



Kompleks cevherlerin liç çözeltilerinden yüksek saflıkta toryum oksit üretimi

Production of high purity thorium oxide from complex ores leach liquor

Ayşe ERDEM^{a*}, Haydar GÜNEŞ^a, Çiğdem KARA^a, Hasan AKÇAY^a, Akan GÜLMEZ^a
ve Zümrüt ALKAN^a

^aMaden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, 06530, Ankara, Türkiye

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:
Toryum, Solvent
Ekstraksiyon, Liç
Çözeltisi.

ÖZ

Bu çalışmada nadir toprak elementleri (NTE) içeren liç çözeltilerinden toryumun ayrılması ve saflaştırılması üzerine bir yöntem araştırılmıştır. Toryum yüklenmesinde sorun oluşturan demir, Adogen 464 solventi ile ilk olarak çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Toryum, 1/3 organik/sulu faz oranında, %30 D2EHPA ile yüklenmiş ve Th-D2EHPA stokiyometrik bağ oluşturma oranı 1:2,6 olarak saptanmıştır. Yükleme sonrası, hafif NTE ve ağır NTE sırasıyla 0,25 M H₂SO₄ ve 6 M HCl ile yüklü organikten yıkanmış ve 6 M H₂SO₄ ile toryum sıyrılmıştır. Oksalik asit ile toryum çöktürülmüş, çökelti 1.050 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonrası toryum oksit saflığı ICP-OES analizine göre %99,23 olarak saptanmıştır.

Geliş Tarihi: 17.01.2020

Kabul Tarihi: 25.03.2020

Keywords:

Thorium, Solvent
Extraction, Leach Liquor.

ABSTRACT

This paper investigates a method for separation and purification of thorium from leach liquors containing rare-earth elements (REE). Iron, which causes problems in the stage of thorium extracting, was first removed by using Adogen 464 solvent. Thorium was extracted with 30% D2EHPA-in kerosene with 1/3 organic/aqueous ratio and stoichiometry of the thorium-D2EHPA complex was calculated as 1:2.6 from slope analysis. After the extraction, LREE and HREE were scrubbed from the extracted organic with 0.25 M H₂SO₄ and 6 M HCl, respectively. Thorium oxalate was precipitated by oxalic acid and calcined at 1,050 °C. It was, after calcination, determined that purity of thorium oxide is 99.23%, based on the ICP-OES analysis.

1. Giriş

Toryum doğada mineral yapıları içinde bulunabilen fakat nükleer reaktörlerde doğrudan kullanılamayan radyoaktif elementlerden biridir. Birkaç kademeli nötron yakalama reaksiyonları ile toryum bölünebilir olan U²³³ izotopuna dönüştürülebilir (Kaya ve Bozkurt, 2003). 3.300 °C gibi yüksek bir ergime sıcaklığına sahip olan toryum oksit yakıt dışı alanlarda

da kullanılmaktadır. Uzay ve havacılık sanayi, aydınlatma, seramik üretimi, yüksek kalite lensler, petrol distilasyonu, sülfürik asit ve nitrik asit üretimi kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. Buna ek olarak Th-Mg alaşımları hafiflik, yüksek sıcaklık dayanımı ve sürünme dirençleri sayesinde hava taşıtlarında kullanılmaktadır (Yıldız, 2017). Kayda değer oranda toryum içeren kırtan fazla mineral keşfedilmiştir fakat bunlardan yalnızca üçü toryum

Atf bilgisi: Erdem, A., Güneş, H., Kara, Ç., Akçay, H., Gülmez, A., Alkan, Z. 2021. Production of high purity thorium oxide from complex ores leach liquor. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 164, 1-10.
<https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.709316>

*Başvurulacak yazar: Ayşe ERDEM, ayse.erdem@mta.gov.tr

üretiminde kullanılabilir; torianit (ThO_2), torit (ThSiO_4) ve monazit [(Ce, La, Nd, Th, Y) PO_4] (Du vd., 1993; Zhang vd., 2012; Demol vd., 2018). Th içeren minerallerden en yaygın ve ticari olarak en çok kullanılanı, işletilebilir oranda NTE içeren monazittir. Monazite ek olarak, bastnazit ve ksenotim de toryum içeren yaygın NTE mineralleridir (Ditz vd., 1990; Nasab vd., 2011).

Bu çalışmada kompleks cevhere yapılan mineral serbestleşme analizi sonucunda Th-parisit, toryum taşıyan ana mineral olarak saptanmıştır. Çalışmalar Th-parisit'in cevherdeki Th ve NTE içeren ana mineral olduğunu göstermiştir. Toryum elementinin %99'u Th-parisit mineralinde bulunmaktadır.

Solvent ekstraksiyonu 1940'lı yıllarda uranyum üretiminde kullanılması ile birlikte zenginleştirme çalışmaları için önemli bir yöntem haline gelmiştir. Günümüzde bu yöntem sayesinde düşük tenörlü cevherler, hurdalar, atıklar ve seyreltik sulu çözeltilerden çeşitli metallerin üretilmesinde kullanılacak kadar bilgi birikimi sağlanmıştır. NTE, Zr-Hf, Nb-Ta gibi kimyasal açıdan yakınlık gösteren değerli metallerin birbirlerinden ayrılmasını eski yöntemlere nazaran kolaylaştırmıştır (Cox, 2004). Solvent ekstraksiyon yöntemi, istenen elementlerin organik faza yüklenmesi, birlikte yüklenen elementlerin organik fazdan yıkanması ve istenen elementlerin organik fazdan sıyırılması olarak üç aşamada gerçekleşmektedir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

Geçtiğimiz yıllarda katyonik solventler NTE, Th ve U üretimi için daha çok kullanılmaya başlanmış fakat katyonik solventlerdeki temel problem, yüklü organikten istenen metalin sıyırılması olmuştur. D2EHPA ile yapılan yükleme sonrasında karşılaşılan sıyırma problemi, Cyanex 572 ile aşılmıştır. Th ve NTE'nin Cyanex 572 ile radyoaktif atıklardan ayrıştırılması Wang ve diğerleri tarafından çalışılmıştır. Bu işlemlerde Fe esas safsızlık olarak Th ile birlikte yüklendiğinden, yüksek saflıkta Th üretimine engel olmaktadır. Fe içermeyen besleme çözeltilinde ise Th saflığı %99 seviyesine kadar çıkmaktadır (Wang vd., 2017). Fe giderilmesi için Mishra vd. (2011) klorürlü ortamdan Fe (III) yüklemesi için bir dördüncül amin olan trikaprilil metil amonyum klorür (Aliquat 336) kullanmıştır. Yapılan çalışmada HCl ve Aliquat 336 verimleri arttıkça yükleme verimlerinin arttığı saptanmıştır. Elde edilen veriler

sonucu Aliquat 336, çözelti içerisinde yalnızca demiri organik faza yükleyerek ayırma işlemini mümkün kılmaktadır (Mishra vd., 2011). Bu konuyla ilgili Saji ve Reddy, atıklardan elde edilen klorürlü çözeltilerden demir yüklemek için sinerjik solvent ekstraksiyonu yöntemini araştırmıştır. Yüksek saflıkta demir klorür üretmek için farklı oranlarda TBP ve metil izobütil keton (MIBK) kullanarak en yüksek sinerjik etkiyi %70 TBP + %30 MIBK oranında elde edebilmişlerdir (Saji ve Reddy, 2001). Sahu ve Das ise, 100 g/L üzerinde demir içeren çözeltilerin sinerjik solvent ekstraksiyonunu araştırmışlardır. D2EHPA, TBP solventlerinin benzen içerisindeki sinerjik etkisini inceleyerek en yüksek sinerji katsayısını %40 TBP+%20 D2EHPA ile elde etmişlerdir. Bu çalışmadaki bilgiler baz alınarak sıyırma aşamasında TBP katkısının, sıyırmayı kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır (Sahu ve Das, 1997).

Th ve U'un 2-etilhekzil fosforikasit mono 2-etilhekzil ester (PC-88A) ile NTE'den ayrılması Dinkar ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Yükleme çalışmalarında, Th tamamıyla organik faza alınabilmiştir. Sıyırma için farklı kimyasallar kullanılmış ve karbonatlar en iyi sıyırma kimyasalları olarak belirlenmiştir (Dinkar vd., 2012). Malezya monazitinden Th ekstrakte edilmesi ve saflaştırılması ise Bahri ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Kimyasal işlemler ve solvent ekstraksiyonu yardımıyla saflaştırma yapılmıştır. ThO_2 , nitrik asitli ortamdan %98,85 saflıkta üretilmiştir (Bahri vd., 2018; Salehuddin vd., 2019). Monazitten Th üretimi, Ali ve arkadaşları tarafından nitrik asitli ortamdan Aliquat 336 ile 8 kademeli yükleme ile gerçekleştirilmiştir. Sıyırma deneyleri HCl ile 5 kademede gerçekleştirilmiş ve liç çözeltilerinden Th kazanım verimi %97 olarak hesaplanmıştır (Ali vd., 2007). Toryum ve NTE ayırması, ayrıca Li ve arkadaşları tarafından sülfürik asitli ortamda çalışılmış ve birincil amin (N1923) kullanılarak toryum yüklemesinin en iyi yanıtı verdiği sonucuna varılmıştır. Ortamdan NTE yüklemesinden önce, Fe gidermek için MgO kullanılmış ve D2EHPA ile NTE yüklenerek HCl ile sıyırılmıştır (Li vd., 2004).

Sıyırma işlemi sonrası yüksek verimde toryum çöktürülmesi oksalik asit yardımıyla yapılabilir. Toryumun selektif olarak çöktürülebilmesi için liç çözeltisi ve oksalik asidin farklı hacim oranları Güneş ve arkadaşları tarafından denenmiştir. En düşük düzeyde NTE içeriği ile Th çöktürülmesi hacimce %12 1 M oksalik asit miktarında gerçekleşmiştir

(Güneş vd., 2019). Toryum oksalatın, toryum okside dönüştürülmesi için gerekli olan ısı bozunmasının kinetiği ve bozunma sıcaklıkları Aybers tarafından araştırılmıştır. Bu noktada toryum oksalatın toryum okside dönüşme sıcaklığı 410 °C olarak belirlenmiştir (Aybers, 1998). Kalsinasyon sıcaklığı ve sıcaklığın kristal boyutuna etkisi D'Eye ve Sellman tarafından araştırılmıştır. 400 °C'den düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş toryum oksidin daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmeye göre daha higroskopik olduğu saptanmıştır (D'Eye ve Sellman, 1955).

Bu çalışmada literatürde ilk defa Th-parisit cevheri kullanılarak yüksek saflıkta ThO₂ üretimi sağlanmıştır. Th yüklemesinde ve saflığında sorun çıkaracak element olan demirin çözeltiden uzaklaştırılabilmesi için Adogen 464 kullanılarak solvent ekstraksiyonu yapılmıştır. İçinde Fe bulunmayan çözeltiden D2EHPA ile Th yüklemesi %94 verimle gerçekleştirilmiştir. Organik faza Th ile birlikte yüklenen NTE, önce seyreltik sülfürik asit ile daha sonra derişik hidroklorik asit ile yıkanmıştır. ThO₂ elde edilmesi aşamasında ise oksalik asit çöktürmesi ve kalsinasyon metotları kullanılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Liç Çözeltisi ve Kimyasallar

Solvent ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözeltinin elde edilmesi için gerekli olan cevher, MTA tarafından konsantre edilmiş ve özütlenmiştir. Klorürlü liç çözeltisinin kimyasal kompozisyonu çizelge 1'de

Çizelge 1- Liç çözeltisinin kimyasal kompozisyonu.

Element	Derişim (mg/L)
Th	507,2
U	40,6
Hafif NTE	29.150
Ağır NTE	265
Fe _(toplam)	5.490
Al	3.000
Ca	4.300
Cu	12
Mg	425
Mn	1.570
Pb	112
Si	700
Ti	32
V	150
Zn	210

sunulmuştur. Çizelge 1'de bahsedilen hafif NTE sınıfı La, Ce, Pr, Nd, Sm ve Eu elementlerinden, ağır NTE sınıfı ise Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ve Y elementlerinden oluşmaktadır. Di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA), metiltrialkil C8-C10 amonyum klorür (Adogen 464), desil alkol (1-Decanol) ve tribütil fosfat (TBP), Merck markalıdır. Bis 2,4,4-trimetilpenil fosfinik asit (Cyanex 272), Cyanex 572 ve trioktil fosfin oksit de (TOPO), Cytec Inc. markalıdır. Kerosen yerel kaynaklardan edinilmiştir. Bütün solventler herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Kullanılan bütün asitler Merck markalıdır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve MTA tarafından temin edilmiştir.

2.2. Ekipman

Çözelti içerisindeki metal derişimleri Agilent 725 Series Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometer (ICP – OES) cihazı ile belirlenmiştir. Elektron mikroskopu resimleri ve EDS analizleri FEI Quanta 400 Scanning Electron Microscope (SEM-EDS) cihazı ile sağlanmıştır.

2.3. Yöntem

Liç çözeltisinden doğrudan toryum yüklenmesi için, farklı derişimlerde Cyanex 272, Cyanex 572 ve D2EHPA solventleri denenmiştir. Üç solventle de Fe, Th, NTE, Cu, Ti, U ve V dışındaki elementler yükleme davranışı göstermemiştir. En yüksek toryum yükleme veriminin gözlemlendiği D2EHPA solventi ile demir ve toryum arasındaki ayırma faktörü düşüktür ayrıca diğer elementlerin kayda değer bir yükleme davranışı sergilemediği gözlenmiştir. Bu nedenle, toryum yüklemesinden önce Adogen 464 ve TBP kullanılarak Fe giderme çalışmaları yapılmıştır. En uygun Adogen 464 derişiminin belirlenmesi için, Fe, Th, NTE ve safsızlıkların birbirlerinden ayrılması esas alınmıştır.

Ön deneylerden edinilen bilgiler doğrultusunda, demir giderilmiş çözeltiden D2EHPA ile toryum yüklemesi optimize edilmiştir. Toryum yüklemesi sırasında ayrıca NTE, Ti, Cu, V ve U elementlerinin safsızlık olarak yüklendiği saptanmıştır. Bu aşamadaki optimizasyon için ise yüksek toryum yükleme verimi ve düşük safsızlık yükleme verimi esas alınmıştır. Deneyler fazların tamamen karışacağı karıştırma hızında yapılmıştır. Bütün deneylerde kimyasal dengenin sağlanacağı şekilde 15 dakikalık

bir karıştırma süresi belirlenmiştir. Fe içermeyen liç çözeltilisinin pH değeri -0,58 olarak ölçülmüştür ve herhangi bir pH değiştirme işlemi uygulanmamıştır. Organik/sulu faz oranı aksi belirtilmediği sürece 1/1 olarak kullanılmıştır.

D2EHPA derişimi kerosen içerisinde hacimce %10 (0,3 M) ile %50 (1,5 M) arasında değiştirilmiştir. %50 üzerindeki D2EHPA derişimleri jel oluşumu ve istenmeyen birlikte yüklemeler sebebiyle uygun değildir. %30 D2EHPA derişiminde organik/sulu faz oranı 1/3 ile 3/1 arasında değiştirilmiştir. Tek kademeli yükleme, %94'lük bir verim elde edildiği için bu oran yeterli görülmüştür.

Toryum ile birlikte yüklenen NTE ve diğer safsızlıkların son ürüne olan etkisinin azaltılması için yıkama işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemde kullanılacak asitlerin ve derişimlerin belirlenebilmesi için HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ile değişen derişimlerde yıkama işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak hafif NTE ve ağır NTE için iki ayrı asit kullanılmıştır. Toryum sıyırılması için ise yalnızca yüksek derişimde sülfürik asidin etkili olduğu gözlenmiştir. Organik fazdan yapılan sıyırma sonrası, oksalik asit ile çöktürme yapılmıştır. Katı ürün etüvde 105 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve fırında 1.050 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. ThO₂ saflığı, safsızlıkların çözünmesi yöntemi ile ICP-OES cihazında belirlenmiştir.

2.4. Veri İşlemesi

Deneysel verilerin değerlendirilmesi için yükleme verimleri baz alınmış olup her adım için en uygun parametreler, eşitlik 1'de sunulan kütle dengesi ile hesaplanan yükleme verimi değerlerine (%E) göre belirlenmiştir.

$$\%E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C₀ ve C_e başlangıç ve denge derişimlerini temsil etmektedir. Dağılım oranları ve ayırma faktörleri ise eşitlik 2 ve 3'te sunulmaktadır.

$$D_A = \frac{(C_0 - C_e)V_a}{C_e V_o} \quad (2)$$

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (3)$$

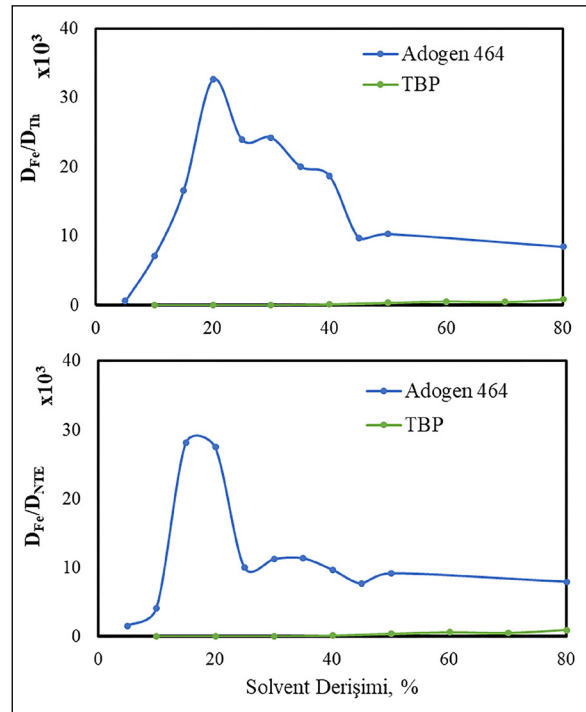
Eşitlik 2'de sulu ve organik faz hacimleri, sırasıyla V_a ve V_o ile temsil edilmektedir. D_A, A elementinin dağılım oranını temsil etmektedir. Dağılım oranı

solvent ekstraksiyonu süreçleri için ana ölçüm parametresidir ve kütle dengesi ile belirlenir. A ve B farklı elementlerdir ve β_{A/B} A'nın B'den ayrılma faktörünü belirtir.

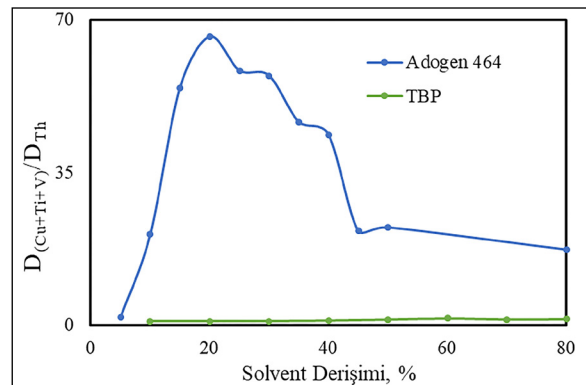
3. Deneysel Sonuçlar

3.1. Demirin Giderilmesi

Demirin uzaklaştırılmasında, TBP ve Adogen 464 solventleri denenmiş olup, derişimin demir ve diğer safsızlıkların toryumdan ayrılmasına olan etkisi incelenmiştir. Derişimin ayırma faktörleri üzerine olan etkisi şekil 1 ve 2'de sunulmaktadır.

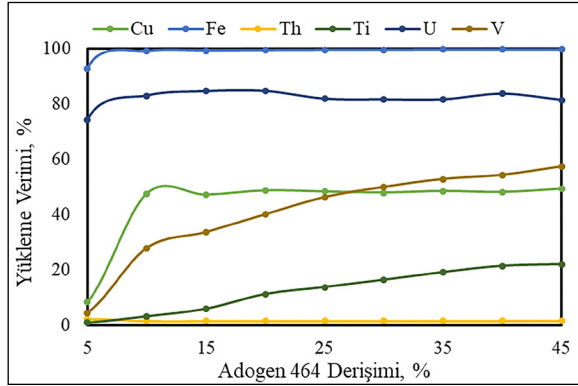


Şekil 1- Adogen 464 ve TBP derişimine göre Fe/NTE ve Fe/Th ayırma faktörleri.



Şekil 2- Adogen 464 ve TBP derişimine göre Cu+Ti+V/Th ayırma faktörleri.

Şekil 1 ve 2'ye göre, Fe/Th ve safsızlık/Th için en yüksek ayırma faktörleri kerosen içerisinde %20 Adogen ile elde edilmiştir. %20 Adogen 464 derişimi (Cu+Ti+V)-Th arasındaki ayırma faktörlerinin en yüksek seviyede olmasından dolayı ileri çalışmalar için tercih edilmiştir. Şekil 3'te ise Adogen ile Fe, U ve safsızlıkların yükleme verimleri grafikleştirilerek solvent derişiminin yükleme verimine olan etkisi incelenmiştir.



Şekil 3- Değişen Adogen 464 derişiminin yükleme verimine etkisi.

Toryum üretim aşamasında safsızlık yaratacak diğer elementler olan Cu, Fe, Ti, U ve V yükleme verimleri de şekil 3'te gösterilmiştir. Ayrıca NTE yükleme oranları bütün derişimlerde %1'in altında kalmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kerosen içerisinde çözündürülmüş %20 Adogen 464 solventi ile çözelti içerisindeki tüm demirin alınabildiği saptanmıştır. İşlem sonucu elde edilen sulu faz toryum yüklemesi için sonraki aşamalarda kullanılmıştır.

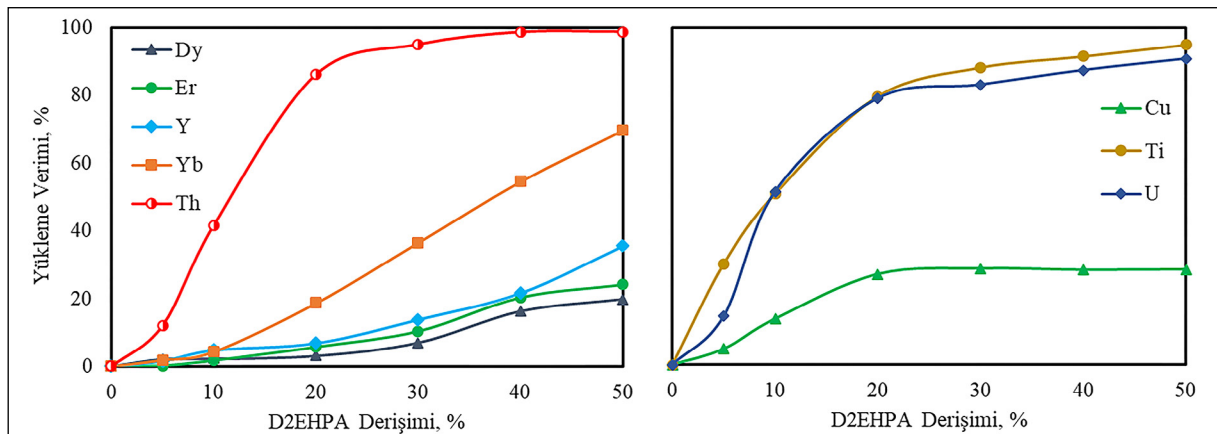
3.2. Toryumun Yüklenmesi

Toryumun sulu fazdan organik faza alınabilmesi için D2EHPA kullanılmış ve kerosen içerisindeki solvent derişimine oranla yükleme verimleri şekil 4'te sunulmuştur. Dy, Er, Y ve Yb dışındaki ağır NTE, düşük derişim ve düşük yüklenme verimleri sebebiyle şekillerde gösterilmemiştir. Safsızlıklardan ise yüksek yükleme verimine sahip olan ve ileri aşamalarda son üründe safsızlık oluşturabilecek Cu, Ti ve U yükleme verimleri gösterilmiştir.

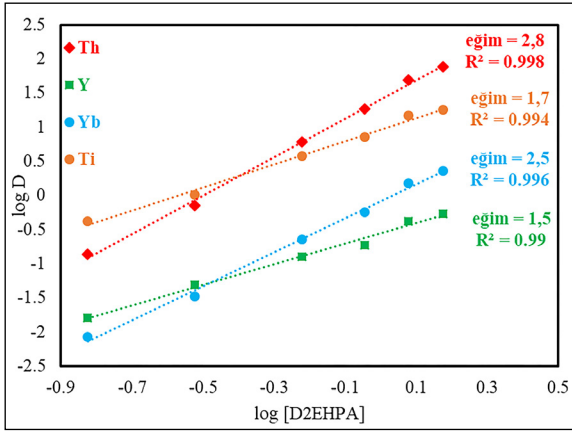
Şekil 4 incelendiğinde, Th, Ti ve U benzer yükleme davranışları sergilemekte ve düşük derişimlerde bile yüksek bir yükleme verimi göstermektedir. Toryum yükleme verimi, %30 D2EHPA kullanım oranında %95 olarak saptanmıştır. Bununla birlikte ağır NTE, %20 D2EHPA derişiminin altında yüklenmemiştir. Genel olarak, Cu dışındaki elementlerin yükleme veriminin, D2EHPA derişimiyle birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Dağılım oranları ise yalnızca Th, Ti, Y ve Yb için hesaplanmıştır. Eşitlik 2'ye göre hesaplanan dağılım oranları şekil 5'te grafikleştirilmiştir.

Th, Y ve Yb dağılım oranları D2EHPA derişimi ile logaritmik olarak artmaktadır. Bu logaritmik ilişki, Th-D2EHPA arasında gerçekleşen birinci dereceden tepkimeyi göstermektedir. Eğim analizine göre Th-D2EHPA stokiyometrik bağ oluşturma oranı 1:2,8 olarak saptanmıştır. Stokiyometrik bağ oluşturma oranı Ti, Y ve Yb için ise sırasıyla 1:1,7, 1:1,5 ve 1:2,5 olarak hesaplanmıştır.

Eşitlik 2 ile elde edilen dağılım katsayılarının birbirlerine oranı olan ayırma faktörleri eşitlik 3 uyarınca hesaplanmış ve sonuç olarak, değişen



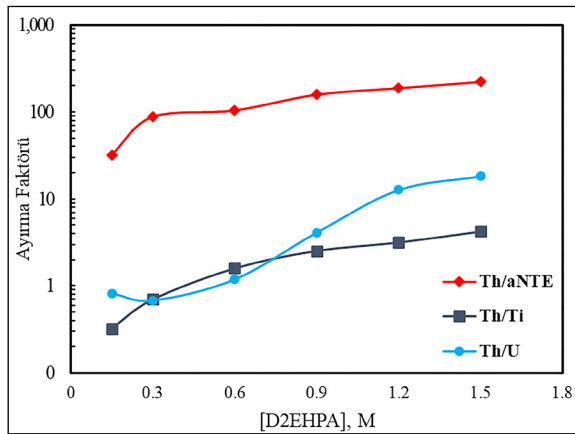
Şekil 4- Solvent derişiminin Th ve ağır NTE ve safsızlıkların yükleme verimlerine olan etkisi.



Şekil 5- D2EHPA derişimi logaritmasına göre dağılım oranlarının logaritması.

D2EHPA oranına göre ayırma faktörleri şekil 6'da sunulmuştur.

Ayırma faktörleri göz önünde bulundurulduğunda, en uygun parametre olarak 0,9 M (%30) D2EHPA



Şekil 6- Th/Ti, Th/U ve Th/ağır NTE arasındaki ayırma faktörleri.

derişimi belirlenmiştir. U için bakıldığında ise ayırma faktörü ilk başta sabit kalmış fakat sonrasında pozitif yönde bir değişim göstermemiştir. Sonuçlara göre, en uygun organik/sulu faz oranının belirlenmesi için %30 D2EHPA derişimi kullanılmıştır. Hacimce 1/3 ve 3/1 arasında değişen oranlarda yapılan deneylerin sonuçları çizelge 2'de sunulmuştur.

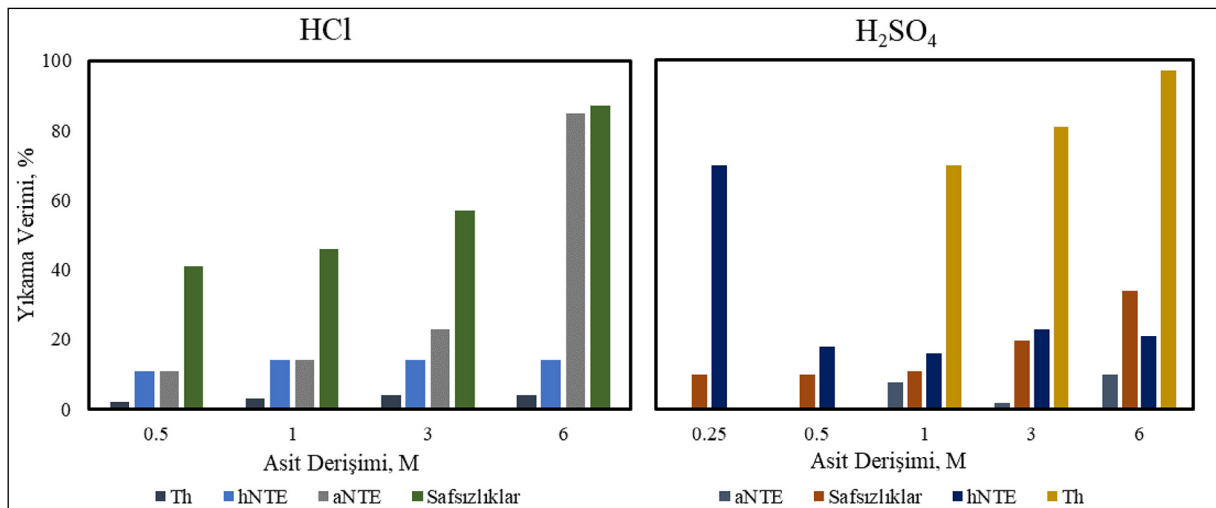
Yükleme verimleri organik faz hacmi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Toryum, ağır NTE'ler ve safsızlıkların yükleme verimleri dikkate alınarak, 1/3 faz oranı en uygun oran olarak belirlenmiştir. Ayrıca, organik faz hacmi azaldıkça, safsızlık yaratacak elementlerin daha az yüklendiği gözlemlenmiştir.

3.3. Safsızlıkların Yıkınması

Organik faza yüklenmiş toryumun daha saf olarak elde edilebilmesi için birlikte yüklenen safsızlıkların giderilmesi aşamasında yıkama işlemi uygulanmıştır. Farklı asitler ve derişimler kullanılarak organik fazdan safsızlıkların yıkınması incelenerek ilgili yıkama verimleri şekil 7'de sunulmuştur.

Çizelge 2- Değişen O/S oranlarındaki yükleme verimleri.

O/S	Th, %	aNTE, %	Ti, %	U, %	Cu, %
1/3	94	7	81	76	29
1/2	95	11	87	87	29
1	95	11	88	89	30
2	98	23	98	94	30
3	99	29	99	97	31



Şekil 7- Farklı derişimlerdeki asitlerin yıkama verimleri.

Elde edilen sonuçlara göre, hafif NTE'nin yüksek verimde yıkanabilmesi için 0,25 M H₂SO₄ kullanılmıştır. 1/1 O/S oranında yapılan yıkama deneylerinde HNTE yıkama verimi %80'de kaldığı için yıkama çözeltisi derişimi artırılmış ve 1 kısım organik faz 2 kısım asit ile yıkanmış ve yıkama verimi %95 seviyesine çıkarılmıştır. Yüksek verimde ağır NTE yıkaması ise 6 M HCl ile mümkün olmaktadır. Yan ürün olarak üretilecek ağır NTE saflığını yükseltmek için ilk olarak, organik faz hafif NTE'den temizlenene kadar 0,25 M H₂SO₄ ile yıkanmıştır. Daha sonra yıkama işlemi, organik faz ağır NTE'den tamamen temizlenene kadar sürdürülmüş ve elde edilen çözeltilerin derişimleri ve verimleri çizelge 3'te belirtilmiştir.

Yıkanan ağır NTE içerisinde safsızlık oluşturan tüm elementler 0,2 M TOPO ile yüklenerek giderilmiş ve ağır NTE kalan sulu fazdan çöktürülerek kazanılmıştır.

3.4. Toryum Sıyırılması

Ön deneyler ve literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda organik fazdan toryum

Çizelge 3- Yıkama çözeltilerinin kimyasal kompozisyonları ve yıkama verimleri.

Asit ve Derişim		Th	hNTE	aNTE	Safsızlık*
0,25 M H ₂ SO ₄	Derişim, ppm	0	271,5	0,1	3,6
	Verim, %	0	95,1	0,3	10,1
6 M HCl	Derişim, ppm	5,2	5,2	40,0	2,7
	Verim, %	0,3	1,9	77,8	9,2

*Cu, Ti, U, V

Çizelge 4- Sıyırma deneyleri sonucu elde edilen kimyasal kompozisyonlar ve sıyırma verimleri.

Asit Derişimi		Th	U	h.NTE	a.NTE	Safsızlık*
6 M H ₂ SO ₄	Derişim, ppm	1.270,4	15,4	0,1	11,2	5,6
	Verim, %	90,4	63	0,05	21,9	48,7

*Cu, Ti, V

sıyırılmasının, yalnızca derişik H₂SO₄ ile mümkün olduğu saptanmıştır. Kullanılan asit çözeltisinin 9 M ve üzeri derişimlere çıkarılması ile organik fazın parçalanarak sulu fazdaki fosfor derişimini artırdığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle toryum sıyırması aşaması için 6 M H₂SO₄ kullanılmış, elde edilen derişimler ve hesaplanan verimler çizelge 4'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 6 M H₂SO₄ kullanılarak yapılan sıyırma deneyi sonucunda toryum sıyırma verimi %90,4 olarak bulunmuştur.

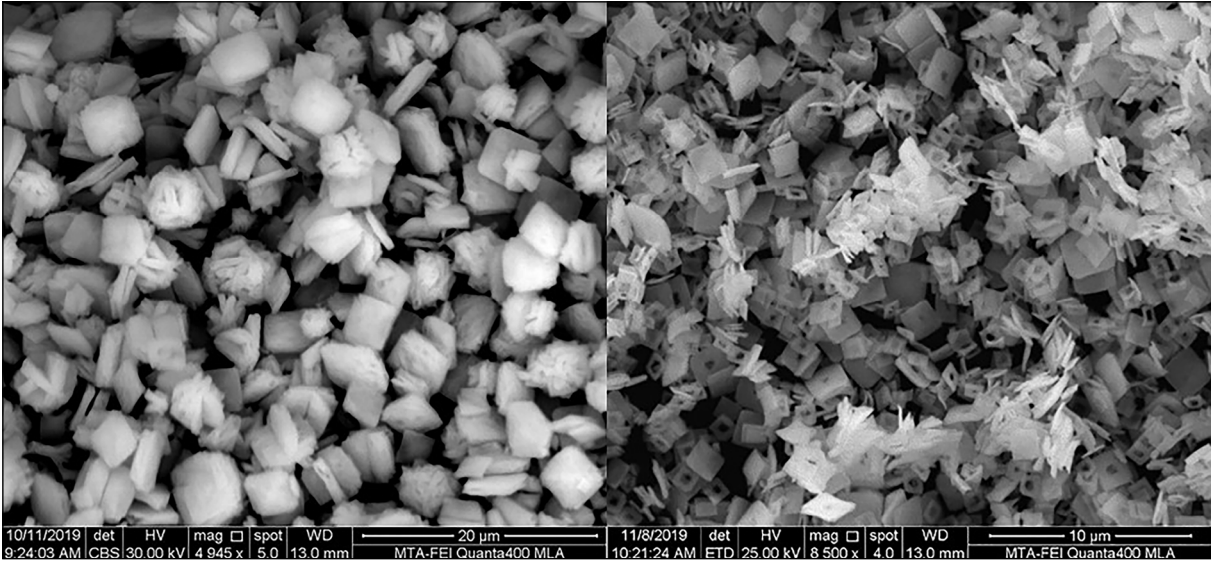
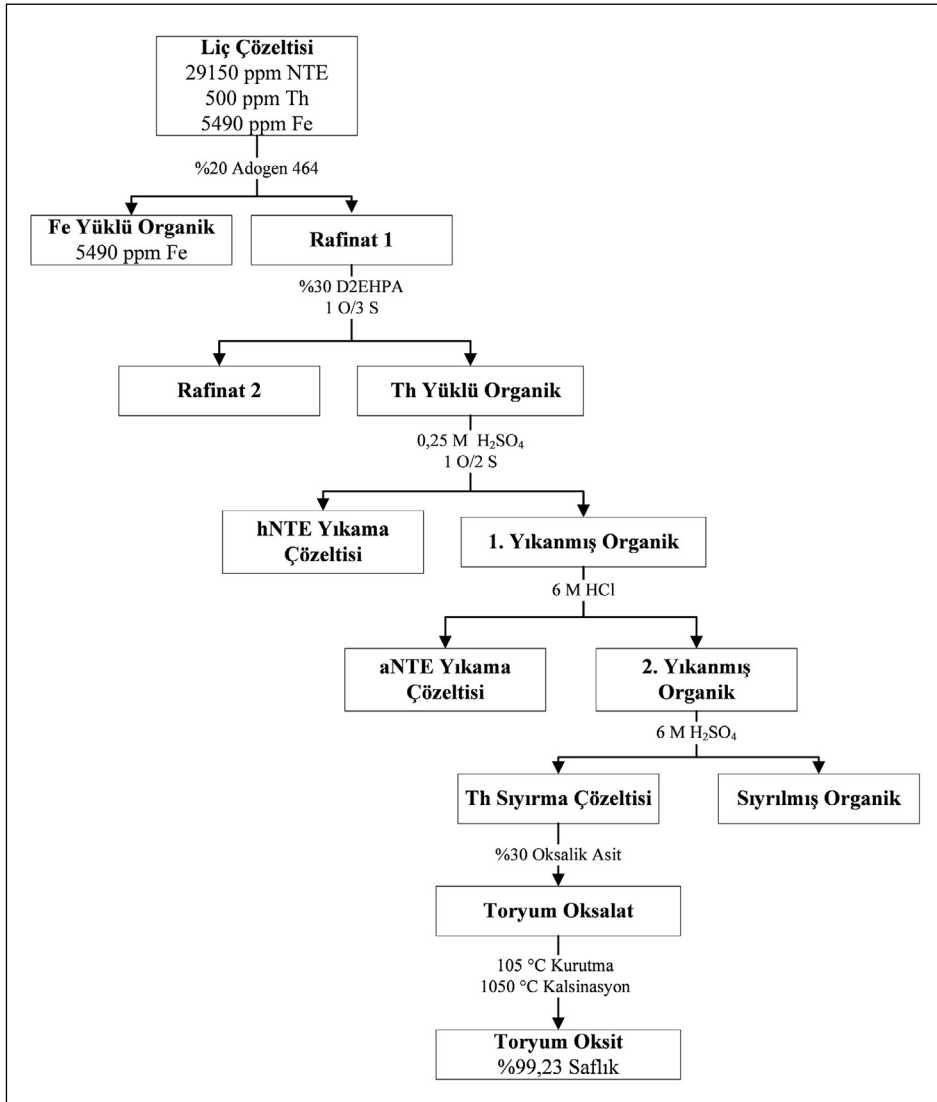
3.5. Çöktürme ve Karakterizasyon

Çözeltiden sıyırılan toryum, hacimce %30, 0,5 N oksalik asit kullanılarak çöktürülmüş ve çökelti 105 °C'de kurutularak toryum oksalat dihidrat [Th(C₂O₄)₂.2H₂O] elde edilmiştir. Kurutulmuş katı ürün 1.050 °C sıcaklıkta kalsine edilerek toryum oksit (ThO₂) elde edilmiştir. Son ürünün karakterizasyonu ICP-OES ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar çizelge 5'te sunulmuştur. Toryum oksalat ve toryum oksidin SEM fotoğrafları şekil 8'de sunulmuştur.

Yöntemin önerilen akış şeması şekil 9'da sunulmuştur.

Çizelge5- ICP-OES sonuçları.

ICP – OES	
Oksit	Yüzde
Al ₂ O ₃	0,208
CeO ₂	0,061
CuO	0,200
SiO ₂	0,004
ThO ₂	99,234
TiO ₂	0,016
U ₃ O ₈	0,180
Yb ₂ O ₃	0,091

Şekil 8- $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sol) ve ThO_2 (sağ).

Şekil 9- Çalışmanın akım şeması.

4. Tartışmalar

Literatür araştırmaları ve yapılan ön deneylerde görüldüğü üzere, demir içeren klorürlü çözeltilerden seçici bir toryum solvent ekstraksiyonu mümkün olmamaktadır. Demir giderilmesi için denenen solventlerin yükleme üzerindeki etkileri incelendiğinde, Adogen 464 ile demir yüklemenin daha düşük solvent derişimlerinde TBP'ye göre daha etkili olduğı saptanmıştır. Ayrıca Fe-Th, Fe-NTE ve (Cu+Ti+V)-Th arasındaki ayırma faktörleri incelendiğinde, Adogen 464 son üründe safsızlık olarak bulunabilecek Cu, Ti, V ve U yüklemesi açısından TBP solventine karşı üstündür. Sonuç olarak, %20 Adogen 464 derişimi (Cu+Ti+V)-Th arasındaki ayırma faktörlerinin en yüksek seviyede olmasından dolayı tercih edilmiştir. Dördüncül aminlerden olan Adogen 464, diğere amin bileşiklerinde de gözlenen üçüncü faz oluşumu problemi sebebiyle uygulamada zorluklara sebep olmaktadır. Bu nedenle, deneyler %5 dekanol katkısı ile gerçekleştirilmiş ve üçüncü faz oluşumunun önüne geçilmiştir.

Demir giderilmiş çözeltilerden toryum yüklemesi için değışen D2EHPA oranları ile yapılan deneylerde ağır NTE ve diğere safsızlıkların yüklenmesi göz önünde bulundurularak %30 D2EHPA derişimi en uygun derişim olarak belirlenmiştir. Organik/sulu faz oranları %30 D2EHPA ile denemiş ve %94 toryum yükleme verimi elde edilen 1/3 O/S oranı en uygun oran olarak belirlenmiştir. Düşük hacimli organik faz kullanımı, organik faz içerisine alınan toryumun derişmesini sağlamıştır. Daha derişik bir organik faz, sıyırma aşamasında kullanılan asit miktarını ve çöktürme için kullanılacak kimyasal miktarını azaltması sayesinde tercih edilmiştir.

Doğrudan toryum sıyırması, safsızlıkların da toryumla birlikte sulu faza geçmesine neden olacağı için tercih edilmemiştir. Ayrıca, proseste yan ürün olarak ortaya çıkan ağır ve hafif NTE'ler için yıkama deneyleri yapılmıştır. D2EHPA ile daha kararlı kompleks oluşturan ağır NTE'nin sıyırılması için yüksek asitlik gerektiğinden hafif NTE yıkanması için düşük derişimli H₂SO₄ kullanılmış ve mümkün olduğunca az ağır NTE kaybı sağlanmıştır. Daha sonra 6 M HCl ile ağır NTE yüksek verimde ve düşük toryum içeriğıyle organikten sıyırılabilmiştir. Sıyrılan ağır NTE'nin içerdiği safsızlıklar TOPO ile yüklenmiş ağır NTE'ler geri kazanılmıştır.

Çöktürme sonucu elde edilen toryum oksalat bileşigi ilk olarak 105 °C'de kurutulmuş ve Th(C₂O₄)₂·2H₂O elde edilmiştir. Kurutulmuş katı ürün 1.050 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve kütle kaybı %41,7 olarak hesaplanmıştır. Bu oran toryum oksalattan (444,107 g/mol) toryum okside (264,037 g/mol) geçiş aşamasındaki teorik kütle kaybı ile tutarlıdır. Son ürün, dörtlü çözme uygulanarak ICP-OES analizine tabii tutulmuş ve içerdiği safsızlıkların tam değıerleri ölçülmüştür.

5. Sonuçlar

Kompleks cevherlerin liç çözeltilerinden yüksek saflıkta toryum oksit üretilmesi için bir süreç tasarlanmıştır. Demir yüklemesi için denenen solventlerden en uygunu, yüksek ayırma faktörlerine sahip olan Adogen 464 olarak belirlenmiştir. En uygun oran olarak %20 Adogen 464 seçilmiştir. Fe yanında, Cu, Ti, V ve U gibi ileri aşamalarda sorun çıkarabilecek safsızlıklar da belirli oranlarda giderilmiştir.

Yükleme aşaması için en uygun parametreler 0,9 M (%30) D2EHPA ve 1/3 organik/sulu faz oranı olarak belirlenmiştir. Th-ağır NTE arasındaki ayırma faktörü bu parametreler için 200 civarındadır. Th-D2EHPA kompleksinin stokiyometrisi eğim hesabı ile 1:2,8 olarak bulunmuştur. Bir miktar ağır NTE, Cu, Ti, V ve U, toryum ile birlikte yüklenmiştir.

İlk yıkama aşamasında, 0,25 M H₂SO₄ ile kullanılarak hafif NTE yıkanmıştır. İkinci aşamada ise 6 M HCl ile ağır NTE yıkanmıştır. Yıkanmış organik fazdan 6 M H₂SO₄ ile toryum sıyırılmış ve daha sonra oksalik asit ile toryum çöktürülmüştür. Kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden sonra toryum oksit ICP-OES ve SEM-EDS ile karakterize edilmiştir. ThO₂ saflığı ICP-OES cihazı ile ölçülerek %99,23 olarak saptanmıştır.

Bu yöntem, nadir toprak elementi içeren cevherleşmelerden yüksek saflıkta ThO₂ üretimi için kullanılabilir ve liç likörü ile yapılacak ileri çalışmalar ile uyumludur.

Katkı Belirtme

Bu çalışma Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü tarafından Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar, Cytec Inc. Türkiye'den Levent Mehmet Ergin'e solventler

hakkındaki tavsiyeleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nden Ufuk Kibar, Nihal Görmüş ve Gökçe Gürtekin'e SEM-EDS analizleri ve resimlemeler için teşekkürlerini sunar.

Değerlenen Belgeler

- Ali, A.M.I., El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F. 2007. Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction. *International Journal of Mineral Processing* 81, 217–223.
- Aybers, M.T. 1998. Kinetic study of the thermal decomposition of thorium oxalate dihydrate. *Journal of Nuclear Materials* 252, 28–33.
- Bahri, C.N.A.C.Z., Ismail, A.F., Majid, A.A., Ruf, M.I.F.M., Al-Areqi, W.M. 2018. Extraction and purification of thorium oxide (ThO₂) from monazite mineral. *Sains Malaysiana* 47, 1873–1882.
- Cox, M. 2004. Solvent Extraction in Hydrometallurgy, in: *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*. CRC Press, 466–515.
- D'Eye, R.W.M., Sellman, P.G. 1955. The thermal decomposition of thorium oxalate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1, 143–148.
- Demol, J., Ho, E., Senanayake, G. 2018. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy* 179, 254–267.
- Dinkar, A.K., Singh, S.K., Tripathi, S.C., Verma, R., Reddy, A.V.R. 2012. Studies on the Separation and Recovery of Thorium from Nitric Acid Medium using (2-ethyl hexyl) Phosphonic Acid, Mono (2-ethyl hexyl) Ester (PC88A)/N-Dodecane as Extractant System. *Separation Science and Technology* 47, 1748–1753.
- Ditz, R., Sarbas, B., Schubert, P., Töpfer, W. 1990. Thorium, Natural Occurrence, Minerals (Excluding Silicates), 8th ed, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Du, H.S., Wood, D.J., Elshani, S., Wai, C.M. 1993. Separation of thorium from lanthanides by solvent extraction with ionizable crown ethers. *Talanta* 40, 173–177.
- Güneş, H., Obuz, H.E., Alkan, M. 2019. Selective Precipitation of Th and Rare-Earth Elements from HCl Leach Liquor, in: *Minerals, Metals and Materials Series*. Springer International Publishing, ss. 81–86.
- Kaya, M., Bozkurt, V. 2003. Thorium as A Nuclear Fuel, içinde: *18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey*. ss. 572–578.
- Li, D., Zuo, Y., Meng, S. 2004. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method. *Journal of Alloys and Compounds* 374, 431–433.
- Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., Nathsarma, K.C. 2011. Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336. *Hydrometallurgy* 108, 93–99.
- Nasab, M.E., Sam, A., Milani, S.A. 2011. Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 106, 141–147.
- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. 1979. *Solvent extraction : principles and applications to process metallurgy*. Elsevier Scientific Pub. Co.
- Sahu, K.K., Das, R.P. 1997. Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 28, 181–189.
- Saji, J., Reddy, M.L.P. 2001. Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system. *Hydrometallurgy* 61, 81–87.
- Salehuddin, A.H.J.M., Aziman, E.S., Bahri, C.N.A.C.Z., Affendi, M.A.R.A., Idris, W.M.R., Ismail, A.F. 2019. Effectiveness study of thorium extraction from hydrochloric acid using di (2-Ethylhexyl) phosphoric acid (D 2 EHPA). *Sains Malaysiana* 48, 419–424.
- Wang, Y., Huang, C., Li, F., Dong, Y., Sun, X. 2017. Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant. *Hydrometallurgy* 169, 158–164.
- Yıldız, N., 2017. *Uranyum Toryum*. TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara.
- Zhang, Y., Xu, Y., Huang, X., Long, Z., Cui, D., Hu, F. 2012. Study on thorium recovery from bastnaesite treatment process. *Journal of Rare Earths* 30, 374–377.