve sağlıklı bir yöntemdir.
2. Gözenekli ortamın heterojen bir yapıya sahip olması yani maden rezervinin bulunduğu bölgenin farklı geçirgenliklere sahip bölgelerden meydana gelmesi durumunda, sınır elemanları yöntemi prosesin modellenmesinde kısmen cevap vermekte, özellikle alt bölgelerin birleştiği köşe noktalarında yetersiz kalmaktadır.

R E F E R A N S L A R

1. Dossey, J.L., Underground Coal Gasification Technology in the USSR, Sandia Laboratories Report, SAND 76-0380, February, (1976).
2. Gregg, D.W., Edgar, T.F., Underground Coal Gasification, AIChE Journal, Vol. 24, No. 5, September, (1978), 753-781.
3. United States Department of Energy, Underground Coal Conversion, DOE/ET-0100, June, (1979).
4. The Interstate Oil Compact Commission, Secondary and Tertiary Oil Recovery Processes, December, (1978).
5. Dougan, P.M., Reynolds, F.S. and Root, P.J., The Potential For In Situ Retorting of Oil Shale In the Piceance Creek Basin of Northwestern Colorado, Quarterly of The Colorado School of Mines, 6 th Oil Shale Symposium, (1969), 57-72.
6. Mc Carthy, H.E., Cha, C.Y., Bartel, W.J. and Burton, R.S., Development of the Modified In Situ Oil-Shale Process, Presented at the Sixty Eight Annual Meeting of AIChE, Los Angeles, California, Nov. 16-20, (1975).
7. Decora, A.W., The Outlook and Status of In Situ Oil Shale Research, Presented at the Sixty Eight Annual Meeting of AIChE, Los Angeles, California, Nov. 16-20, (1975).
8. OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency, Uranium Resources, Production and Demand, Paris, (1979).
9. Robie, E.H., New Method Suggested for Leaching, Eng. and Mining Journal, May (1967), 106-107.
10. Merritt, R.C., The Extractive Metallurgy of Uranium, CSRM Publisher, (1971).
11. Hiskey, J.B., Extractive Metallurgy of Copper and Uranium, US Steel Corporation Research Center Auditorium, Monroeville Pa, April (1978).

12. Recent Advances in Mining and Processing of Low Grade and Submarginal Mineral Deposits, Centre for Natural Resources, Energy and Transport, United Nations, New York, (1976).
13. Jackson, D., Trona Solution Mining, Eng. and Mining Journal, December, (1981), 68-69.
14. Kostick, D.S., The Influence of Solution Mining on The World Soda Ash Market, Society of Mining Engineers of AIME, Preprint 81-368, Presented at the SME-AIME Fall Meeting and Exhibit, Denver, Co. November 18-20, (1981).
15. Giulianelli, J., Carpenter, S., Dowler, W., Feasibility of Solution Mining for Sodium Carbonate at Searles Lake, California, Society of Mining Engineers of AIME, Preprint 81-312, Presented at The SME-AIME Fall Meeting and Exhibit Denver, Co., November 8-20, (1981).
16. McKee, C.R., Fundamentals of In Situ Recovery I, II, Lectures Notes, Univ. of Wyoming, Laramie, (1979-1980).
17. McKee, C.R., Hanson, M.E., and Terhune, R.W., Permeability From Single and Multiple Detonations In Boreholes, In Situ, 1(1), (1977), 37-73.
18. McKee, C.R., Jacobson, R.H., Way, S.C., Hanson, M.E., Chong, K., Design Criteria For In Situ Mining of Hard Rock Ore Deposits, Presented at the 2 nd SME-SPE International Solution Mining Symposium, Denver, Colorado, November 18-21, (1981).
19. Toth, G.W., A Cost Model For Uranium Solution Mining, Presented to Second Conference on Uranium Technology, Mackay School of Mines, Univ. of Nevada, Reno, Nevada, November 13-17, (1978).
20. Hill, A.D., Walsh, M.P., Breland, W.M., Silberberg, I.H., Huminick, M.J., and Schecter, R.S., Restoration of Uranium In Situ Leaching Sites, SPE 7534, Presented at the 53 rd Annual Fall Technical Conference and Exhibition of SPE-AIME, Houston, Texas, October 1-3, (1978).
21. Davis, F.T., Hanson, G.E., Pretreatment of Uranium Ores, Proceedings of the Second United Nations International Conference On the Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in

Geneva, September 1-13,(1958).

22. Beverly, R.G. and Charles, W.D., Pilot Plant Alkaline Leaching of Uranium Ores, Proceedings of the Second United Nations International Conference On The Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in Geneva, September 1-13,(1958).
23. Mouret, P. and Sartorius, R., The Chemical Treatment of Uranium Ores in France, Proceedings of The Second United Nations International Conference On The Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in Geneva, September 1-13,(1958).
24. Alter, I., Foa, E., Hadari, Z., Peri, G., and Trocker, J., Selective Leaching of Uranium From Phosphate Rock by Dilute Mineral Acids, Proceedings of the Second United Nations International Conference On the Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in Geneva, September 1-13,(1958).
25. Galichon, P., Schechter, R.S., Cowley, A., and Breland, M., Chemical Factors In In-Situ Uranium Leach Mining, In Situ, 1(2),(1977), 125-146.
26. Annamalai, V., McGarvey, F.X., Operating Experience In The Recovery of Uranium At The Pawnee and Zamzow Sites, SPE 9507, Presented at The 55 th Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24, (1980).
27. Carlson, R.H., Norris, R.D., and Schellinger, R., The Role of Oxidizing Agent In the Chemistry of In Situ Uranium Leaching, SPE 9483, Presented at the 55 th. Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas September 21-24, (1980).
28. Durler, D., Bishop, A.L., In-Situ Uranium Leach Mining: Considerations For Monitor Well Systems, SPE 9505, Presented at the 55 th. Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24,(1980).
29. Bommer, P.M., Schechter, R.S., Mathematical Modeling of In-Situ Uranium Leaching, SPE 7533, Presented at the 53 rd Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Houston, Texas, October 1-3, (1978).

30. Harloff, G.J., Riese, A.C., Experimental and Theoretical Study of Uranium In Situ Solution Mining With H_2SO_4 , SPE 9484, Presented at the 55 th Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24, (1980).
31. Phillips, P.E., A Comparison of Open Pit and In Situ Leach Economics, Presented at the Conference on Uranium Mining Technology, Reno Nevada, April 28, (1977).
32. Chase, C.K., Winters, H.J., and Bhappu, R.B., Economic Evaluation of In Situ Extraction of Uranium, In Situ, 2(1), (1978), 49-63.
33. Forward, F.A., Halpern, J., and Peters, E., Studies In the Carbonate Leaching of Uranium Ores, Canadian. Min. and Met. Bull., October (1952), 634-647.
34. Schortman, W.E. and DeSesa, M.A., Kinetics of Dissolution of Uranium Dioxide in Carbonate-Bicarbonate Solutions, Proceedings of the Second United Nations International Conference On the Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in Geneva, September 1-13, (1958).
35. Pearson, R.L., and Wadsworth, M.E., A Kinetic Study of the Dissolution of UO_2 in Carbonate Solution, Trans. Met. Soc. AIME, (1958), 294-300.
36. Nicol, M.J., Needes, C.R.S., Finkelstein, N.P., Electrochemical Model For the Leaching of Uranium Dioxide: 2-Alkaline Carbonate Media, Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, A.R. Burkin ed., London, IMM, (1975).
37. Grandstaff, D.E., Kinetic Study of the Dissolution of Uraninite, Economic Geology and The Bull. of the Soc. of Economic Geologists, Vol. 71, Dec., (1976), 1493-1506.
38. Hiskey, J.B., Kinetics of Uranium Dioxide Dissolution in Ammonium Carbonate, US Steel Research Laboratory, Muroeville, Pa, (1978).
39. Winkley, D.C., The Effect of Uranium Leach Conditions On The Effect of Uranium Leach Conditions On The Kinetics of

Hydrogen Peroxide Reactions, Presented at The Uranium Mining Technology Update '78 Conference, Reno, Nevada November 13-17, (1978).

40. Lawes, B.C., Effect of Sodium Silicate On Leaching Uranium Ores With Hydrogen Peroxide, In Situ, 2(2), (1978), 75-92.
41. Huang, W.H., and Pickett, K., Factor Controlling In-Situ Leaching of Uranium From Sandstone and Lignite Deposits In South Texas, Presented at the Uranium Mining Technology UPDATE '78. Conference, Reno, Nevada, November 13-17, (1979).
42. Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L., Hydrogen Peroxide, A.C.S. Monograph 128, Reinhold, (1955).
43. Haber, F., and Weiss, J., The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, Proc. Roy. Soc. London, A147, (1932), 332-351.
44. Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R., Reactions of Ferrous and Ferric Ions With Hydrogen Peroxide, Trans. Faraday Soc., 47, (1951), 462-500.
45. Wyoming Analytical Laboratories, Inc., Reports of Uranium Analysis, Laramie, Wyoming, May, (1981).
46. MINOBRAS, Uranium Guidebook For Wyoming, Library of Congress Catalog Card No. 76-552, Dana Point, Calif., January, (1976).
47. Sharp, W.N., McKeawn, F.A., McKay, E.J., et White, A.M., Geologie et gites d'uranium de la zone des Pumpkin Buttes dans le bassin de la Powder River (Wyoming), Actes de la Conference Internationale sur l'utilisation de l'énergie Atomique à des Fins Pacifiques, Volume VI, Genève, 8-20 Août, (1955).
48. Vandell, T.D., Groundwater Problems At Uranium In Situ Leach Mining Operations In the Powder River Basin, Wyoming, Society of Mining Engineers of AIME, Preprint 81-309, Presented at the SME-AIME Fall Meeting and Exhibit, Denver, Colorado, November 18-20, (1981).

49. Hampshire Organic Chemicals Division, W.R. Grace and Co., Chelates, Hampshire Products, Technical Information, Chicago, Ill., (1978).
50. Johnson, D.A. and Florence, T.M., Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) With 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol, Anal.Chim.Acta, 53,(1971), 73-79.
51. Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L., Hydrogen Peroxide, New York, Reinhold Publishing, (1955).
52. Yan, T., A Method For Removing Ammonium Ions From Subterranean Formation After In Situ Uranium Leaching, SPE 9491, Presented at the 55 th Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24, (1980).
53. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Second Ed., Vol. 6, New York, Interscience Publ., (1969), 17-18.
54. Mott, N.F., The Theory of The Formation of Protective Oxide Films on Metals-III, Trans.Faraday Soc., 43, (1947), 429-434.
55. Schechter, R.S., Bommer, P.M., Optimization of Uranium Leach Mining, SPE 9488, Presented at the 55 th Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24, (1980).
56. Kossack, C.A., Three-Dimensional Simulations of Uranium Leaching and Aquifer Renovation, SPE 9487, Presented at The 55 th Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Dallas, Texas, September 21-24, (1980).
57. Satter, A., Shum, Y.M., Adams, W.T., and Davis, L.A., Chemical Transport In Porous Media, SPE 6847, Presented at The 52 nd Annual Fall Tech. Conference and Exhibition of SPE-AIME, Held in Denver, Colorado, Oct. 9-12, (1977).
58. Muskat, M., The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media, New York, McGraw-Hill Book Co., (1937).
59. Roper, W.A., Merchant, J.E. and Duvall, C.A., Combination of Numerical and Analytical Techniques to Improve Waterflood Model Efficiency, SPE 2031, Presented at the Sym. on Numerical Simulation of Reservoir Performance, Held in

Dallas, Texas, April 22-23, (1968).

60. Crichlow, H.B., Modern Reservoir Engineering-A Simulation Approach, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, Inc., (1977).
61. Way, S.C. and McKee, C.R., In Situ Determination of Three-Dimensional Aquifer Permeabilities, Ground Water, Vol.20, No.5, Sept-Oct., (1982), 594-603.
62. Lohman, S.W., Ground-Water Hydraulics, Geological Survey Professional Paper 708, U.S. Government Printing Office, Washington, (1979).
63. Zienkiewicz, O.C., Kelly, D.W. and Bettess, P., The Coupling of the Finite Element Method and Boundary Solution Procedures, International Journal For Numerical Methods In Engineering, Vol. 11, (1977), 355-375.
64. Brebbia, C.A. and Dominguez, J., Boundary Element Methods For Potential Problems, Appl. Math. Modelling, Vol.1, December, (1977), 372-378.
65. Shaw, R.P., Coupling Boundary Integral Equation Methods To "Other" Numerical Techniques, Proc. First Annual Int. Seminar on Recent Advances in Boundary Element Methods, edited by C.A. Brebbia London, Pentech Press, (1978).
66. Fairweather, G., Rizzo, F.J. and Shippy, D.J., On the Numerical Solution of Two-Dimensional Potential Problems by an Improved Boundary Integral Equation Method, Journal of Computational Physics, 31, (1979), 96-112.
67. Lin, P.L., Liggett, J.A., Boundary Solutions To Two Problems In Porous Media, Journal of the Hydraulics Division, ASCE, HY3, March, (1979), 171-183.
68. Ingham, D.B., Heggs, P.J. and Manzoor, M., The Numerical Solution of Plane Potential Problems by Improved Boundary Integral Equation Methods, Journal of Computational Physics, 42, (1981), 77-98.
69. Brebbia, C.A., The Boundary Element Method For Engineers, Devon, Pentech Press, (1981).

70. Brebbia, C.A. and Walker, S., Introduction To Boundary Element Methods, Proc. First Annual Int. Seminar on Recent Advances in Boundary Element Methods, edited by C.A. Brebbia, London, Pentech Press, (1978).
71. Brebbia, C.A. and Wrobel, L.C., Applications of Boundary Elements In Fluid Flow, Proc. Int. Conference on Finite Elements in Water Resources, edited by Brebbia, C.A., Gray, W.G. and Pinder, G.F., Imperial College, London, (1978).
72. Brebbia, C.A., Fundamentals of Boundary Elements, presented at the Second Int. Seminar on Recent Advances in BEM, held at the Univ. of Southampton, March, (1980).
73. Wrobel, L.C. and Brebbia, L.C., A Formulation of the Boundary Element Method For Axisymmetric Transient Heat Conduction, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 24, No. 5, (1981), 843-850.
74. Brebbia, C.A. and Walker, S., Boundary Element Techniques in Engineering, London, Newnes-Butterworths, (1980).
75. Brebbia, C.A. and Dominguez, J., Boundary Element Methods Versus Finite Elements, Proc. Int. Conference on Applied Numerical Modeling, edited by C.A. Brebbia, London, Pentech Press, (1978).
76. Jaswon, M.A. and Symm, G.T., Integral Equation Methods in Potential Theory and Elastostatics, London, Academic Press, (1977).
77. Wu, Y.S., The Boundary Integral Equation Method Using Various Approximation Techniques For Problems Governed by Laplace's Equation, (MSc. Thesis), Lexington, Kentucky, Univ. of Kentucky, (1976).
78. Stroud, A.H. and Secrest, D., Gaussian Quadrature Formulas, New York, Prentice Hall, (1966).
79. Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J.O., Applied Numerical Methods, New York, John Wiley and Sons, Inc., (1969).
80. Brebbia, C.A., Ferrante, A.J., Computational Methods For the Solution of Engineering Problems, Devon, Pentech Press, (1978).

81. TRACER 2D. Package Program, Computer Center, Univ. of Wyoming, Laramie, Wyoming, May, (1982).
82. Butterfield, R., An Application of the Boundary Element Method To Potential Flow Problems In Generally Inhomogeneous Bodies, Proc. First Annual Int. Seminar on Recent Advances in Boundary Element Methods, edited by C.A. Brebbia, London, Pentech Press, (1978).
83. Sherman, A.H., Yale Sparse Matrix Package User's Guide, UCID-30114, Computer Documentation, Univ. of California, Livermore, California, August 27, (1975).
84. Sherman, A.H., On The Efficient Solution of Sparse Systems of Linear and Nonlinear Equations (Ph.D. Thesis), Urbana, Univ. of Illinois, December, (1975).
85. Einsenstat, S.C., Gursky, M.C., Schultz, M.H. and Sherman, A.H., Yale Sparse Matrix Packages I-II, Research Report No. 112-114, Dept. of Computer Science, Yale University, New Haven, Conn., (1977).
86. Young, D.M. and Kincaid, D.R., The Itpack Package For Large Sparse Linear Systems, Elliptic Problem Solvers, edited by M. Schultz, Academic Press, (1981).
87. Grimes, R.G., Kincaid, D.D., Young, D.M., Itpack 2.0 User's Guide, CNA-150, Center For Numerical Analysis, The University of Texas at Austin, August, (1979).

T E Ş E K K Ü R

Tezin hazırlanmasında bana her türlü imkânı sağlayan, çalışmalarımı titizlikle yöneten ve çalışma süresince kıymetli yardımlarını esirgemeyen Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı, Sayın Hocam,

Prof.Dr.İhsan ÇATALTAŞ'a

ve A.B.D.Wyoming Üniversitesinde bulunduğum süre boyunca gerek deneysel gerekse teorik modelleme çalışmalarım sırasında, yakın ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam

Dr.Chester MCKEE'ye

derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında maddi manevi desteğini esirgemeyen, çalışmalarına her an istek güç vererek en iyi ortamı hazırlayan eşim Füsun OKUTAN'a ve yetişmemin her safhasında emeği geçen anne-babama ve sayın hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca değerli yardımlarını gördüğüm Wyoming Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve Bilgisayar Merkezi personeline, Sayın Dr.Jack MURPHY'ye, Sayın Doç.Dr. Ekrem EKİNCİ'ye ve tezin yazılmasında emeği geçen Sayın Ü.Zekiye ŞERMET'e de teşekkür ederim.

Hasancan OKUTAN

Ö Z G E Ç M İ Ş

1953 yılında Kırşehirde doğdum. İlk öğrenimi Adana Lüt-fiye Kısacık İlkokulunda, orta öğrenimi Adana Atatürk Ortaoku-lunda ve lise öğrenimini Adana Erkek Lisesinde tamamladım. 1970 yılında, İ.T.Ü.Kimya Fakültesinde Kimya Mühendisliği öğ-renimine başladım ve 1974 yılında mühendis olarak mezun oldum. 1974 yılında aynı fakültede lisans üstü öğrenimine başladım ve 1976 yılında yüksek mühendis ünvanını aldım. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, Kimya Mühendisliği Esasları Kürsüsüne asistan olarak atandım. Mayıs 1979 ve Temmuz 1982 tarihleri arasında İ.T.Ü.'den görevli olarak ABD'ye gittim, University of Wyoming de doktora konum ile ilgili araştırmalarda bulundum. İ.T.Ü.'den verilen izninin bitmesi üzerine İ.T.Ü.'deki görevime döndüm ve Kasım 1982 de kısa dönem Askerlik görevimi tamamladım. Halen İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim dalında araştırma gö-revlisi olarak görev yapmaktayım.Evli ve bir çocuk babasıyım.

Y A Y I N L A R :

1. Okutan,H., Hidrokarbonların Kraking Zamanlarının Süratli Bir Şekilde Hesaplanması İçin Nomogram, Kimya Mühendisliği Dergisi, Nisan-Mayıs 1977.
2. Okutan,H., The Effect of Water on the Stability of Under-ground Coal Gasification Processes, Alternative Energy Sources IV, Hydrocarbon Technology Environment, edited by T.Veziroğlu,Volume 6, 1982,167-184,Ann Arbor Science Publis-hers, Ann Arbor,Michigan, USA.
3. Okutan,H.,The Calculation of Channel Diameter of Reverse Dry Combustion for In Situ Coal Gasification,Alternative Energy Sources IV, Hydrocarbon Technology Environment, edi-ted by T.Veziroğlu,Volume 6, 1982,185-200,Ann Arbor Science Publishers,Ann Arbor, Michigan, USA.
4. Tantekin,B.,Okutan,H.,Türkay,Ş., Ekinci,E., Çataltaş,İ., Pirinç Kepeğinin Ekstraksiyonu ve Yağının İncelenmesi, III. Gıda ve Beslenme Sempozyumuna Sunulan Tebliği,İstanbul, 10-14 Ekim 1983.