

**SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI METAL İYONLARININ  
EKSTRAKSİYONU**

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

---

**Nuray GÜY**

**I. Danışman: Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ  
II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT**

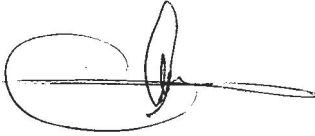
**Haziran, 2009  
DENİZLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU**

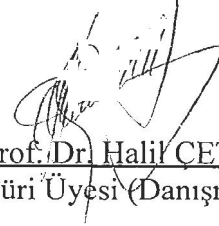
Nuray GÜY tarafından Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ ve Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT yönetiminde hazırlanan “**Sıvı Membran Tekniği İle Bazı Metal İyonlarının Ekstraksiyonu**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Sema AKYIL  
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Metin AK  
Jüri Üyesi



Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ  
Jüri Üyesi (Danışmanı)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Halil KARAHAN**  
Müdür

## TEŞEKKÜR

Kimya Bölümü Fizikokimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak "Sıvı Membran Tekniği İle Bazı Metal İyonlarının Ekstraksiyonu" konulu çalışmayı tercih ettim. Bu çalışma T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT'a, deneysel çalışmalarım sürecinde yardımlarından dolayı Arş. Gör. Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI'ya ve finansman yönünden çalışmamı destekleyen Fen Bilimleri Enstitüsü, BAP yönetimine teşekkür ederim. Eğitimim süresince maddi ve manevi desteklerini sürdüren aileme minnet ve şükranlarımı belirtmek isterim.

Nuray GÜY

Haziran 2009

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza :

Öğrenci Adı Soyadı : Nuray GÜY

**ÖZET****SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI METAL İYONLARININ  
EKSTRAKSİYONU**

Güy, Nuray  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD  
Tez Yönetici: Prof. Dr. Halil CETİŞLİ  
Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT

Haziran 2009, 65 Sayfa

Atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda sıvı membran prosesleri önemli bir yer tutmaktadır.

Günümüzde çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine neden olan bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden biri olan sıvı membran proses; ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek bir basamakta birleştirdiği için çözücü ihtiyacını azaltmakta, çevre kirliliğine neden olmamakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir.

Uranyum ve toryum metallerinin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri hem bilimsel açıdan hem de endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olacaktır. Buldukları ortamda eser olmaları ve radyoaktif olmaları nedeniyle gerek uranyum ve gerekse toryumun kazanılması veya çevre etkilerinin giderilmesinin endüstriyel önemi büyüktür.

Bu çalışmada uranyum ve toryum iyonunun sulu ortamdan organik ortama ve takiben organik ortamdan tekrar sulu ortama alınabilme özelliği; ekstraksiyon yöntemi ve çözücü türü, ortam pH değeri, sıcaklığı, karıştırma hızı, iyon derişimi, reaktif derişimi parametreleri değişken seçilerek incelenmiştir. Sıvı membran tekniği kullanılarak belirlenen en etkin ekstraksiyon şartlarında ilgili metallerin sürekli zenginleştirme uygulaması için danışman öğretim üyeleri tarafından modellenen sistemin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Sıvı Membran, Uranyum, Toryum**

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ  
Prof. Dr. Sema AKYIL  
Yrd. Doç. Dr. Metin AK

**ABSTRACT****EXTRACTION OF SOME METAL IONS BY LIQUID MEMBRANE  
TECHNIQUE**

Güy, Nuray  
M. Sc. Thesis in Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Halil CETİŞLİ  
Asst. Prof. Dr. Ramazan Donat

June 2009, 65 pages

Liquid membrane processes have a great importance for wastewater treatment, chemical engineering, hydrometallurgy, biotechnological and biomedical applications.

Liquid membrane process, one of the separation and purification techniques which are used for removal of the some metals and compounds causing environment and water pollution reduces the quantity of requirement of the solvents, prevents the environment pollution and becomes more economical as it combines extraction and stripping processes in one step.

As uranium and thorium metals damage the environment and people's health, selective separation and refining processes will be useful for both the aspects of scientific and industrial applications. Because of trace amount and their radioactive structure, the industrial effects of recovering of both uranium and thorium or reducing the dangerous environmental effects, have a great importance.

In this study, the function of transporting of uranium and thorium ions from aqueous solutions to the organic solutions and following, from organic solutions to aqueous solutions; the parameters of extraction technique and solvent type, solution of the pH, temperature, stirring speed, concentration of ions, concentration of reagent are investigated. The use of modelled system by supervisors is analyzed for the constant recovery application of related metals at the most effective conditions decided by the use of liquid membrane technique.

**Keywords: Extraction, Liquid Membrane, Uranium, Thorium,**

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ  
Prof. Dr. Sema AKYIL  
Asst. Prof. Dr. Metin AK

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa

Yüksek Lisans Tez Onay Sayfası .....	I
Teşekkür .....	II
Bilimsel Etik Sayfası.....	III
Özet.....	IV
Abstract .....	V
İçindekiler.....	VI
Şekiller Dizini.....	VII
Tablolar Dizini.....	VIII
Resimler Dizini.....	IX
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK BÖLÜM .....	5
2.1. Uranyum .....	5
2.1.1. Malzeme özellikleri .....	5
2.1.2. Uranyum mineralleri .....	6
2.1.3. Kimyasal özellikleri.....	7
2.1.4. Sulu ortamda uranyum türleri ve davranışları.....	8
2.2. Toryum .....	10
2.2.1. Toryumun kimyasal reaktivitesi.....	12
2.2.2. Toryumun sulu çözelti kimyası .....	13
2.3. Sıvı Membran Tekniği.....	15
2.3.1. Sıvı membranlar .....	15
2.3.2. Sıvı membranların kullanım alanları .....	18
2.3.3. Sıvı membran sistemlerinde taşınım mekanizmaları.....	19
2.4. Spektrofotometri .....	22
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Materyal ve çözeltiler .....	25
3.2. Kullanılan cihazlar.....	26
3.3. Metotlar.....	28
3.3.1. DBM-Piridin yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini .....	28
3.3.2. TOPO-Torin yöntemi ile spektrofotometrik toryum tayini.....	29
3.3.3. Kesikli ekstraksiyon çalışmaları.....	30
3.3.4. Sürekli ekstraksiyon çalışmaları.....	31
4. BULGULAR .....	33
4.1. Kesikli ekstraksiyon bulguları .....	33
4.2. Sürekli ekstraksiyon bulguları .....	35
5. TARTIŞMA.....	40
5.1. Kesikli ekstraksiyon çalışmaları .....	40
5.2. Sürekli ekstraksiyon çalışmaları .....	49
5.3. Sürekli ekstraksiyon kinetiği .....	54
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1 Sulu çözeltide hidrolize $UO_2^{2+}$ türlerinin pH ile dağılımı.....	9
Şekil 2.2 Th-232'nin nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi .....	11
Şekil 2.3 0.04 mol/L $KNO_3$ çözeltisinde Th(IV) türlerinin pH ile dağılımı .....	14
Şekil 2.4 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları.....	21
Şekil 3.1 Uranyum için kalibrasyon grafiği ve denklemi .....	29
Şekil 3.2 Toryum için kalibrasyon grafiği ve denklemi .....	31
Şekil 5.1 Uranil iyonu dağılım katsayısının ortam sıcaklık ve pH ile değişimi.....	40
Şekil 5.2 Uranil iyonu dağılım katsayısının ortam sıcaklık ve pH ile değişimi.....	41
Şekil 5.3 Uranil iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri .....	42
Şekil 5.4 Uranil iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri .....	42
Şekil 5.5 Uranil iyonu ekstraksiyonu termodinamik büyüklüklerinin ortam pH'ı ile değişim grafikleri.....	44
Şekil 5.6 Dağılım katsayısının ortam pH'ı, sıcaklığı ve topo derişimine bağımlılığı .....	45
Şekil 5.7 Toryuma ait dağılım katsayısının ortam pH'ı ile değişim grafiği .....	46
Şekil 5.8 100 ppm $Th^{4+}$ iyonunun fazlardaki dağılımının sıcaklık ile değişim grafiği ....	46
Şekil 5.9 $Th^{4+}$ iyonuna ait dağılım katsayılarının sıcaklık ile değişim grafikleri .....	47
Şekil 5.10 Toryum iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri.....	48
Şekil 5.11 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki uranil iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri.....	49
Şekil 5.12 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki uranil iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri.....	50
Şekil 5.13 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki toryum iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri.....	52
Şekil 5.14 Fazlardaki toryum iyonu derişiminin fazların karıştırma hızı ile değişim grafiği.....	54
Şekil 5.15 Donör faz için ekstraksiyon verilerinin 1. mertebeye uyumluluğu.....	55
Şekil 5.16 Donör faz için ekstraksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafikleri.....	55



## TABLOLAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 2.1</b> Bazı Uranyum Mineralleri .....	6
<b>Tablo 2.2</b> Uranyumun Doğada Bulunuşu ve Dağılımı.....	7
<b>Tablo 2.3</b> Uranyum Oksitlerin $\Delta H$ ve $\Delta G$ Değerleri.....	7
<b>Tablo 2.4</b> Toryumun İzotopları ve Yarılanma Süreleri.....	12
<b>Tablo 2.5</b> Sıvı Membranları Oluşturan Kimyasal Maddeler .....	16
<b>Tablo 4.1</b> Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları.....	33
<b>Tablo 4.2</b> Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları.....	34
<b>Tablo 4.3</b> Toryumun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları .....	35
<b>Tablo 4.4</b> Toryumun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları .....	35
<b>Tablo 4.5</b> Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Uranil İyonu Değişiminin Zamanla Değişim Bulguları.....	36
<b>Tablo 4.6</b> Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Değişiminin Zamanla Değişim Bulguları.....	37
<b>Tablo 4.7</b> Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Değişiminin Zamanla Değişim Bulguları.....	38
<b>Tablo 4.8</b> Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Değişiminin Zamanla Değişim Bulguları.....	39
<b>Tablo 5.1</b> Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Alımı Termodinamik Büyüklikleri.....	43
<b>Tablo 5.2</b> Uranil ve Toryum İyonu Kinetik Analiz Bulguları.....	54

**RESİMLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
<b>Resim 3.1.</b> UV Spektrofotometresi .....	27
<b>Resim 3.2.</b> Orbital çalkalayıcı.....	27
<b>Resim 3.3.</b> pH metre cihazı.....	28
<b>Resim 3.4.</b> Sürekli ekstraksiyon sistemi.....	32

## 1. GİRİŞ

Günümüzde ayırma ve saflaştırma teknoloji ve prosesleri oldukça fazla önem kazanmaktadır. Çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Son yıllarda membran teknolojisinin sanayide kullanımı yaygınlaşmış ve gün geçtikçe de önemi artmaktadır. Popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi üzerine, kimya mühendisliği, inorganik kimya, analitik kimya, fizikokimya, fizyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalar çok kapsamlı bir şekilde devam etmektedir (Noble ve Way 1987).

Singh vd (2007), n-dodekan çözeltisi içinde taşıyıcı olarak tri-n-oktil fosfin oksitten (TOPO) oluşan bir sıvı membran yoluyla, uranyum iyonlarının fosforik asit bulunan donör fazdan, amonyum karbonat çözeltisi bulunan akseptör faza taşınımını çalışmışlardır.

Shailesh vd (2007), taşıyıcı olarak N,N-di (2-ethyl exyl) izobütiramid (D2EHIBA) içeren destek sıvı membran transport yöntemi ile uranyum-toryum transportunu çalışmışlardır. Sıvı membran olarak mikroporöz özellikte olan poli tetra floro etileni (PTFE) kullanmışlardır.

Ramkumar vd (2002), kloroform içinde taşıyıcı olarak kaliksarenleri kullanarak sıvı membran transport yöntemi ile uranil iyonunun transportunu çalışmışlardır. Transporta etki eden çeşitli faktörleri denemişler ve uranil iyonunun en yüksek transport verimine, membran fazda kaliksarenlerle birlikte tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) kullandıklarında ulaşmışlardır.

Yang vd (2005), n-dodekan çözeltisi içinde taşıyıcı olarak N-alkilaprolaktam (B<sub>8</sub>) içeren sıvı membran ile donör faz olan sülfürik asitten uranyum (VI) iyonlarının

ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Emülsiyon dengesini korumak için uygun N-alkilkaprolaktam konsantrasyonunun 0,03 ve 0,05 M arasında olduğu belirtilmiştir.

Sharma vd (2008), ekstraktant olarak tetra(2-etilhekzil) diglycolamide (TEHDGA) kullanarak; izodesil/n-dodekan solvent sisteminden uranyum (VI) ve toryum (IV) iyonlarının ayrılmasını çalışmışlardır.

Jin-Xin vd (2007), kerosen içinde taşıyıcı olarak benziloktadesildimetil amonyum klorürün kuaterner tuzunu (BODMAC,  $R_4NCl$ ) kullanarak sıvı emülsiyon membran tekniği ile klorürlü çözeltilerden uranyum (VI) iyonlarının akseptör(sıyırıcı) faz olan 0,5 mol/L olan  $Na_2CO_3$  çözeltisine ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Emülsiyon sıvı membran prosesini etkileyen önemli değişkenler olan; ekstraktant konsantrasyonu, akseptör faz içeriği, organik çözücü çeşitleri ve magnezyum klorür ya da magnezyum sülfat varlığı araştırılmıştır.

Kumrić vd (2006), hekzan çözeltisi içinde taşıyıcı olarak di-(2-etilhekzil) fosforik asit içeren sıvı membran ile  $^{177}Lu(III)$ ' un amonyum asetat bulunan donör fazdan, hidroklorik asit çözeltisi bulunan akseptör faza transportunu incelemiştir.

Gholivand ve Khorsandipoor (2000), taşıyıcı olarak N-etil-2-aminosiklopenten-1-ditiyokarboksilik asit kullanarak Cu (II) iyonunun bir sıvı membran sisteminde seçimli olarak transportunu gerçekleştirmişlerdir.

Ticari olarak kullanılan fosfat kayalarının çoğu az miktarda uranyum, lantanit ve itriyum gibi metalleri içerir. Krea vd (2000), fosforik asitli ortamdan uranyum ve lantanitlerin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Ekstraksiyonu etkileyen  $H_3PO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ , Fe(III), DOPPA ve TOPO konsantrasyonu gibi parametreler belirlenmiştir. Kinetik çalışmanın sonucu uranyum ve lantanitlerin ilk ekstraksiyon oranlarının aynı büyüklükte olduğunu göstermiştir.

Nazari ve vd (2003), ekstraktant olarak polialkil fosfazenes kullanarak %29'lük  $P_2O_5$  fosforik asit çözeltisinden uranyumun ekstraksiyonunu çalışmışlar ve D2EHPA+ TOPO and D2EHPA+TRPO karışımlarını kullanarak fosforik asitten uranyum ekstraksiyonu sonuçları ile karşılaştırmışlardır.

Kumbasar ve Tutkun (2004), HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde taşıyıcı olarak TOPO içeren sıvı membran ile demir, kobalt, nikel, çinko, kurşun, kadmiyum, bakır, alüminyum gibi çeşitli iyonları içeren asidik çözeltilerden galyumun seçimli olarak ayrılmasını incelemiştir.

Kumbasar (2009), ekstraktant olarak TOPO kullanarak emülsiyon sıvı membran yoluyla çok bileşenli asidik çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının ekstraksiyonunu ve Cr(VI) ekstraksiyonunda rol oynayan karışım hızı, sıyırıcı faz çeşidi ve konsantrasyonu, surfaktant ve ekstraktant konsantrasyonu, membran fazın hacminin sıyırıcı faz hacmine oranı gibi parametreleri incelemiştir.

Awwad (2004), tek damla kolon tekniği ile U(VI) iyonlarının sulu nitrik asitli çözeltilerden trifenilfosfinoksit (TPPO) içine ekstraksiyonunun denge ve kinetiğini incelemiştir. Organik çözücü olarak TPPO içeren toluenin, sikloheksan ve kloroformdan daha etkin olduğu, TPPO/toluen çözeltisinden uranyum iyonlarının alımı için sıyırıcı faz olarakda sodyum hidroksitinin daha uygun olduğu belirtilmiştir.

Pancharoen vd (2006), delikli lif destekli sıvı membran kullanarak uranyum ve toryum iyonlarını içeren HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden uranil iyonlarının ekstraksiyonunu ve sıyırılmasını çalışmışlardır. Ekstraktant olarak kerosen içinde çözülmüş tribütilfosfat (TBP), sıyırıcı faz olarak NaOH kullanmışlardır. Uranil ve toryum iyonlarını içeren nitrat çözeltisinden; %5'lik TBP (v/v) kullanarak uranil iyonlarının ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Ayrıca sıvı membran sistemlerin ekstraksiyon yönü üzerine geliştirilen matematiksel model ile donör ve organik fazın kütle transfer katsayıları hesaplanmış ve sırasıyla;  $5,32 \times 10^{-2}$  ve  $7,44 \times 10^{-4}$  cm/sn bulunmuştur.

Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında enerji ihtiyacı ve maliyet açısından daha verimlidirler. Membran sistemleri daima az yer kaplarlar ve modülerdirler. Sıvı membran prosesleri, atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Literatürde yer alan çalışmalarda çeşitli iyonik kirleticilerin sıvı membranlarla %99,9 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir (Gürel ve Büyükgüngör 2006).

Literatürde mevcut bilgiler ışığı altında bu yüksek lisans çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden uranyum ve toryum iyonlarının geri kazanılması amaçlanmıştır. Uranyum ve toryum metallerinin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri endüstride çok önemlidir. Uranyum ve toryum madenciliğinden kaynaklanan ağır metal atıkların çevremize olan etkisini tayin edecek olması, ileride yapılacak rutin analizlere basamak oluşturması ve en önemlisi uygulamaya yönelik çalışma olması açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada; geri kazanımı, zenginleştirilmesi, depolanması önemli olan çözelti fazındaki uranyumun ve toryumun sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonu ve ekstraksiyonu etkileyen faktörler esas alınarak çalışılmıştır.

## 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1. Uranyum

#### 2.1.1. Malzeme özellikleri

Atom numarası: 92

Atom Ağırlığı: 238,0289

Kaynama Noktası (°C): 3818

Erime Noktası (°C): 1132

Yoğunluk( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ): 19,07

Buharlaştırma Isısı (kcal/g-atom): 110

Kaynaştırma (Füzyon) Isısı (kcal/g-atom): 2,7

Elektriksel iletkenlik ( $\text{ohm}^{-1}$ ): 0,034

Isıl iletkenlik ( $\text{cal}/(\text{s}/\text{cm}/^\circ\text{C})$ ): 0,064

Özgül Isı Kapasitesi (cal/g): 0,028

Uranyum 1789 yılında Martin Klaproth tarafından bulunmuştur. Tabiatta hiçbir zaman serbest olarak bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. En kolay oksijenle birleşir. Hemen her tip kayaç içerisinde ve sulara eser miktarda da olsa bulunabilir. Yeraltı su tablasının üstünde, satıh ve satha yakın yerlerdeki mevcut oksidasyon şartlarında +6 değerlikli uranyum içeren ikincil uranyum mineralleri kolayca çözünebilirler (sudaki pH değerinin artmasıyla) ve uranil iyonları halinde solüsyona geçerek yeraltı suları vasıtasıyla uzun mesafelere taşınırlar. Taşınma sırasında uygun redüksiyon şartlarıyla karşılaştıklarında +4 değerlikli uranyuma indirgenerek Uraninit ve Pitchblende (uranyum oksit içeren maden cevheri) halinde çöker ve böylece uranyum yatakları oluşur.

Uranyum; bileşiklerinde III, IV, V, VI olmak üzere dört farklı yükseltgenme basamağında bulunmasına karşın bunlardan sadece IV ve VI yükseltgenme basamaklı

bileşikleri kararlıdır. Doğal uranyum  $\alpha$ -ışını yayımlayıcı izotopların bir karışımı olup izotop kütlesi 218, 222, 225-240 ve 242 olan 19 farklı izotopu bulunmaktadır. Radyoaktif bir element olup izotoplarının yarı ömürleri 1  $\mu$ s'den ( $^{222}\text{U}$ ),  $4,468 \times 10^9$  yıla ( $^{238}\text{U}$ ) kadar değişir. Uranyumun bazı izotoplarına ait bolluk oranı, yarılanma ömrü ve yayınladıkları  $\alpha$ -ışını enerjileri aşağıda verilmiştir.

	<u>Bolluk (%)</u>	<u>Yarı ömür (yıl)</u>	<u><math>\alpha</math>-Enerjisi (MeV)</u>
$^{238}\text{U}$	%99,274	$4.47 \times 10^9$	4.15 MeV $\alpha$
$^{235}\text{U}$	%0,7202	$7.08 \times 10^8$	4.29 MeV $\alpha$
$^{234}\text{U}$	%0,0057	$2.45 \times 10^5$	4.78 MeV $\alpha$

### 2.1.2. Uranyumun mineralleri

Uranyum, doğada +6 ve +4 değerlikli olarak bulunur. +4 değerlikli olan uranyum mineralleri birincil uranyum mineralleri olup suda çözünmezler. Ancak uygun şartlarda +6 değerlikli uranyum içeren ve suda çözünen ikincil uranyum minerallerine dönüşürler. Uranyum mineralleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

**Tablo 2.1** Bazı Uranyum Mineralleri (Yılmaz, 1988)

Oksitler	Schoepit $2\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Uraninit $\text{UO}_2$ , Uranosiferit $(\text{BiO})(\text{UO}_2)(\text{OH})_3$ .
Karbonatlar	Andersonit $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Rutherfordin $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$ , Schroeckingerit $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
Sülfatlar	Johannit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Uranopilit $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Zippeit $2\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
Fosfatlar-Arsenatlar	Otünit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ , Arsenouranilit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Metaotünit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ , Torbernit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Metatorbernit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ , Metauranospinit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Zeunerit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
Vanadatlar	Karnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ , Tyuyamunit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 7-11\text{H}_2\text{O}$ .
Silikatlar	Uranofan $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Betauranofan $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Coffinit $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-4x}(\text{OH})_{4x}$ , Boltvodit $\text{K}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
Niobatlar-Tantalatlar-Titanatlar	Betafit $(\text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Brannerit $\text{U Ti}_2\text{O}_6$ , Pisekit $\text{U}, \text{Ti}, \text{Th}$ , nadir toprak niobat tantalat.
Molibdatlar	Kalkuromolit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , Umohoit $\text{UO}_2(\text{MoO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Uranyum doğada; kayalarda, okyanuslarda ve meteoritlerde önemli miktarlarda olmak üzere çok dağılmış olarak bulunmaktadır. Yaygın bulunma şekli ve oransal dağılımı Tablo 2.2’de verilmiştir. Tabloda verilen dağılıma göre; uranyumun yer kabuğunda dağılım konsantrasyonu ortalama 2 ppm civarında olup Cd, Ag, Hg gibi elementlerden daha bol bulunmaktadır. Yaklaşık olarak 155 mineral türü önemli miktarda ya da majör bileşen olarak uranyum bulundururken, yaklaşık 60 mineral de küçük miktarlarda ya da sadece safsızlık derecesinde uranyum içermektedir.

**Tablo 2.2** Uranyumun Doğada Bulunuşu ve Dağılımı

<b>Volkanik Kayalar</b>	<b>Derişim (ppm)</b>	<b>Materyaller</b>	<b>Derişim (ppm)</b>
Basalt	0,6	Yüksek tenörlü damarlar	$(3-8,5) \times 10^5$
Granit (normal)	4,8	Kumtaşı cevherleri	$(0,5-4) \times 10^3$
Kumtaşı, kireçtaşı	1,2-1,3	Altın cevheri (G. Afrika)	150-600
Yer kabuğu	2,1	Fosfat kayaları	50-300
Deniz suyu	0,002-0,003	Granitler	15-100
Meteoritler	0,05		

### 2.1.3. Kimyasal özellikleri

Taze kesilmiş uranyum; dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Metalik uranyum birkaç saat içinde çeşitli renkler üzerinden en sonunda siyaha dönüşür. Standart şartlarda metalden metal oksitlerin oluşum entalpi ve serbest enerji değişimleri Tablo 2.3’de verilmiştir. Toz halindeki uranyum piroforiktir ve oda sıcaklığında bir reaksiyon kendiliğinden yanar, su ile kuvvetli reaksiyon verir.

**Tablo 2.3** Uranyum Oksitlerin  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  Değerleri

<b>Oksit türü</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math> kJ/mol</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math> kJ/mol</b>
UO <sub>2</sub>	-1084	-1029
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-3565	-3360
UO <sub>3</sub>	-1218	-1138

Doğal elementler arasında en ağır olan uranyum aktinit grubunun bir üyesidir. Uranyum aktif bir element olup asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyona girer. Uranyum havada donuklaşır, alüminyum gibi oksidasyon filmiyle kaplanır. Oluşan bu film tabakası hava ile katı arasındaki kütle aktarımını sınırlayarak oda sıcaklığında oksitlenmemiş kütle halindeki uranyumun ileri derecede oksidasyonunu önler. Toplam yüzey alanının artması sağlanmış toz halindeki uranyum

oda sıcaklığında hızlı tepkime verir. Oksit film tabakasının koruyuculuğunun bulunmaması sebebi ile kendiliğinden yanar. Kütle halindeki uranyum ise, 700°C’da devamlı yanarak U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oluşur. Oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda hızlı olmak üzere kütle halindeki uranyum su ile ekzotermik reaksiyon verir, UO<sub>2</sub> ve UH<sub>3</sub> meydana gelir.

#### 2.1.4. Sulu ortamda uranyum türleri ve davranışları

Uranyum sulu çözeltide; trivalent U<sup>3+</sup>, tetravalent uranous iyonu U<sup>4+</sup>, pentavalent UO<sub>2</sub><sup>+</sup> ya da heksavalent uranil iyonu UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> olarak bulunur. U<sup>3+</sup> kararlı değildir, suyu indirgeyerek hidrojen açığa çıkarır. UO<sub>2</sub><sup>+</sup> da kararlı değildir ve aşağıda verilen tepkime gereği U<sup>4+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>’a dönüşür. Bu nedenle sulu ortamda sadece uranous ve uranil iyonları önemlidir.

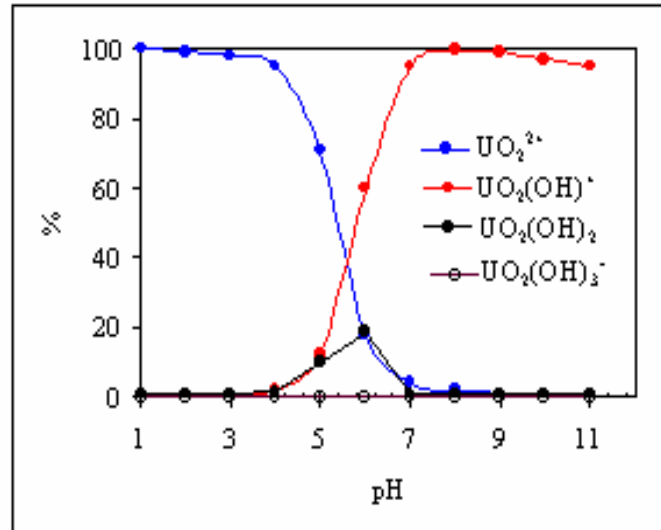
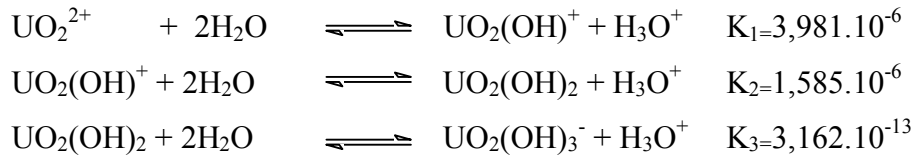


Tetravalent uranyum tuzlarının çözeltileri uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> + 4H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → U<sup>4+</sup> + 2H<sub>2</sub>O). Uranil tuzlarının çözeltileri ise UO<sub>3</sub> bileşiğinin uygun bir asit çözeltisinde çözülmesiyle hazırlanır. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü yüksektir. Uranil nitrat, uranyum metali ya da oksitlerinin nitrik asitte çözünmesiyle hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat heksahidrat UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kristallendirilerek çözeltiden ayrılır.

Uranil nitrat çözeltisine; hidrojen peroksit ilave edilmesi ile açık sarı uranil peroksit [UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O], sodyum hidroksit ilavesi ile sodyum diuranat [Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], amonyak ilavesi ile ise amonyum diuranat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] çökmesi sağlanır. Belirtilen yöntemler ile uranyum saflaştırılması sağlanır.



Uranil iyonu birçok anyonla kompleks oluşturabilmektedir. Sulu ortamda UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonları, farklı aktiviteye sahip farklı kompozisyonlarda bulunabilmekte ve bu nedenle kompleks davranış göstermektedir. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonunun yaygın hidroliz türleri ve denge sabitleri aşağıda verilmiştir. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> ve UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> türlerinin farklı pH değerlerindeki yüzdeleri tahmin edilmiş ve Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Sulu çözeltide hidrolize  $\text{UO}_2^{2+}$  türlerinin pH ile dağılımı (Quadeer ve Saleem 1997).

Şekil 2.1'den de açıkça görülüyor ki, pH 1-4 aralığında baskın tür  $\text{UO}_2^{2+}$ 'dir. pH 4'te  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  iyonları sadece %2,2 oranında bulunur ve pH 6'da da maksimum değeri %18,6'dır.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  yüzdesi, pH 4'te %1,5 olarak hesaplanmıştır ve pH 8'de maksimum değeri %99,40'dır.  $\text{pH} < 10$ 'da  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  ihmal edilebilecek kadar azdır (Quadeer ve Saleem 1997).

Sulu ortam pH'ı 1-4 arasında  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonları etkin miktarlarda olup adsorpsiyon olayı yarışmalı adsorpsiyondur. Ortam pH'ı 1'den 4'e artarken  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları adsorpsiyonu azalırken  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonları adsorpsiyonu artar. pH 4'ün üzerinde ise  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonları  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  ve  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  gibi hidrokso iyonları oluşturmak üzere değişen oranlarda hidroliz olayı gerçekleşir. Oluşan hidrokso iyonları  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonuna göre daha zayıf adsorplanma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle toplam uranyum adsorpsiyonu azalır. Ortam pH'ı 7 üzerinde olmasında ise uranyum hidroksoitleri halinde bulunması ve çökmesi nedeniyle çözeltideki uranyum adsorpsiyonu gerçekleşmez (Katz ve Rabinowitch 1961; Benedict vd 1981; Elvers ve Hawkins 1996; Eral Ders Notları; Kirk-Othmer 1997; Kütahyalı, 2002).

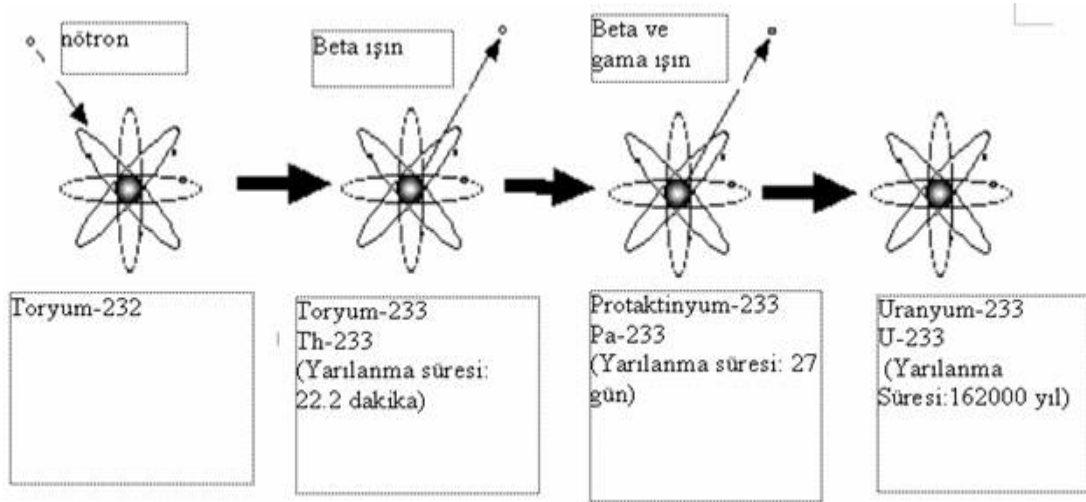
## 2.2. Toryum

1828 yılında Jöns Jacob Berzelius tarafından keşfedilen ve periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesi olan toryum, yer kabuğunun %0,0007'lik kısmını oluşturmaktadır. Toryum, uranyum gibi doğada serbest halde bulunmayıp 60 civarında mineralin yapısı içinde yer almaktadır. Bunlardan sadece monazit [(Ce, La, Nd, Th, Y)PO<sub>4</sub>] ve torit [(Th, U) SiO<sub>4</sub>] toryum üretiminde kullanılmaktadır. Bu mineraller de genellikle nadir toprak elementleri (NTE) ile birlikte bulunmaktadır.

Toryum, atom numarası 90, kütle numarası 232,0381 g/mol olan standart şartlarda (298 K) gümüşümsü mavi renkli olan f bloku elementi bir katıdır. Toryum oksit (ThO<sub>2</sub>) bileşiği, oksitler arasında kaynama noktası (3300°C) en yüksek olan oksittir. Bilinen minerali monazit (Ce, La, Nd, Th, Y)PO<sub>4</sub>'tir.

Toryum, yüksek sıcaklıklarda magnezyumun direncini artırmak amacıyla alaşımlarda, elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten filamanların kaplanmasında, yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında, yüksek kaliteli kamera merceklerinde, nükleer teknolojiye kullanılmaktadır. Toryum nükleer güç kaynağıdır. Havada kararlıdır. Parlaklığını aylarca muhafaza edebilir.

Toryum tek başına nükleer yakıt olarak kullanılamaz. Fertil bir izotop olan Th-232'nin bir nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi gerekir. Th-232'nin düşük enerjili nötronlarla tepkimesi (nötron yutumu) sonucunda önce daha az kararlı olan Th-233 oluşmaktadır. Th-233 ise, 23 dakika içinde, bir beta parçacığı yayarak Pa-233'e (protaktinyum) dönüşmektedir. Pa-233, 27 gün içinde, yarılanma süresi 163,000 yıl olan fisil U-233'e dönüşmektedir. Böylece aşağıdaki Şekil 2.2'de görüldüğü gibi Th-232, U-235 veya Pu-239 gibi başka bir fisil maddeyle üretkenlik döngüsüne başlamaktadır.



Şekil 2.2 Th-232'nin nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi

Toryum-uranyum karışık yakıtlar, uranyum yakıtına göre daha az plütonyum üretir. Ayrıca yüksek yanma oranında çalışabilir, bu da yakıtın reaktörde kalma süresini yani yakıt yeniden yükleme periyodunu uzatarak tesis kapasite faktörünün artmasına katkı sağlar.

Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamış olmasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya Fed., İngiltere ve ABD'de araştırma/geliştirme çalışmaları bulunmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Kokadkar, 2002).

Almanya'daki Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH (AVR) reaktöründen geliştirilen 300 MW<sub>e</sub> gücündeki toryum yüksek sıcaklık reaktörü (thorium high temperature reactor-THTR), yarısından fazlası Th/U (yüksek zenginlikli uranyum) yakıt içeren 674,000 adet küresel yakıtla 1983-1989 yılları arasında işletilmiştir.

Almanya'daki AVR reaktöründen geliştirilen ve 1976-1989 yılları arasında işletilen Fort St Vrain reaktörü ABD'deki toryumlu yakıt kullanan tek ticari nükleer reaktördür. Yüksek sıcaklıklı, grafit moderatörlü, helyum soğutmalı bu reaktör, Th/U (yüksek zenginlikli uranyum) yakıtla 330 MW<sub>e</sub> güçte çalıştırılmıştır. Bu reaktörde yaklaşık 25 ton toryum kullanılmıştır.

Toryum tabanlı yakıtların basınçlı su reaktörlerindeki kullanımının incelenmesi Amerika'daki Shippingport reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu reaktörde fisil malzeme olarak U-235 ve Pu kullanılmıştır. Bu incelemede, toryum kullanımının işletme stratejisi veya reaktör kalbi güvenlik marjlarını etkilemediği sonucuna varılmıştır. 1977-1982 yılları arasında hafif sulu üretken reaktör konsepti de bu reaktörde başarıyla denenmiştir.

Toryumun oksidasyon sayısı 4 olup iyonlaşma enerjileri sırasıyla 587, 1110, 1930 ve 2780 kJ/mol'dür. İzotopları ve yarılanma süreleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

**Tablo 2.4.** Toryumun İzotopları ve Yarılanma Süreleri

<b>İzotop</b>	<b>Yarılanma Süresi</b>
<sup>227</sup> Th	18,72 gün
<sup>228</sup> Th	1,913 yıl
<sup>229</sup> Th	7900 yıl
<sup>230</sup> Th	75400 yıl
<sup>231</sup> Th	1,063 gün
<sup>232</sup> Th	1,4x10 <sup>10</sup> yıl
<sup>233</sup> Th	22,3 dakika

### 2.2.1. Toryumun kimyasal reaktivitesi

Toryum metali oda sıcaklığında havada yavaş olarak donuklaşır. Fakat daha fazla etkileşim yapışık bir oksit film ile önlenir. Buna rağmen 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan bir etkileşim olur. 0,03, 0,43, 8,7 g/cm<sup>2</sup>.sa'lik ağırlık artışları sırasıyla 300, 400 ve 500°C'de verilmiştir. Temel olarak ürün ThO<sub>2</sub>'tir. Toz halindeki toryum pirofobiktir (hava ile temasta alev alabilir).

Toryum 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen ile ThH<sub>2</sub> ve Th<sub>4</sub>H<sub>16</sub> oluşturarak reaksiyon verir. 670°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda toryum azot ile reaksiyona girerek ThN oluşturur. Bu sebeplerden dolayı saf toryum metalini eritmek vakum, helyum veya argon içinde yapılmalıdır.

100°C'nin altındaki sıcaklıklarda, koruyucu oksit bir film oluşturduğu için toryum metali su ile yavaş yavaş tepkime verir. 178°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, film aşınır ve oksidasyon hızlıdır. 315°C'nin ağırlık kayıp hızı yaklaşık 56 mg/cm<sup>2</sup>.sa'tir. Bu

yüzden, toryum metali su-soğutmalı güç reaktörlerinde yakıt malzemesi olarak uygun değildir. Toryum metali 500°C'ye kadar sıcaklıklarda sodyum ile etkileşmediği için, sodyum-soğutmalı reaktörlerde uygundur.

Toryum metali seyreltik hidroklorik, hidroflorik, sülfürik ya da nitrik asit ile yavaş yavaş etkileşir. Konsantre hidroklorik asit veya aqua regia içinde çözünür. Konsantre nitrik asit pasiftir, fakat 0,05M flor iyonu eklenirse çözünür.

### 2.2.2. Toryumun sulu çözelti kimyası

Toryum, birçok oksidin kararlı tetraavalans tuzunu oluşturur. Bunlar, uygun asit ile toryum hidroksit veya bazik karbonatın reaksiyonuyla hazırlanabilir.

Toryum nitrat suda çözünür. Çözünürlüğü 20°C'de 100 g çözeltilerde 65,6 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 'tır. Tetrahidrat olarak çözeltilerden kristalleşebilir. Toryum nitrat çözeltileri solvent ekstraksiyonu ile toryumun saflaştırılmasında kullanılır. Susuz toryum sülfat suda 0°C'de çözünmesine rağmen çözelti metastabildir ve hidrat depo eder. Toryum minerallerinin liçinginde kullanılan çözeltilerdeki gibi daha yüksek sıcaklıklarda kararlı çözeltiler serbest sülfürik asit isterler.

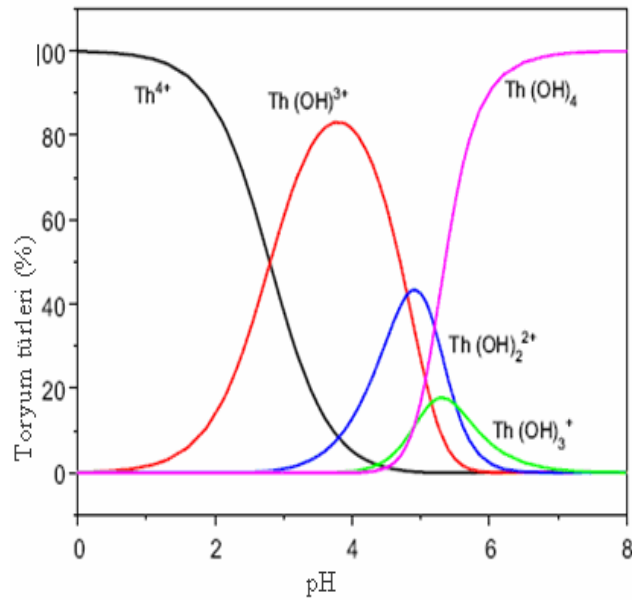
$\text{ThCl}_4$  su ile reaksiyon verdiği zaman,  $\text{ThOCl}_2$  çözeltisi elde edilir.  $\text{ThOCl}_2$ 'nin kuruyana kadar buharlaştırma işleminde 250°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra susuz  $\text{ThOCl}_2$ 'e dönüşen hidratlar oluşur. Çözünebilir florür, toryum nitrat çözeltisine eklendiği zaman, sulu toryum florür çöktürülür. Thorex işleminde bir çare olarak kullanılan alüminyum nitrat ilavesiyle florür iyon ile kompleks oluşturularak çökme önlenir.

Toryum hidroksit,  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , alkali hidroksitlerin toryum tuzları içeren çözeltilere eklenmesiyle çöktürülür. %30'luk hidrojen peroksit toryum tuzları içeren çözeltilerden toryum peroksit,  $\text{ThO}_7$  çöktürür. Bu koşullar altında uranyum ve toryumla birlikte birkaç katyon da çökmesine rağmen bu metot toryumu saflaştırmak için kullanılmaktadır. Toryum nitrat veya sülfat içeren nötral veya az asidik çözeltilerden fosfat iyonu ile toryum orto fosfat,  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$  çöktürülür. Monazit'in sülfürik asitte çözüldüğü zaman var olduğu gibi, konsantre fosforik ve sülfürik asitte çözünebilir.

Toryumun sulu çözeltilisine alkali karbonatın eklenmesi ile ilk olarak değişik bileşimlerde bazik toryum karbonat çöker. Uranil karbonat gibi toryum karbonat da aşırı alkali karbonatta çözünür. Bu durumda kompleks iyon,  $[\text{Th}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]^{6-}$  oluşur.

Toryumun sulu çözeltilisine okzalik asit çözeltisi eklendiği zaman toryum okzalat çöker. Bu, toryum nitrat çözeltisinden toryum dioksit üretiminde genelde ara basamak olarak kullanılır. Nitrik asitte 1,8 N'e kadar olan çözeltilerden toryumun kantitatif çökmesi, okzalik asitin stokiyometrik miktarından 5 kat daha fazla kullanılmasıyla elde edilebilir. Konsantre nitrik asit veya sodyum okzalat çözeltisi ile toryum okzalat bir çift okzalat oluşturarak çözülebilir (Eral, Ders Notları).

Tan vd (2006) tarafından bildirildiğine göre, Jakobsson (1999), pH 2'de  $\text{Th}^{4+}$ 'ün baskın tür olduğunu ( $\geq\%86$ ) ve  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 'ün %14'ten az olduğunu, pH 2,8'de  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$ 'ün ana iyonlar olduğunu ve her birinin %50 oranında ortamda bulunduğunu ve pH 4'ten önce de bu iyonların baskın iyonlar olduğunu belirtmiştir. 0,04 mol/L  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde pH'nın bir fonksiyonu olarak Th(IV)'ün türlerinin dağılımı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 0,04 mol/L  $\text{KNO}_3$  çözeltisinde Th(IV) türlerinin pH ile dağılımı (Tan vd 2006)



## 2.3. Sıvı Membran Tekniği

### 2.3.1. Sıvı Membranlar

Günümüzde ayırma ve saflaştırma teknoloji ve prosesleri oldukça fazla önem kazanmaktadır. Çevre kirliliğine, özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, distilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bu tekniklerden bazılarıdır (Patterson 1985, Neplenbroek ve ark. 1992). Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir.

Endüstriyel ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir karışımdan bir türün ayrılması çok önemlidir. Yukarıda belirtilen ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotta, nispeten organik çözücülerin fazla miktarda kullanılması ve sık sık klorlanma olması karşılaşılan problemlerdendir (Safavi ve Shams 1999). Bu nedenle günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metodlarından biri olan sıvı membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının sökülmesi proseslerinden meydana geldiği için çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleştirilmektedir.

Sıvı membran proseslerin potansiyel avantajları arasında; yüksek ayırma faktörleri katı membranlara göre daha yüksek yüzey alanları, çok yüksek seçicilik, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme, pahalı ekstrakte edicilerin kullanılabilmesi, yüksek besleme/çözücü hacim oranları, askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi, ölçeklendirme kolaylığı, düşük yatırım ve işletme maliyeti sayılabilir (Gürel ve Büyüküngör 2006).

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki procesten meydana gelmektedir. Bu teknikte ilk olarak; sulu donör çözeltiden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal

iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra da membran fazdaki metal iyonunun akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır.

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 2.5’ de verilmektedir.

**Tablo 2.5** Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler (Gürel ve Büyükgüngör 2006)

Organik Çözücü	Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D2EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstractant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Sikloheksan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

Sıvı membranlar temel olarak üç gruba ayrılmaktadır.

- a) Hacimli Sıvı Membranlar
- b) Destekli Sıvı Membranlar: Bu tip membranlar, farklı dizayn edilen deneysel sistemler bakımından üç gruba ayrılmaktadır.
  - i) İnce Tabaka Destekli Sıvı Membranlar
  - ii) Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar
  - iii) İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar
- c) Emülsiyon Sıvı Membranlar

Hacimli sıvı membranlar, sulu çözeltilerden oluşan donör ve akseptör fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Organik faz diğer iki sulu çözeltiyle temas etmek suretiyle donör ve akseptör fazları arasındaki transferi etkilemektedir. Her üç faz, donör ve akseptör fazlar karışmayacak şekilde uygun hızda karıştırılmaktadır. Hacimli sıvı membranlar, laboratuvar çalışmaları için çok kullanışlıdır ve deneysel çalışmalarda farklı geometrilere sahip sistemler kullanılmaktadır.

Destekli sıvı membranlarda, sıvı membran faz, mikrogözenekli bir desteğin, (örneğin mikro gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine

yerleştirilmiş organik sıvıdır. Organik sıvı mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman, kolayca gözenekleri ıslatır ve destekli sıvı membran oluşur. Bir hedef türün ekstraksiyonu için organik bazlı destekli sıvı membran, donör ve akseptör fazların oluşturduğu iki sulu çözelti arasına yerleştirilir. Destekli sıvı membran, hedef türün donör fazdan akseptör faza taşınımı için yarı geçirimli bir membran olarak davranır. Destekli sıvı membrandaki organik faz, donör ve akseptör faz akımlarıyla karışmaz haldedir ve genellikle inert bir organik çözücü veya ekstrakte edici maddeyi içermektedir (Alpoguz ve Koyundereli Çılgı 2005).

Destekli sıvı membranların üç farklı geometrisinden biri olan ince tabaka destekli sıvı membranlar, laboratuvar şartlarında kullanılmakta fakat endüstriyel alanda kullanılmamaktadır. İnce tabaka destekli sıvı membran, donör ve akseptör fazlar arasındaki sette, organik sıvı ve taşıyıcı ile doldurulan gözenekli bir yapıya sahip polimerik membrandan ibarettir. Delikli lif destekli sıvı membranların dizaynı, büyük bir elektrik kablosuna benzemektedir. Liflerdeki gözeneklerin organik faz ile doldurulması suretiyle transport gerçekleştirilmektedir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda, donör/akseptör fazların kolaylıkla geri kazanılabilmesi ve yüzey alanı ile membran kalınlığının hızlı transporta imkan sağlaması, bu tip membranların avantajlı yönleridir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda, çok hidrofobik membran çözücülerinin muhafaza edilmesindeki zorluklar ve yüksek maliyetli olmaları dezavantajlı yönleridir. İki delikli lif destekli sıvı membranlarda ise, delikli liflerin bir kanalının içerisinde ve dışında donör faz, bir diğer deliğin içerisinde ve dışında akseptör faz bulunmaktadır. Membran faz bu iki sulu faz ile kontak kurularak karıştırılmaktadır. İki delikli lif destekli sıvı membranların, çözücüler için daha düşük hidrofobiklik özelliği ve nispeten yüksek transport hızına sahip olmaları avantajlı yönleridir. Bir komşu sınır tabakasının oluşturulmasının, emülsiyon sıvı membranlara ya da delikli lif destekli sıvı membranlara göre yavaş olması, kirlenme probleminin bulunması ve yüksek maliyetli olması iki delikli lif destekli sıvı membranların dezavantajlı yönleridir (Pattillo 1995).

Emülsiyon sıvı membranlar, çok yüksek ara yüzey alanına sahip ve bazı endüstriyel uygulamaları bulunan membranlardır. Membran, üçlü su-yağ-su emülsiyon sisteminde organik faz olarak bulunmaktadır. Emülsiyon sıvı membranlardaki en büyük problem membran kararsızlığıdır.

Üç temel sıvı membran sistemi olan hacimli, destekli ve emülsiyon sıvı membranların dışında bir de spiral sarmalı membran bulunmaktadır. Bu tip membranlar, genellikle delikli bir tüp etrafında sarmalanan düz bir sandviç tipi membranlardır. Sandviç dört tabakadan meydana gelmektedir. Bunlar; bir membran, bir besleme kanalı bir diğer membran ve bir geçirgen kanaldır. Pek kullanım alanı olmayan spiral sarmalı membranlarda yine en büyük problem yüksek maliyettir.

Hacimli ve destekli sıvı membranlar daha pratik ve membran kararlılığı fazla olduğu için, emülsiyon sıvı membranlara göre daha çok kullanılmaktadır. Emülsiyon sıvı membran sistemleri ise, ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı, çok hızlı ekstraksiyon, düşük konsantrasyonlu akışlardan çözülmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri ve membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleri gibi avantajlarının yanısıra; membranın kırılması ve şişmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Donör ve akseptör çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi nedeniyle kullanım alanı yaygın değildir (Boyadzhiev 1990, Xuan-cai ve Fu-quan 1991).

### **2.2.2. Sıvı membranların kullanım alanları**

Son yıllarda membran teknolojisinin sanayide kullanımı yaygınlaşmış ve gün geçtikçe de önemi artmaktadır. Membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi üzerine, kimya mühendisliği, inorganik kimya, analitik kimya, fizikokimya, fizyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalar çok kapsamlı bir şekilde devam etmektedir (Noble ve Way 1987). Sıvı membranlar, seyreltik çözeltilerden farklı karakterdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir (Danesi 1995, Noble ve Way 1987, Tavlarides ve ark. 1987, Muldert 1990). Sıvı membranların verimli ve ekonomik oldukları; değerli metallerin geri kazanılmasında, ağır metallerin ve organik moleküllerin uzaklaştırılmasında (Ho ve Srikar 1992, Saito ve ark. 1988, Friesen ve ark. 1991), anyonlar, zayıf asitler ve bazların ayrılmasında ve atık sulardan gaz karışımlarının uzaklaştırılmasında kullanımı son derece uygun olduğu ifade edilmiştir. Son zamanlarda biyokimya ve biyolojik alanlarda sıvı membranların kullanımı oldukça ümit verici bir durum olmuştur. Taşıyıcı olarak proteinlerin, antibiyotiklerin veya hücre membranlarında doğal olarak bulunan diğer moleküllerin

kullanımı araştırmacılar için hızlı, verimli ve sürekli bir işlem kolaylığı sağlamıştır. Ayrıca sıvı membranlar, enzim reaktörlerinin geliştirilmesinde ve fermantasyon ürünlerinin geri kazanılmasında da kullanılmaktadır (Noble ve Way 1987).

Sıvı membranların endüstriyel alanda genel kullanım alanı olmamasına rağmen, son yıllarda bu konu üzerinde araştırmalar çok yoğun bir şekilde devam etmekte ve pilot bazda çalışmalar devam etmektedir. Özellikle son yıllarda yapılan araştırmalarda, içme suyundaki nitrit ve nitrat iyonlarının uzaklaştırılması için sıvı membran tekniğinin diğer tekniklere göre daha verimli ve pratik olduğu sonucu vurgulanmıştır (Neplenbroek ve ark. 1992).

### 2.3.3. Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

Sentetik membranlar ile yapılan transport modellerinin, taşıyıcı maddeler kullanılarak yapılan kolaylaştırılmış difüzyon proseslerine de uygulanabileceği varsayılmıştır. Sentetik membranlar için kullanılan transport mekanizmaları, kolaylaştırılmış transport mekanizmasına uygulanmaktadır. Taşıyıcı madde ile yapılan transport mekanizmaları için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel değerlendirmeler sonucunda geçmiş 25 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Osa ve Atwood 1991). Taşıyıcılar bulunan ortamlarda membran deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilebilmesi için bazı kriterler gereklidir. Bu nedenle bazı varsayımlar yapılmıştır (Morf 1981, Behr vd 1985). Bu varsayımlar, gerek işlemlerin kolaylığı, gerekse hesaplamaların basitleştirilmesi açısından çok kullanışlı olup aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- a) Membran kalınlığı boyunca basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel değerlişlerinin olmadığı ve yürütücü kuvvetin konsantrasyon farklılığından kaynaklanan kimyasal potansiyel değerlişimidir. $\pi$
- b) Donör, akseptör ve membran fazları ile birlikte membran çözelti ara yüzeylerinde termodinamik denge kurulmaktadır. Diğer bir ifade ile ara yüzey reaksiyonları difüzyona göre daha hızlı gerçekleşmektedir.
- c) Membran basit olarak simetrik haldedir. Simetrik haldeki hacimli sıvı membranlarda üç faz karıştırılmaktadır. Difüzyon, ara yüzeylerde birbiriyle karışmamış komşu sınır tabakaları ile sınırlandırılmıştır. Komşu sınır tabakalarının etkileri genellikle ihmal

edilebilir olduğu için göz önüne alınmamaktadır. Simetrik membran kavramı, eşit sulu hacimler, eşit ara yüz alanları ve iki ara yüzeyde eşit sınır tabakası kalınlığı varsayımlarını kapsamaktadır.

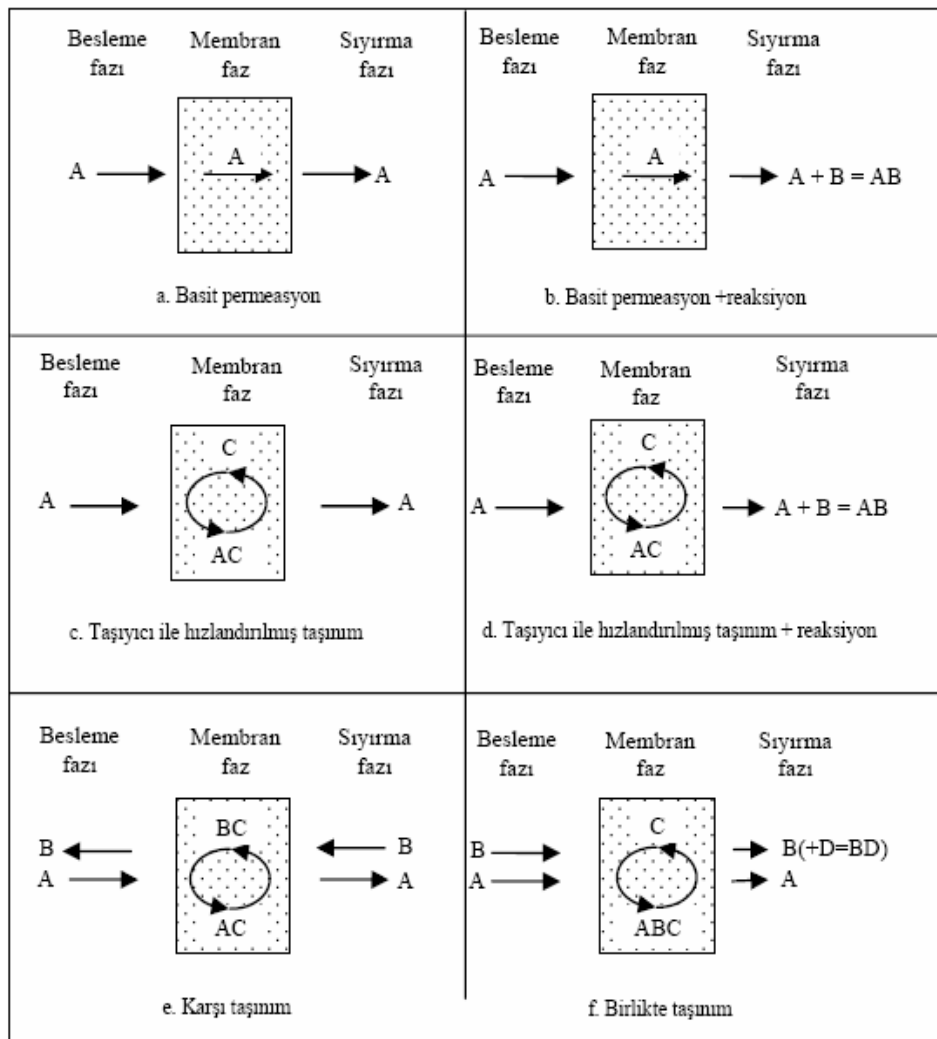
d) Maddeler sulu fazlara dağılırken, taşıyıcı ve kompleksleri tamamıyla membran fazı içinde uniform olarak dağılmıştır.

e) Taşıyıcı ve komplekslerinin difüzyon katsayılarının eşit olduğu varsayılmaktadır (Alpoguz ve Koyundereli Çılgı 2005).

Sıvı membran içerisinde taşınım mekanizmasının bir çok farklı şekli bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 2.4'de gösterilmektedirler. Herhangi bir membran prosesinde önemli hususlardan bir tanesi, membran içinde taşınımı sağlayacak olan yürütücü kuvvetin varlığıdır. Şekil 2.4 (a) ve (b), difüzyon ile taşınımı göstermektedir. Şekil 2.4 (a)'da nüfuz eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak besleme (donör) fazdan alınmaktadır. Başlangıçta nüfuz eden maddenin sıyırma (akseptör) fazdaki konsantrasyonu sıfır olup, zamanla derişim artmaktadır. Membranın her iki tarafında termodinamik denge kurulana kadar yani transfer olabilen bileşenlerin tümü diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit şekli olan bu mekanizma nüfuz eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır. Şekil 2.4 (b)'de, nüfuz eden A maddesi, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı besleme fazından ekstrakte edilmektedir. B reaktifini içeren sıyırma fazı, A'nın her bir molekülünü eşzamanlı olarak AB bileşiği içerisine sıyırır ve tersinmez bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen madde membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada A çözünmüş maddesi konsantrasyon gradiyentine bağlı olarak besleme fazından sıyırma fazına aktarılır. Bu mekanizma ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler ve bunun gibi maddeler transfer edilebilir ve zenginleştirilebilir (Noble ve Stern 1995). Şekil 2.4 (c) ve (d) taşınım aracılık eden taşıyıcı varlığını göstermekte olup basit permeasyon proseslerinden çok daha fazla seçicidir. Şekil 2.4 (e) yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir.

Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonlarının, karşı taşınım iyonları olan protonlarla yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır. Şekil 2.4(f)'de ifade edilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer (Franken 1996).

Son zamanlarda, daha kompleks mekanizmalara dayanan sıvı membran prosesleri geliştirilmiştir. Bunlar, besleme ve sıyırma fazlarının ara yüzeylerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını içermektedirler.



Şekil 2.4 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Franken 1996)

## 2.4. Spektrofotometri

Bir ışın, geçirgen bir katı, sıvı ya da gaz katmanından geçirilirse kimi frekanslarda şiddeti azalır. Bu durumda, madde bu frekansta soğurma (absorpsiyon) yapmıştır. Bu olay temel haldeki molekül ya da atomların daha yüksek enerjili konuma geçmesi ile oluşur. Bu yüksek enerjili konuma "uyarılmış hal" denir.

Moleküler orbitaller  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  ve  $n$  olarak tanımlanır. UV-Görünür bölgedeki ışık soğurumu olayları molekül içindeki elektronik geçişlerden dolaydır. Buna göre elektronik uyarılma bu orbitaller arasındaki geçişlerle oluşur. UV-görünür bölgede oluşan elektronik geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleridir.  $\sigma \rightarrow \pi^*$  ya da  $\pi \rightarrow \sigma^*$  geçişleri yasak geçişlerdir.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri en büyük enerji isteyen geçişlerdir. 200 nm'nin altındaki ultraviyole ışınlar vakum ultraviyole ışınlar denir. Çünkü bu ışınlar hava moleküllerince tamamen soğurulurlar. Ancak vakumda elde edilirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri daha az enerji isteyen geçişlerdir ve görünür bölgede gözlenirler.

Elektromanyetik spektrumun UV-görünür bölgesinde enerji paketleri şeklinde ilerleyen ışığın soğurulması sonucunda temel düzeydeki elektron uyarılmış düzeye geçer. Uyarılmış elektronik düzeyde elektronun kalma süresi  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  saniye olup çözültideki molekülün titreşim, dönme ve öteleme hareketleri sonucu enerji kaybeden elektron temel düzeye döner. Soğurduğu enerjiyi bir ışın olarak yayar (emisyon), enerjisini diğer atomlara çarparak kinetik ısı enerjisi olarak aktarır, kimyasal bir değişimde kullanır ya da bir elektronun kopmasına harcanır. Böylece sürekli olarak tanecikler temel hale döner ve tekrar ışımdan enerji soğurur. Bunun sonucu sürekli soğurma spektrumları elde edilir.

Spektrum, elektromagnetik ışının madde ile etkileşmesi sonucu şiddetlerindeki azalmanın (soğurma, saçılma, yansıma ile olabilir) ya da maddenin saçtığı yeni ışınların (emisyon) şiddetlerinin, elektromagnetik ışının dalga boyuna, sayısına ya da frekansına karşı çizilen değişim eğrileridir.

Soğurma olayı Lambert-Beer yasasına bağlıdır. Bu yasaya göre monokromatik  $I_0$  şiddetindeki bir ışın, soğurucu bir sistemden çıkarken daha düşük bir  $I$  şiddetinde çıkar.



Bu şiddet, giriş şiddeti ile doğru, soğurucu sistemin molar soğurma katsayısı (a), ışığın geçtiği ortamın kalınlığı (b) ve soğurucu sistemin derişimi (c) ile üstel orantılıdır.

$$I = I_0 \cdot e^{-abc}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = a.b.c = A$$

A= Absorbans

Bir ışının çözelti tarafından ne kadar soğurulduğu değişik yollarla saptanır. Genel olarak ölçüm, beş temel bileşenle yapılır. (1) kararlı ışın kaynağı, (2) dalga boyu seçicisi, (3) örnek kabı, (4) örneği geçen ışını bir sinyale dönüştüren düzenek (ışın dedektörü), (5) sinyali bir gösterge ile belirleyen düzenek.

**(1) Işın kaynağı:** Görünür bölgedeki ışınları sağlamak için tungsten flamanlı lambalar yeterlidir. Bu lambalar 320-2500 nm aralığında sürekli spektrum verirler. Ultraviyole (mor ötesi) ışınları elde etmek için çoğunlukla hidrojen ya da döteryum lambaları kullanılır. Bu lambalar 180–375 nm aralığında sürekli spektrum verirler.

**(2) Dalga boyu seçicisi:** Genel olarak gelen ışın demeti, geniş bir dalga boyu aralığındaki ışınları içermektedir. Nicel spektrofotometrik ölçümlerde çok dar bir bant genişliği tercih edilmektedir. Dalga boyu aralığı ne kadar dar olursa analiz de o oranda sağlıklı olur. İstenilen dalga boylu ışınları elde etmek için iki yol vardır. a) Soğurma ya da girişim filtreleri ile b) Monokromatörler ile.

a) Filtreler belli bir bölgedeki ışınları geçirirken, diğer bölgelerdeki ışınları geçirmeyen maddelerdir. Örneğin, renkli camlar soğurma filtreleri olarak kullanılabilir. Girişim filtreleri, yarı saydam iki metalik levha arasında ışık geçirici dielektrik maddelerin yerleştirilmesiyle elde edilirler.

b) Monokromatörler ışınları dalga boylarına göre dağıtan sistemlerdir. Bunlar ya prizmalar ya da optik ağılardır. Prizmalarda ayırma, ışınların prizmadaki kırınma indislerine bağlıdır.

**(3) Örnek kabı:** Kullanılan kaplara hücre ya da küvet denir. Küvetlerin ışının çalışılan bölgesinde soğurma yapmayan türden saydam maddelerden yapılması gerekir.

350 nm'nin altındaki çalışmalar için kuartzdan yapılmış küvetler gerekir. Silikat camları da 350 nm'den 2  $\mu$ 'a kadar kullanılabilir.

**(4) Işın dedektörü:** Işınlarm şiddetini saptamada a) fotovoltaiik piller, b) foto tüpler, c) fotoiletken piller kullanılmaktadır. Fotovoltaiik piller, çoğu kez görünür bölgedeki ışığın şiddetini ölçmede kullanılır. Fotoiletken piller 750-3500 nm aralığında kullanılır.

Spektrofotometreler, dalga boyunu otomatik değiştiren ve değişen dalga boyuna karşı soğurumu kaydeden cihazlardır. Işın kaynağı olarak hidrojen (döteryum) ve tungsten lamba kullanılır. Tek ışın demeti ile çalışan yanında çift ışınla çalışanlar da vardır. Spektrofotometreler nitel ve nicel analiz için çok kullanışlıdır. Sağlıklı bir spektrum almak için bazı etkilerin önceden göz önüne alınması gerekir.

**Nitel analiz:** Nitel analiz, elde edilen spektrumların maksimum soğurma dalga boylarından ve molar soğurmalarından gidilerek yapılır. Elde edilen spektrumlar, standartların spektrumları ile karşılaştırılır. Elde edilen bilgiler diğer spektroskopik bilgilerle pekiştirilirse daha sağlıklı bir tanı yapılabilir.

**Nicel Analiz:** Nicel analizde önce soğurmanın maksimum olduğu dalga boyu seçilir. Bilinmeyen örneğin nicel saptanması için standart çözeltilerle çizilen ve konsantrasyon-soğurma (absorbans) ilişkisini belirleyen eğrilere gereksinim vardır. Bu eğrilere kalibrasyon eğrisi denir. Kalibrasyon eğrilerinden, bilinmeyen saptanan soğurumuna karşılık gelen derişimi bulunur.

Spektrofotometrenin uygulama alanı geniştir. Spektrofotometrik analizler görünür ve ultraviyole bölgede soğurma yapan ya da soğurma yapabilecek bileşiklere dönüştürülebilecek tüm inorganik ve organik maddelere uygulanabilir. Duyarlılığı fazladır.  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ M'lık çözeltiler analizlenebilir. Seçimliliği ve tekrarlanabilirliği iyidir(Tural, 1981).

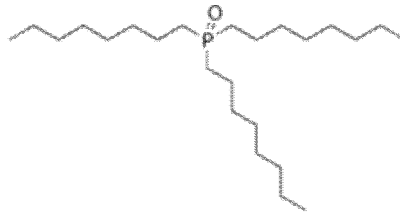
### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal ve Çözeltiler

**Stok standart uranyum çözeltisi:** 0,3564 gram uranil asetatın (Merck) yeterli miktarda HNO<sub>3</sub> ile uranil nitrata çevrilmesi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlanması ile hazırlanan 2000 ppm derişimli stok uranil çözeltisi(2000 mg/L x 0,1 L x 424,15 g bileşik / 238,03 g Uranyum = 0,3564 gram Uranil asetat dihidrat ).

**Stok DBM(1,3-difenil propandion) çözeltisi:** 1,75 g DBM (Merck), 25 mL piridin (Merck) yeterli miktarda izopropil alkolle 500 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**Stok TOPO(tri-n-oktil-fosfinoksit) çözeltisi:** 2,5 g TOPO (Merck) yeni distillenmiş kerozen (gazyağı) ile 500 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır (2,5 g TOPO / 386,63 g/mol TOPO / 0,5 L = 1,293 10<sup>-2</sup> M )

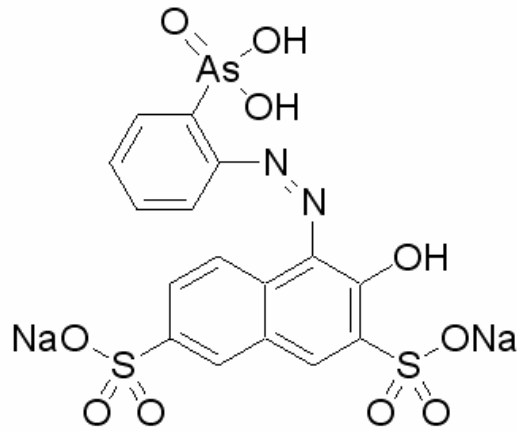


**%10'luk nitrik asit çözeltisi:** Yoğunluğu 1,4 g/mL olan 57,93 mL kütlece %65'lik HNO<sub>3</sub> saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**Stok standart toryum çözeltisi:** 0,2069 g toryum nitratın (Merck) 0,1 mol/L sodyum perklorat ile 100 mL'ye tamamlanması ile hazırlanan 1000 ppm derişimli toryum çözeltisi(Dähn vd., 2002)

**0,1 M TOPO (tri-n-oktil-fosfinoksit) çözeltisi:** 38,6 g Topo'nun (Merck) sikloheksan ile 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**%2'lik Torin reaktifi:** 200 mg torinin saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.



**%20'lik Hidroklorik asit çözeltisi:** Yoğunluğu 1,19 g/mL olan 67 mL kütlece 37'lik HCl saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,1M Sodyum perklorat çözeltisi:** 7,023g sodyum perklorat (Merck) saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,84 g/cm<sup>3</sup> olan 16,6 mL derişik asit saf su ile 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

### 3.2. Kullanılan cihazlar

**UV Spektrofotometresi:** Çözelti ortamındaki toryum ve uranyum derişimini belirlemede Shimadzu UV-1601 model spektrofotometresi kullanılmıştır.



**Resim 3.1** UV Spektrofotometresi

**Çalkalayıcı:** Kesikli çalışmalarda sıvı faz-organik faz temasını ve sabit sıcaklık sağlamak amacı ile ZHWY-200B model orbital çalkalayıcı kullanılmıştır.



**Resim 3.2.** Orbital Çalkalayıcı

**pH metre:** Çalışma ortamı pH ve pH değişiminin belirlenmede WTW Microprocessor pH metresi kullanılmıştır. Ortam başlangıç pH'nı düzenlemede nitrik asit ve sodyum karbonat çözeltileri kullanılmıştır.



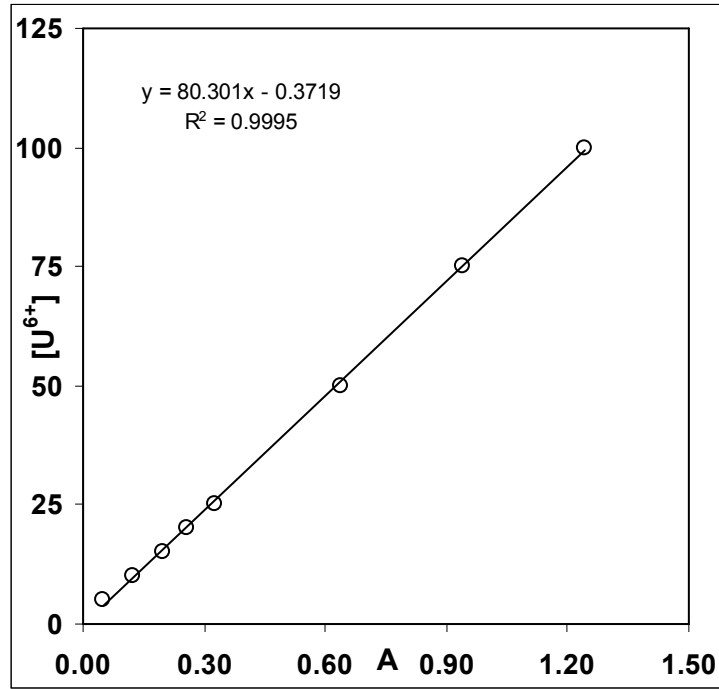
**Resim 3.3** pH metre

### 3.3. Metotlar

#### 3.3.1 DBM-Piridin yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini

Seyreltik sulu ortamda uranyumun kantitatif analizinde “DBM-piridin yöntemi” kullanılmaktadır. Yöntemin esası, organik fazdaki uranyumu DBM reaktifi ile görünür bölgede absorplama yapabilen kompleks yapıya dönüştürmektir.

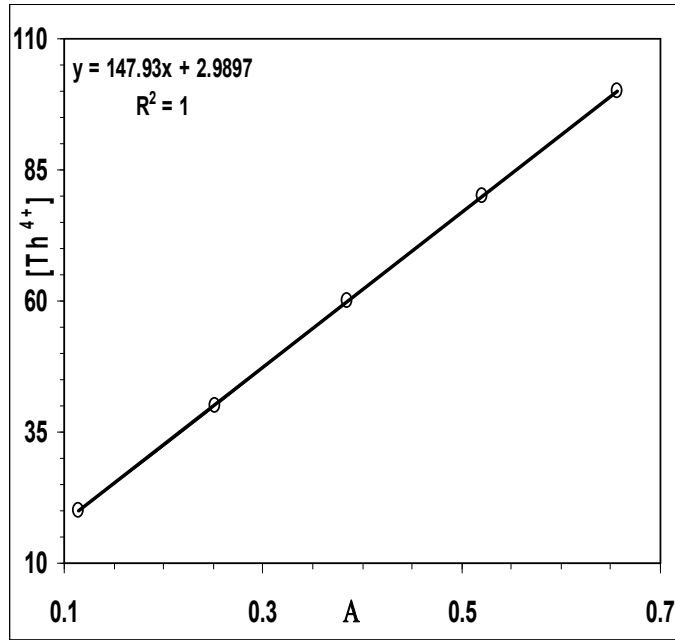
Tüm çalışmalarda sulu faz ile dengedeki organik çözücü ortamındaki  $UO_2^{2+}$  derişimi; organik fazdan alınan 1,67 mL örnek üzerine 5 mL DBM çözeltisi eklenmesi ile hazırlanan karışımın UV Spektrofotometresinde maksimum absorbans gözleendiği 400 nm dalga boyunda absorbans değeri okunarak hesaplanmıştır.  $UO_2^{2+}$  derişimi belli çözeltilerin absorbans değeri okunarak diğer çalışmalarda kullanılmak üzere derişim-absorbans değışim grafiği (Şekil 3.1.) ve denklemi belirlenmiştir.



Şekil 3.1 Uranyum için kalibrasyon grafiği ve denklemi

### 3.3.2 TOPO-Torin yöntemi ile spektrofotometrik toryum tayini

Seyreltik sulu ortamda toryumun kantitatif analizinde “TOPO-Torin yöntemi” kullanılmaktadır. Yöntemin esası, sulu fazdaki toryumu, torin reaktifi ile görünür bölgede absorplama yapabilen kompleks yapıya dönüştürmektir. Tüm çalışmalarda sulu çözelti ortamındaki  $\text{Th}^{4+}$  derişimi; 1 mL örnek üzerine 0.5 mL %20’lik hidroklorik asit çözeltisi, 1 mL %2’lik torin çözeltisi ve 7,5 mL saf su eklenmesi ile hazırlanan karışım belli bir süre çalkalanmış, takiben 10 dk kadar bir süre beklenilmiş ve UV Spektrofotometresinde maksimum absorptans gözlemlendiği 549,5 nm dalga boyunda absorptans değeri okunmuştur.  $\text{Th}^{4+}$  derişimi belli çözeltilerin absorptans değerleri okunarak diğer çalışmalarda kullanmak üzere derişim-absorptans derişim grafiği (Şekil 3.2.) ve denklemi belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Toryum için kalibrasyon grafiği ve denklemi

### 3.3.3. Kesikli ekstraksiyon çalışmaları

#### *Uranyum ekstraksiyonu*

Kesikli uranyum ekstraksiyonu çalışmalarında; kapaklı, sıvı sızdırmaz, yaklaşık 15 mL hacimli deney tüpleri kullanılmıştır. Stok standart uranyum çözeltisi kullanılarak derişimi 113,6 mg/L (ppm) ve pH'ı 1-5 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış ve her bir deney tüpüne 5 mL alınmış ve bir balon jöjeye TOPO/kerosen çözeltilisinden 30 mL konulmuştur. Belirlenen sabit sıcaklıktaki çalkalayıcı içerisine tüpler ve balon jöje yerleştirilmiş, 200 rpm karıştırma hızında 10 dakika süreyle çözeltiler termal dengeye gelene kadar çalkalanmıştır. Deney tüplerinin her birine toplam hacim 10 mL olacak şekilde sulu faz ile eşit hacimde topo/kerosen çözeltilisi ilave edilip 20 dakika aynı sıcaklık ve hızda çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan alınan tüplerdeki organik ve sulu fazların ayrılması için bir süre beklenilmiş ve organik fazdan 1,67 mL örnek alınarak uranyum analizi için hazırlanmış, absorbans değeri okunmuş, sulu ve organik fazdaki UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> derişimi hesaplanmıştır.



Çalışmada sulu faz için uranyum derişimi, çalkalama hızı-süresi sabit tutularak ortam pH'ı, sıcaklığı ve organik fazdaki topo derişimi değişken parametre seçilerek çalışmalar tekrarlanmıştır.

### ***Toryum ekstraksiyonu***

Kesikli toryum ekstraksiyonu çalışmalarında; kapaklı, sıvı sızdırmaz, yaklaşık 15 mL hacimli deney tüpleri kullanılmıştır. Stok standart toryum çözeltisi kullanılarak derişimi 100mg/L (ppm) ve pH'ı 1,5-2-2,5 olan çözeltiler hazırlanmış ve her bir deney tüpüne(toplam 3x6=18 deney tüpü) 2-3-4-5-6 ve 7 mL alınmış ve bir balon jøjeye TOPO/sikloheksan çözeltisinden 30 mL konulmuştur. Belirlenen sabit sıcaklıktaki çalkalayıcı içerisine tüpler ve balon jöje yerleştirilmiş, 200 rpm karıştırma hızında 10 dakika süreyle çözeltiler termal dengeye gelene kadar çalkalanmıştır. Deney tüplerinin her birine toplam hacim 8 mL olacak şekilde TOPO/sikloheksan çözeltisi ilave edilip 20 dakika aynı sıcaklık ve hızda çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan alınan tüplerdeki organik ve sulu fazların ayrılması için bir süre beklenilmiş ve sıvı fazdan 1 mL örnek alınarak toryum analizi için hazırlanmış, absorbans değeri okunmuş, sulu ve organik fazdaki toryum derişimi hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde toryumun organik fazdan sulu faza ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu amaçla çalışmanın birinci bölümünde belirlenen en etkin sulu faz-organik faz hacim oranı (1), en etkin pH (2.0) ve en etkin sıcaklık (25°C) şartlarında organik faza alınan toryumun sulu faza alım şartları çalışılmıştır. Etkin şartlarda sulu faz ile dengede olan organik fazdan sabit bir hacimde (3 mL) alınmış, üzerine eşit hacimde ve aynı sıcaklıkta 0,3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiş, deney tüpleri seçilen sabit sıcaklık ve 200 rpm karıştırma hızında 20 dak. çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan alınan tüpler sulu ve organik fazın ayrılması için bekletilmiş ve sulu fazdan 1 mL örnek alınarak analize hazırlanmıştır. UV Spektrofotometresinde 549,5 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunarak sulu ve organik fazdaki toryum derişimi hesaplanmıştır. Çalışmalar 20, 25, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklar için tekrarlanmıştır.

### 3.3.4. Sürekli ekstraksiyon çalışmaları:

Gerek uranyum gerekse toryumun sürekli ekstraksiyon çalışmalarında resimde görülen ve Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyeleri R.Donat-H.Cetişli tarafından projelendirilen sistem kullanılmıştır (Resim 3.4). Resim 3.4'e göre soldaki reaktör radyoaktif metal iyonun ilk bulunduğu sulu çözelti ortamı olup “DONÖR Faz”, sağdaki reaktör ise radyoaktif metal iyonun son bulunduğu sulu çözelti ortamı olup “AKSEPTÖR Faz”, iki reaktörün üst bölümleri ile bağlantı elemanlarında organik çözücüde çözülmüş reaktif bulunmaktadır ki sadece “ORGANİK Faz” olarak tanımlanacaktır. Programlanan sabit sıcaklıkta çalışabilmek için sirkülasyonlu sabit sıcaklık su banyosundan alınan akışkan tüm reaktör sisteminde dolaştırılmaktadır. Donör ve akseptör fazların karıştırılması manyetik karıştırıcı ile, organik fazın karıştırılması ise mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır.

Ekstraksiyon çalışma başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör, organik veya akseptör fazdan alınan örnek “3.2. Derişim analizleri” bölümünde açıklandığı gibi gerekli işlemlerden sonra örneğin ilgili dalga boyunda UV spektrofotometresinde absorbans değerinin belirlenmesi ve kalibrasyon grafiği esas alınarak hesaplama yapılarak donör, akseptör ve organik fazdaki radyoaktif metal iyonu derişimi belirlenmiştir.



Resim 3.4 Sürekli Ekstraksiyon Sistemi

## 4. BULGULAR

### 4.1. Kesikli Ekstraksiyon Bulguları

Uranyumun sulu fazdan çözücü olarak kerosenin kullanıldığı organik faza kesikli ekstraksiyonu çalışmalarında elde edilen bulgular çalışmada seçilen ortam pH'ı, ortam sıcaklığı ve organik fazdaki TOPO derişimi değişken parametre değerleri ile birlikte toplu olarak Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyon Bulguları

$[U]_{su}^o = 113.6 \text{ ppm} = 4.773 \times 10^{-4} \text{ M}$			$A^o = 1.403$			$[TOPO]_{org} = 1.293 \times 10^{-2} \text{ M}$			
T°C	pH		Organik faz			Sulu faz		$K = [U]_{or} / [U]_{su}$	
	İlk	Son	A	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	ppm	M
25	1	1.38	1.380	111.76	4.696	1.843	0.077	<b>60.651</b>	<b>60.651</b>
	2	2.42	1.375	110.88	4.669	2.717	0.104	40.811	45.066
	3	4.66	1.321	109.37	4.610	4.231	0.163	25.849	28.271
	4	3.41	1.284	104.05	4.372	9.552	0.401	10.892	10.893
	5	3.15	0.222	16.93	0.711	96.673	4.062	0.175	0.175
30	1	1.38	1.375	111.36	4.679	2.244	0.094	<b>49.616</b>	<b>49.615</b>
	2	2.22	1.329	109.66	4.608	3.939	0.165	27.843	27.843
	3	2.93	1.313	106.38	4.470	7.223	0.304	14.727	14.727
	4	2.11	1.266	98.60	4.143	14.998	0.630	6.574	6.574
	5	4.35	0.214	16.29	0.685	97.312	4.088	0.167	0.168
35	1	1.23	1.351	110.43	4.640	3.172	0.133	<b>34.816</b>	<b>34.817</b>
	2	2.02	1.320	106.94	4.493	6.661	0.280	16.054	16.054
	3	2.62	1.291	102.61	4.311	10.990	0.462	9.336	9.336
	4	2.86	1.253	95.46	4.011	18.142	0.762	5.262	5.262
	5	4.21	0.212	15.60	0.656	97.997	4.117	0.159	0.159
40	1	1.15	1.337	108.30	4.550	5.296	0.223	<b>20.450</b>	<b>20.450</b>
	2	1.86	1.311	104.22	4.379	9.384	0.394	11.106	11.105
	3	2.45	1.271	99.00	4.160	14.596	0.613	6.783	6.782
	4	2.81	1.104	85.59	3.596	28.008	1.177	3.056	3.056
	5	4.23	0.189	14.80	0.622	98.796	4.151	0.150	0.150
45	1	1.22	1.317	106.70	4.483	6.902	0.290	<b>15.458</b>	<b>15.459</b>
	2	1.78	1.291	102.11	4.290	11.490	0.483	8.887	8.886
	3	2.31	1.185	94.10	3.954	19.503	0.819	4.825	4.825
	4	2.68	0.905	73.61	3.093	39.989	1.680	1.841	1.841
	5	4.34	0.184	14.37	0.604	99.233	4.169	0.145	0,145

**Tablo 4.2** Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyon Bulguları

$[U]_{su}^0 = 113.6 \text{ ppm} = 4.773 \times 10^{-4} \text{ M}$			$A^0 = 1.403$			$[TOPO]_{org} = 6,465 \times 10^{-3} \text{ M}$			
$T^{\circ}\text{C}$	pH		Organik faz			Sulu faz		$K = [U]_{org} / [U]_{su}$	
	İlk	Son	A	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	ppm	M
25	1	1.36	1.255	101.72	4.274	11.881	0.499	8.561	8.561
	2	2.51	1.319	106.86	4.490	6.742	0.283	<b>15.851</b>	<b>15.851</b>
	3	4.02	1.300	105.33	4.426	8.267	0.347	12.741	12.741
	4	3.38	1.155	95.69	4.020	17.912	0.753	5.342	5.342
	5	4.23	0.103	8.91	0.374	104.692	4.399	0.085	0.085
30	1	1.25	1.218	98.75	4.149	14.853	0.624	6.648	6.648
	2	2.33	1.298	106.17	4.461	7.428	0.312	<b>14.293</b>	<b>14.293</b>
	3	2.87	1.262	103.78	4.360	9.819	0.413	10.569	10.569
	4	3.09	1.098	89.11	3.744	24.490	1.029	3.639	3.639
	5	4.35	0.106	10.43	0.438	103.174	4.335	0.101	0.101
35	1	1.23	1.166	95.97	4.032	17.629	0.741	5.444	5.444
	2	2.06	1.307	105.39	4.428	8.205	0.345	<b>12.845</b>	<b>12.844</b>
	3	2.63	1.284	102.05	4.288	11.552	0.485	8.833	8.834
	4	2.88	0.973	80.37	3.377	33.228	1.396	2.419	2.419
	5	4.25	0.103	9.56	0.402	104.042	4.371	0.092	0.092
40	1	1.14	1.207	92.86	3.902	20.736	0.871	4.478	4.478
	2	1.83	1.285	104.13	4.375	9.472	0.398	<b>10.993</b>	<b>10.993</b>
	3	2.42	1.214	98.43	4.135	15.174	0.638	6.486	6.486
	4	2.75	0.883	71.84	3.019	41.756	1.754	1.721	1.721
	5	4.34	0.122	9.39	0.395	104.211	4.378	0.090	0.090
45	1	1.16	1.100	88.27	3.709	25.329	1.064	3.485	3.485
	2	1.75	1.153	95.53	4.014	18.073	0.759	<b>5.286</b>	<b>5.286</b>
	3	2.39	1.053	87.50	3.676	26.104	1.097	3.352	3.352
	4	2.63	0.826	64.27	2.700	49.334	2.073	1.303	1.303
	5	4.21	0.108	9.25	0.388	104.355	4.385	0.089	0.089
$[U]_{su}^0 = 113.6 \text{ ppm} = 4.773 \times 10^{-4} \text{ M}$			$A^0 = 1.403$			$[TOPO]_{org} = 1.293 \times 10^{-4} \text{ M}$			
$T^{\circ}\text{C}$	pH		Organik faz			Sulu faz		$K = [U]_{org} / [U]_{su}$	
	İlk	Son	A	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	$[UO_2^{2+}]$	$[U] \times 10^4 \text{ M}$	ppm	M
25	1	1.42	0.022	3.45	0.145	110.150	4.628	0.031	0.031
	2	2.46	0.027	3.79	0.159	109.813	4.614	0.034	0.034
	3	3.95	0.040	4.66	0.196	108.937	4.577	<b>0.043</b>	<b>0.043</b>
	4	3.38	0.028	3.85	0.162	109.746	4.611	0.035	0.035
	5	3.12	0.003	2.17	0.091	111.430	4.682	0.019	0.019
30	1	1.36	0.017	3.11	0.131	110.487	4.642	0.028	0.028
	2	2.27	0.022	3.45	0.145	110.150	4.628	0.031	0.031
	3	2.94	0.025	3.65	0.153	109.948	4.620	0.033	0.033
	4	3.15	0.029	3.92	0.165	109.678	4.608	<b>0.036</b>	<b>0.036</b>
	5	4.25	0.004	2.24	0.094	111.363	4.679	0.020	0.020

Toryumun sulu fazdan çözücü olarak sikloheksanın kullanıldığı organik faza kesikli ekstraksiyonu çalışmalarında elde edilen bulgular çalışmada seçilen sulu ve organik faz hacim veya hacim oranı, ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı parametre değerleri ile birlikte toplu olarak Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.3** Toryumun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları

Faz hacim ve oranı			[Th <sup>4+</sup> ] ppm		pH:1.5	[Th <sup>4+</sup> ] ppm		pH:2.0	[Th <sup>4+</sup> ] ppm		pH:2.5
Su	Org	V <sub>or</sub> /V <sub>su</sub>	Su	Org	K	Su	Org	K	Su	Org	K
2	6	3.000	10.534	89.466	8.493	8.315	91.685	11.026	6.096	93.904	15.404
3	5	1.667	10.090	89.910	8.911	4.765	95.235	19.987	6.244	93.756	15.015
4	4	<b>1.000</b>	<b>4.321</b>	<b>95.679</b>	<b>22.142</b>	<b>3.286</b>	<b>96.714</b>	<b>29.436</b>	<b>5.357</b>	<b>94.643</b>	<b>17.669</b>
5	3	0.600	5.061	94.939	18.760	4.321	95.679	22.142	4.617	95.383	20.659
6	2	0.333	6.244	93.756	15.015	4.913	95.087	19.355	3.877	96.123	24.791
7	1	0.143	8.019	91.981	11.470	6.096	93.904	15.404	7.428	92.572	12.463

**Tablo 4.4** Toryumun Sulu Fazdan Organik Faza Ekstraksiyonu Bulguları

Faz	Donör			Organik			Akseptör			
T °C	Á	[Th <sup>4+</sup> ]	m <sub>s</sub> mg	[Th <sup>4+</sup> ] <sub>ilk</sub>	K <sub>1</sub>	[Th <sup>4+</sup> ] <sub>son</sub>	Á	[Th <sup>4+</sup> ]	m <sub>s</sub> mg	K <sub>2</sub>
20	0.011	4.6169	0.0185	95.3831	20.6594	19.6118	0.492	75.7713	0.2273	3.8636
25	0.003	3.4335	0.0137	96.5665	<b>28.1249</b>	18.5763	0.507	77.9902	0.2340	<b>4.1984</b>
30	0.029	7.2797	0.0291	92.7203	12.7369	20.3515	0.469	72.3689	0.2171	3.5560
35	0.030	7.4276	0.0297	92.5724	12.4633	32.9255	0.383	59.6469	0.1789	1.8116
40	0.030	7.4276	0.0297	92.5724	12.4633	36.9196	0.356	55.6528	0.1670	1.5074

#### 4.2. Sürekli Ekstraksiyon Bulguları

Donör ve akseptör faz pH değerlerinin, donör faz başlangıç uranil iyonu derişiminin (100 ppm), organik fazdaki TOPO derişiminin, donör, akseptör ve organik faz karıştırma hızlarının sabit tutulduğu sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak fazlardaki uranil iyonu derişiminin zamanla değişim değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir. Çalışma süresi bazı çalışmalarda 170 dakikaya kadar sürdürülmüş ise de tablolarda aynı süre için elde edilen değerler verilmiştir.

**Tablo 4.5** Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Uranil İyonu Derişiminin Zamanla Değişim Bulguları

Donör pH:1,5 HNO <sub>3</sub>			Aksep. pH:1,0 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			[TOPO] <sub>org.</sub> = 1.293x10 <sup>-2</sup> M				
T °C	20					25				
rpm	700		50		500	700		50		500
Faz	Donör		Organik		Aksep.	Donör		Organik		Aksep.
t dk	A	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]	A	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]	A	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]	A	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]
0	1,234	100,0	0,000	0,000	0,000	1,234	100,0	0,000	0,000	0,000
5	0,960	78,028	0,050	5,337	16,635	0,856	69,676	0,005	2,305	28,020
10	0,793	64,616	0,103	8,908	26,475	0,616	50,402	0,056	5,741	43,857
15	0,620	50,723	0,169	13,356	35,921	0,478	39,319	0,083	7,561	53,120
20	0,510	41,889	0,218	16,658	41,453	0,356	29,521	0,123	10,256	60,223
25	0,390	32,252	0,276	20,566	47,182	0,274	22,936	0,132	10,863	66,201
30	0,330	27,433	0,289	21,442	51,125	0,218	18,439	0,142	11,536	70,025
35	0,275	23,016	0,308	22,722	54,261	0,174	14,905	0,146	11,806	73,289
40	0,239	20,125	0,308	22,722	57,152	0,138	12,014	0,150	12,076	75,910
45	0,190	16,190	0,316	23,261	60,548	0,105	9,364	0,155	12,412	78,224
50	0,168	14,423	0,307	22,655	62,922	0,082	7,517	0,158	12,615	79,869
55	0,126	11,050	0,316	23,261	65,688	0,062	5,911	0,154	12,345	81,744
60	0,107	9,525	0,302	22,318	68,157	0,045	4,545	0,142	11,536	83,918
65	0,088	7,999	0,289	21,442	70,559	0,035	3,742	0,124	10,323	85,934
70	0,070	6,553	0,272	20,297	73,150	0,022	2,698	0,114	9,650	87,652
75	0,062	5,911	0,239	18,073	76,016	0,014	2,056	0,101	8,774	89,170
80	0,048	4,786	0,221	16,860	78,354	0,008	1,574	0,087	7,830	90,596
85	0,034	3,662	0,202	15,580	80,758	0,005	1,333	0,075	7,022	91,645
90	0,024	2,859	0,185	14,434	82,707	0,003	1,173	0,062	6,146	92,682
95	0,022	2,698	0,168	13,288	84,013	0,003	1,173	0,051	5,404	93,423
Faz	Donör		Organik		Aksep.	Donör		Organik		Aksep.
T °C	30					35				
0	1,234	100,0	0,000	0,000	0,000	1,234	100,0	0,000	0,000	0,000
5	0,910	74,012	0,142	11,536	14,451	1,156	93,768	0,048	5,202	1,030
10	0,726	59,235	0,226	17,197	23,568	0,997	80,999	0,118	9,919	9,082
15	0,599	49,004	0,274	20,431	30,564	0,850	69,194	0,186	14,501	16,305
20	0,498	40,925	0,305	22,520	36,555	0,662	54,096	0,309	22,790	23,114
25	0,426	35,143	0,320	23,531	41,326	0,546	44,780	0,346	25,283	29,937
30	0,360	29,843	0,328	24,070	46,087	0,412	34,019	0,409	29,528	36,453
35	0,290	24,221	0,335	24,542	51,237	0,326	27,112	0,453	32,493	40,395
40	0,240	20,206	0,345	25,216	54,579	0,263	22,053	0,479	34,245	43,702
45	0,198	16,833	0,339	24,811	58,356	0,202	17,154	0,498	35,526	47,320
50	0,159	13,701	0,321	23,598	62,701	0,158	13,620	0,503	35,863	50,517
55	0,132	11,532	0,304	22,453	66,015	0,119	10,488	0,518	36,873	52,638
60	0,110	9,766	0,284	21,105	69,129	0,085	7,758	0,531	37,749	54,493
65	0,090	8,159	0,257	19,286	72,555	0,063	5,991	0,521	37,075	56,933
70	0,075	6,955	0,232	17,601	75,444	0,043	4,385	0,509	36,267	59,348
75	0,063	5,991	0,212	16,253	77,756	0,030	3,341	0,487	34,784	61,875
80	0,048	4,786	0,194	15,040	80,173	0,024	2,859	0,463	33,167	63,974
85	0,037	3,903	0,179	14,030	82,067	0,018	2,377	0,431	31,011	66,612
90	0,027	3,100	0,161	12,817	84,083	0,016	2,217	0,395	28,585	69,199
95	0,021	2,618	0,148	11,941	85,441	0,012	1,895	0,364	26,496	71,609

**Tablo 4.6.** Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Derişiminin Zamanla Değişim Bulguları

Donör pH:2 HNO <sub>3</sub>			Aksep. 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			[TOPO] <sub>org.</sub> =0,1 M						
T °C	20						25					
rpm	700		700		75	Faz	700		700		75	
Faz	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Aksep.		Org.	
t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	
0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	
15	0.298	47.073	0.006	3.877	49.050	10	0.195	31.836	0.033	7.871	60.293	
25	0.135	22.960	0.026	6.836	70.204	20	0.108	18.966	0.085	15.564	65.470	
30	0.085	15.564	0.040	8.907	75.529	30	0.066	12.753	0.138	23.404	63.843	
40	0.050	10.386	0.068	13.049	76.565	40	0.026	6.836	0.180	29.617	63.547	
55	0.015	5.209	0.143	24.144	70.648	50	0.009	4.321	0.221	35.682	59.997	
65	0.000	2.990	0.185	30.357	66.654	60	0.000	2.990	0.252	40.268	56.742	
75	0.000	2.990	0.225	36.274	60.736	70	0.000	2.990	0.278	44.114	52.896	
85	0.000	2.990	0.245	39.233	57.778	80	0.000	2.990	0.302	47.665	49.346	
95	0.000	2.990	0.265	42.191	54.819	90	0.000	2.990	0.321	50.475	46.535	
105	0.000	2.990	0.278	44.114	52.896	100	0.000	2.990	0.338	52.990	44.020	
115	0.000	2.990	0.295	46.629	50.381	110	0.000	2.990	0.351	54.913	42.097	
125	0.000	2.990	0.306	48.256	48.754	120	0.000	2.990	0.361	56.392	40.618	
135	0.000	2.990	0.315	49.588	47.423	130	0.000	2.990	0.372	58.020	38.991	
145	0.000	2.990	0.322	50.623	46.387	140	0.000	2.990	0.377	58.759	38.251	
155	0.000	2.990	0.327	51.363	45.647	150	0.000	2.990	0.382	59.499	37.511	
165	0.000	2.990	0.332	52.102	44.908	160	0.000	2.990	0.387	60.239	36.772	
175	0.000	2.990	0.332	52.102	44.908	170	0.000	2.990	0.392	60.978	36.032	
185	0.000	2.990	0.332	52.102	44.908	180	0.000	2.990	0.395	61.422	35.588	
195	0.000	2.990	0.332	52.102	44.908	190	0.000	2.990	0.395	61.422	35.588	
205	0.000	2.990	0.332	52.102	44.908	200	0.000	2.990	0.395	61.422	35.588	

Donör ve akseptör faz pH değerlerinin, donör faz başlangıç toryum iyonu derişiminin (100 ppm), organik fazdaki topo derişiminin, donör, akseptör ve organik faz karıştırma hızlarının sabit veya değişken tutulduğu sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak fazlardaki toryum iyonu derişiminin zamanla değişim değerleri Tablo 4.6 - 4.8'de verilmiştir. Çalışma süresi bazı çalışmalarda 300 dakikaya kadar sürdürülmüş ise de tablolarda aynı süre için elde edilen değerler verilmiştir.

**Tablo 4.7** Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Derişiminin Zamanla Değişim Bulguları

Donör pH:2 HNO <sub>3</sub>			Aksep. 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			[TOPO]org.=0,1 M						
T °C	30						35					
rpm	700		700		75	Faz	700		700		75	
Faz	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Aksep.		Org.	
t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	
0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	
10	0.130	22.221	0.038	8.611	69.168	10	0.298	47.073	0.011	4.617	48.310	
20	0.080	14.824	0.091	16.451	68.725	20	0.185	30.357	0.040	8.907	60.736	
30	0.054	10.978	0.138	23.404	65.618	30	0.122	21.037	0.068	13.049	65.914	
40	0.030	7.428	0.178	29.321	63.251	40	0.080	14.824	0.103	18.226	66.949	
50	0.010	4.469	0.210	34.055	61.476	50	0.053	10.830	0.133	22.664	66.506	
60	0.000	2.990	0.240	38.493	58.517	60	0.024	6.540	0.160	26.659	66.801	
70	0.000	2.990	0.260	41.452	55.559	70	0.008	4.173	0.187	30.653	65.174	
80	0.000	2.990	0.278	44.114	52.896	80	0.000	2.990	0.210	34.055	62.955	
90	0.000	2.990	0.295	46.629	50.381	90	0.000	2.990	0.228	36.718	60.293	
100	0.000	2.990	0.312	49.144	47.866	100	0.000	2.990	0.245	39.233	57.778	
110	0.000	2.990	0.327	51.363	45.647	110	0.000	2.990	0.255	40.712	56.298	
120	0.000	2.990	0.338	52.990	44.020	120	0.000	2.990	0.267	42.487	54.523	
130	0.000	2.990	0.350	54.765	42.245	130	0.000	2.990	0.278	44.114	52.896	
140	0.000	2.990	0.355	55.505	41.505	140	0.000	2.990	0.288	45.594	51.417	
150	0.000	2.990	0.357	55.801	41.210	150	0.000	2.990	0.300	47.369	49.642	
160	0.000	2.990	0.360	56.245	40.766	160	0.000	2.990	0.307	48.404	48.606	
170	0.000	2.990	0.362	56.540	40.470	170	0.000	2.990	0.309	48.700	48.310	
180	0.000	2.990	0.362	56.540	40.470	180	0.000	2.990	0.311	48.996	48.014	
190	0.000	2.990	0.362	56.540	40.470	190	0.000	2.990	0.313	49.292	47.719	
200	0.000	2.990	0.362	56.540	40.470	200	0.000	2.990	0.313	49.292	47.719	



**Tablo 4.8** Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Toryum İyonu Derişiminin Zamanla Değişim Bulguları

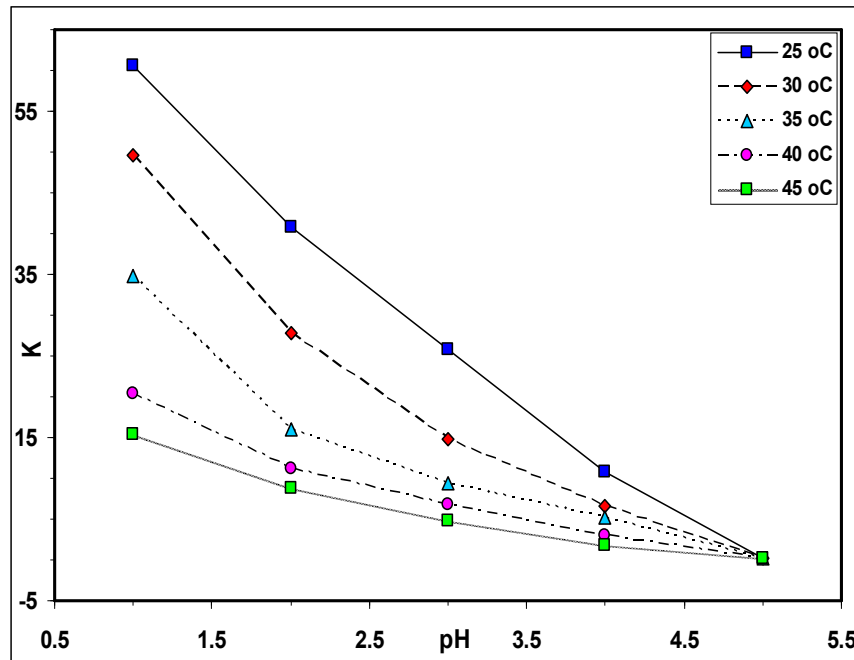
Donör pH: 2 HNO <sub>3</sub>			Aksep. 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			[Topo]org. =0,1 M						
T °C	25						25					
rpm	700		700		75	Faz	500		500		75	
Faz	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Aksep.		Org.	
t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	t dk	A	[Th <sup>+4</sup> ]	A	[Th <sup>+4</sup> ]	[Th <sup>+4</sup> ]	
0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	0	0.656	100.032	0.000	0.000	0.000	
10	0.145	24.440	0.020	5.948	69.612	10	0.569	87.162	0.000	0.000	12.838	
20	0.082	15.120	0.065	12.605	72.275	20	0.498	76.659	0.000	0.000	23.341	
30	0.048	10.090	0.107	18.818	71.091	30	0.439	67.931	0.000	0.000	32.069	
40	0.020	5.948	0.147	24.735	69.316	40	0.368	57.428	0.000	0.000	42.572	
50	0.009	4.321	0.183	30.061	65.618	50	0.287	45.446	0.003	3.433	51.121	
60	0.005	3.729	0.209	33.907	62.364	60	0.215	34.795	0.018	5.652	59.553	
70	0.000	2.990	0.235	37.753	59.257	70	0.150	25.179	0.032	7.723	67.097	
80	0.000	2.990	0.254	40.564	56.446	80	0.101	17.931	0.048	10.090	71.979	
90	0.000	2.990	0.277	43.966	53.044	90	0.059	11.718	0.065	12.605	75.677	
100	0.000	2.990	0.298	47.073	49.937	100	0.037	8.463	0.081	14.972	76.565	
110	0.000	2.990	0.315	49.588	47.423	110	0.022	6.244	0.100	17.783	75.973	
120	0.000	2.990	0.327	51.363	45.647	120	0.015	5.209	0.120	20.741	74.050	
130	0.000	2.990	0.334	52.398	44.612	130	0.008	4.173	0.141	23.848	71.979	
140	0.000	2.990	0.343	53.730	43.281	140	0.005	3.729	0.161	26.806	69.464	
150	0.000	2.990	0.350	54.765	42.245	150	0.000	2.990	0.177	29.173	67.837	
160	0.000	2.990	0.354	55.357	41.653	160	0.000	2.990	0.193	31.540	65.470	
170	0.000	2.990	0.356	55.653	41.358	170	0.000	2.990	0.210	34.055	62.955	
180	0.000	2.990	0.356	55.653	41.358	180	0.000	2.990	0.226	36.422	60.588	
190	0.000	2.990	0.356	55.653	41.358	190	0.000	2.990	0.242	38.789	58.222	
200	0.000	2.990	0.356	55.653	41.358	200	0.000	2.990	0.257	41.008	56.003	
						210	0.000	2.990	0.269	42.783	54.227	
						220	0.000	2.990	0.279	44.262	52.748	
						230	0.000	2.990	0.290	45.889	51.121	
						240	0.000	2.990	0.298	47.073	49.937	
						250	0.000	2.990	0.305	48.108	48.902	
						260	0.000	2.990	0.315	49.588	47.423	
						270	0.000	2.990	0.324	50.919	46.091	
						280	0.000	2.990	0.334	52.398	44.612	
						290	0.000	2.990	0.345	54.026	42.985	
						300	0.000	2.990	0.348	54.469	42.541	

## 5. TARTIŞMA

### 5.1. Kesikli Ekstraksiyon Çalışmaları

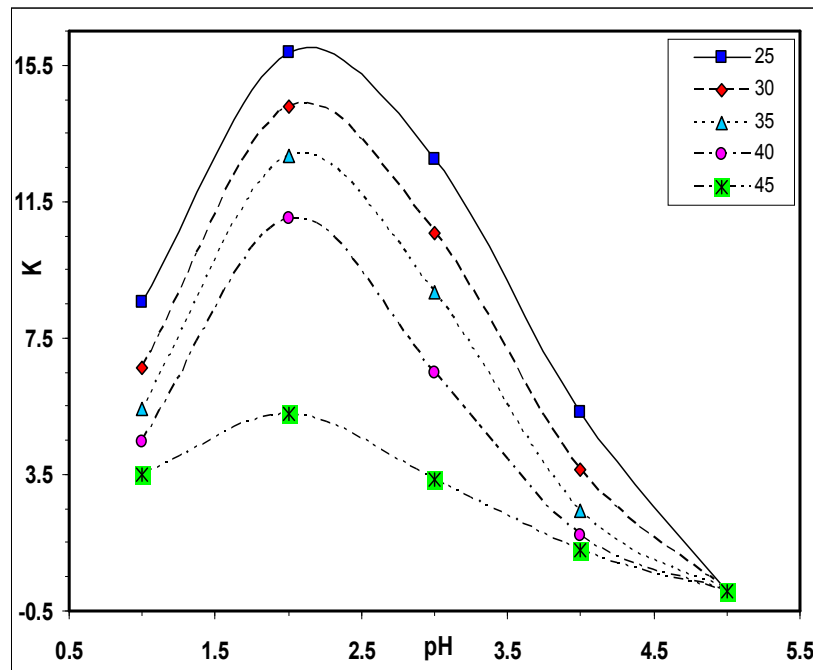
#### *Uranyum*

Tablo 4.1’de verilen bulgular dikkate alındığında tüm çalışma sıcaklıklarında pH 3’e kadar sulu fazdaki uranyumun %80’den fazlası organik faza alınabilmekte, sıcaklık ve pH düştükçe oran %98’e kadar artmaktadır. Uranyumun organik fazdaki derişiminin sulu fazdaki derişimine oranı olan dağılım katsayısının ortam sıcaklık ve pH değeri ile değışimi Şekil 5.1’de verilmiş olup dağılım katsayısının ortam sıcaklık ve pH değerinden etkilendiği görölmektedir. Aynı sıcaklıkta ortam pH değerinin yükselmesi ile K dağılım katsayısı küçölmektedir. Uranyum çözeltili ortamının pH değerine bağlı olarak uranil iyonu ve bu iyonun hidrolizi sonucu oluşan farklı yüklü hidroksi uranil iyonları halinde bulunmaktadır. Organik fazdaki TOPO reaktifi tercihli olarak uranil iyonu ile mükemmel kompleks oluşturarak iyonu sulu fazdan organik faza taşımaktadır. En etkin taşınma pH 1’de ve 25°C sıcaklıkta gerçekleşmektedir.



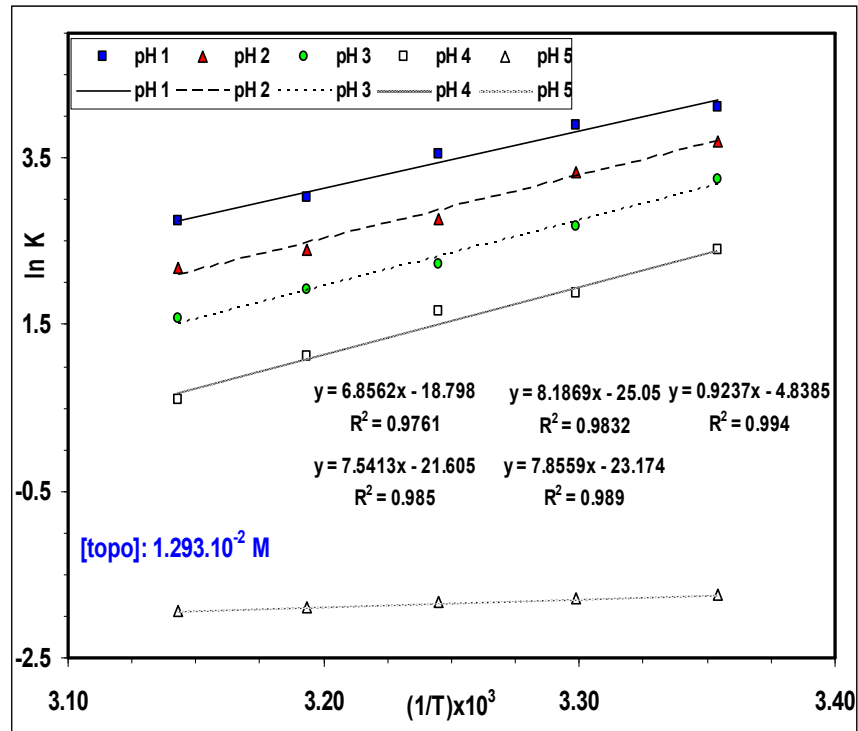
Şekil 5.1 Uranyl iyonu dağılım katsayısının ortam sıcaklığı ve pH ile değışimi

Ortam sıcaklığı, pH değeri, sulu fazdaki uranil iyonu derişimi değiştirilmeden organik fazdaki TOPO derişimi  $1.293 \cdot 10^{-2}$  M'dan  $6.465 \cdot 10^{-3}$  M'a düşürülerek elde edilen veriler Tablo 4.2'de, dağılım katsayılarının ortam sıcaklık ve pH değeri ile değişim grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Uranil iyonunun sulu fazdan organik faza alımında pH etkisi kısmen değişmiş olup en yüksek alım ve dağılım katsayısı pH 2'de gerçekleştiği, daha yüksek pH değerlerinde alım oranı ve dağılım katsayısının küçüldüğü bulunmuştur. Önceki bölümde olduğu gibi alım oranı ve dağılım katsayısı sıcaklık artışı ile küçülmektedir.

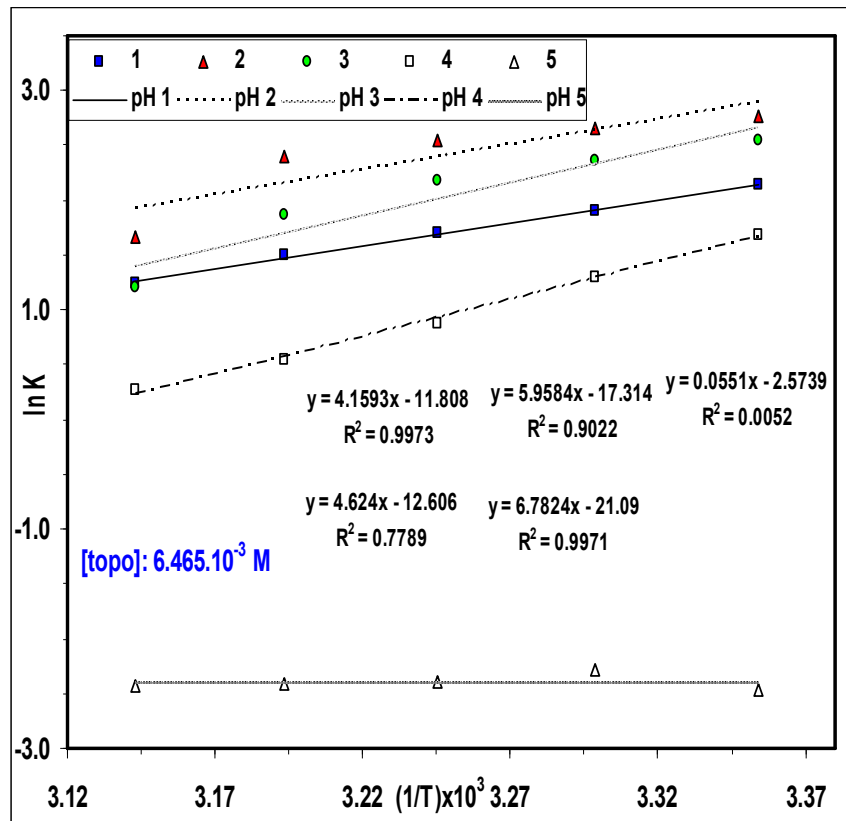


Şekil 5.2 Uranil iyonu dağılım katsayısının ortam sıcaklığı ve pH ile değişimi

İki farklı TOPO derişimi için hesaplanan K dağılım katsayılarının sıcaklık ile değişimi  $\ln K = - (\Delta H / R) (1/ T) + I$  denklemi dikkate alınarak hazırlanan  $(1/T)$  ye karşı  $\ln K$  değişim grafikleri Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.3 Uranil iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri

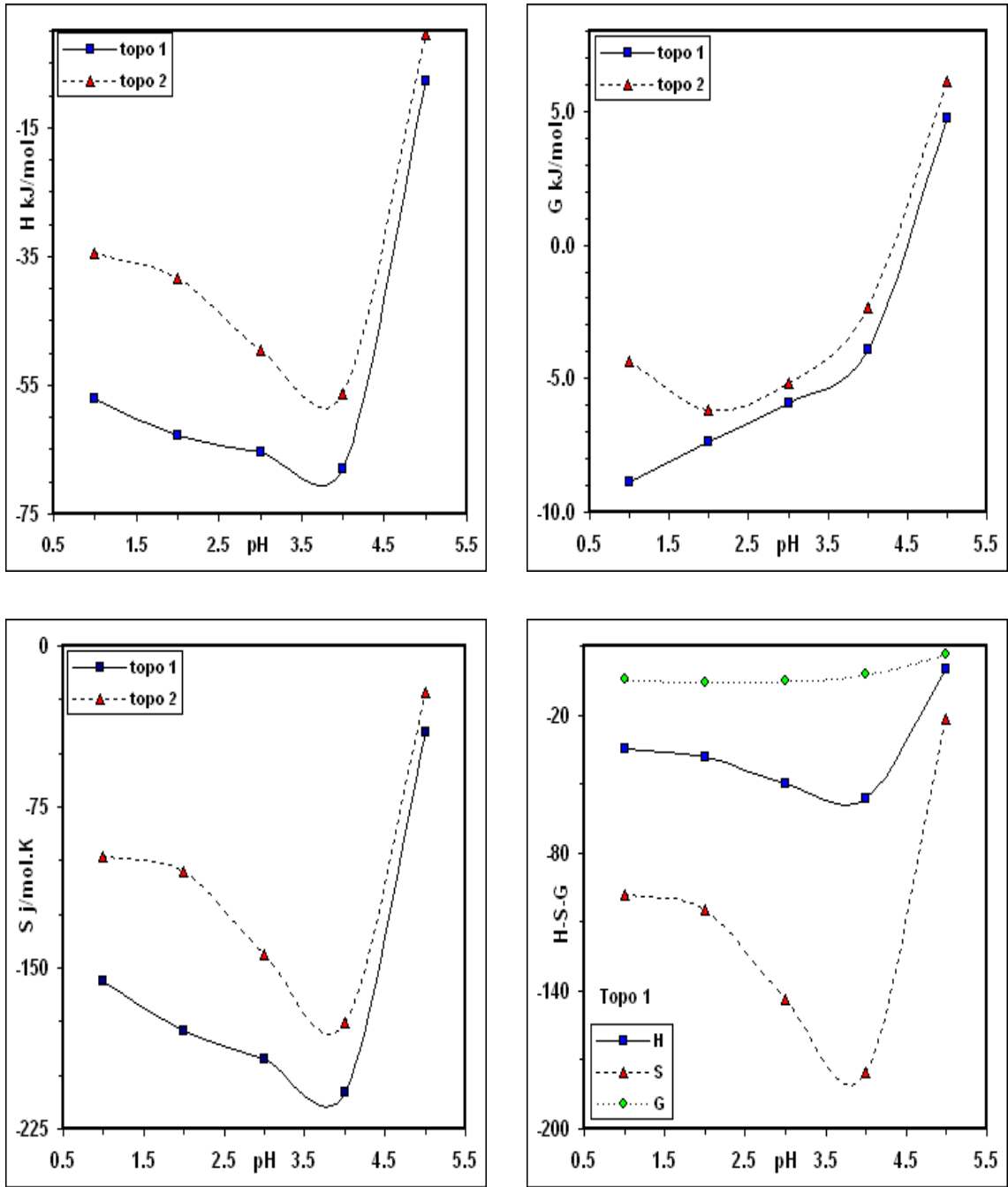


Şekil 5.4 Uranil iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri

**Tablo 5.1** Uranil İyonunun Sulu Fazdan Organik Faza Alımı Termodinamik Büyüklükleri

pH		1.0		2.0		3.0		4.0		5.0	
[topol]	T K	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta S$
<b>1.293x10<sup>-2</sup> M</b>	298.15	-10176	-157.06	-9193.8	-179.46	-8061.8	-192.02	-5919.5	-208.44	4320.5	-40.25
	303.15	-9840.4	-155.57	-8384.3	-179.17	-6779.0	-193.09	-4746.3	-208.87	4505.1	-40.19
	308.15	-9095.2	-155.47	-7111.8	-180.39	-5723.2	-193.38	-4254.0	-207.08	4706.3	-40.19
	313.15	-7857.4	-156.94	-6267.9	-180.20	-4984.1	-192.65	-2908.4	-208.07	4942.0	-40.31
	318.15	-7242.6	-156.40	-5778.3	-178.91	-4162.8	-192.21	-1614.3	-208.87	5107.7	-40.19
<b>J/mol</b>	<b>Ort.</b>	<b>-8842.3</b>	<b>-156.29</b>	<b>-7347.2</b>	<b>-179.62</b>	<b>-5942.2</b>	<b>-192.67</b>	<b>-3888.5</b>	<b>-208.27</b>	<b>4716.3</b>	<b>-40.23</b>
<b>J/mol</b>	$\Delta H_{ort}$	<b>-57002.45</b>		<b>-62698.37</b>		<b>-65313.95</b>		<b>-68065.89</b>		<b>-7679.64</b>	
<b>6.465x10<sup>-3</sup> M</b>	298.15	-5322.6	-98.13	-6849.5	-105.97	-6308.1	-145.00	-4153.5	-175.20	6107.9	-22.02
	303.15	-4774.6	-98.32	-6703.7	-104.70	-5942.9	-143.81	-3255.4	-175.27	5777.1	-20.57
	308.15	-4341.3	-98.13	-6540.5	-103.53	-5581.3	-142.65	-2262.9	-175.65	6116.3	-21.34
	313.15	-3903.4	-97.96	-6241.4	-102.83	-4867.9	-142.65	-1412.8	-175.56	6266.5	-21.47
	318.15	-3302.3	-98.31	-4404.1	-106.99	-3199.3	-145.65	-699.4	-175.04	6410.9	-21.59
<b>J/mol</b>	<b>Ort.</b>	<b>-4328.8</b>	<b>-98.17</b>	<b>-6147.8</b>	<b>-104.81</b>	<b>-5179.9</b>	<b>-143.95</b>	<b>-2356.8</b>	<b>-175.34</b>	<b>6135.7</b>	<b>-21.40</b>
<b>J/mol</b>	$\Delta H_{ort}$	<b>-34580.42</b>		<b>-38443.94</b>		<b>-49538.87</b>		<b>-56388.87</b>		<b>-458.10</b>	

Değişim grafiklerinde görüldüğü gibi verilerin lineerliği mükemmel yakındır. Şekildeki doğru denklemleri eğim ve ordinatı kesim değerleri ve  $\Delta G = -R T \ln K = \Delta H - T \Delta S$  denklemi esas alınarak hesaplanan termodinamik büyüklükler toplu olarak Tablo 5.1’de, ilgili özelliklerin ortam pH değeri ile değişim grafikleri ise Şekil 5.5’de verilmiştir. Tablo ve şekillerde görüldüğü gibi aynı TOPO derişimli organik faz durumunda ortam pH ile termodinamik büyüklükler değişmektedir. Tüm pH değerleri için ekstraksiyon entalpisi ve entropisi negatif olup en büyük negatif değer pH: 4’de gerçekleşmektedir. Olay ekzotermik ve uranil iyonu organik fazda kompleks olarak bulunması nedeni ile daha düzenli bir yapıya dönüşmektedir. Ekstraksiyon serbest enerjisi ortam pH’ının artması ile negatif değer küçülmekte ve pH 5 için pozitif değer almaktadır. Düşük pH değerlerinde uranil iyonu bol ve TOPO reaktifi ile istemli kompleksleşebilirken pH’ın artması ile uranil iyonu azaldığı, hidroliz ürünü hidroksi uranil yapılar oluştuğu için kompleksleşme güçleşmekte ve pH 5’de istemsiz hale gelmektedir.

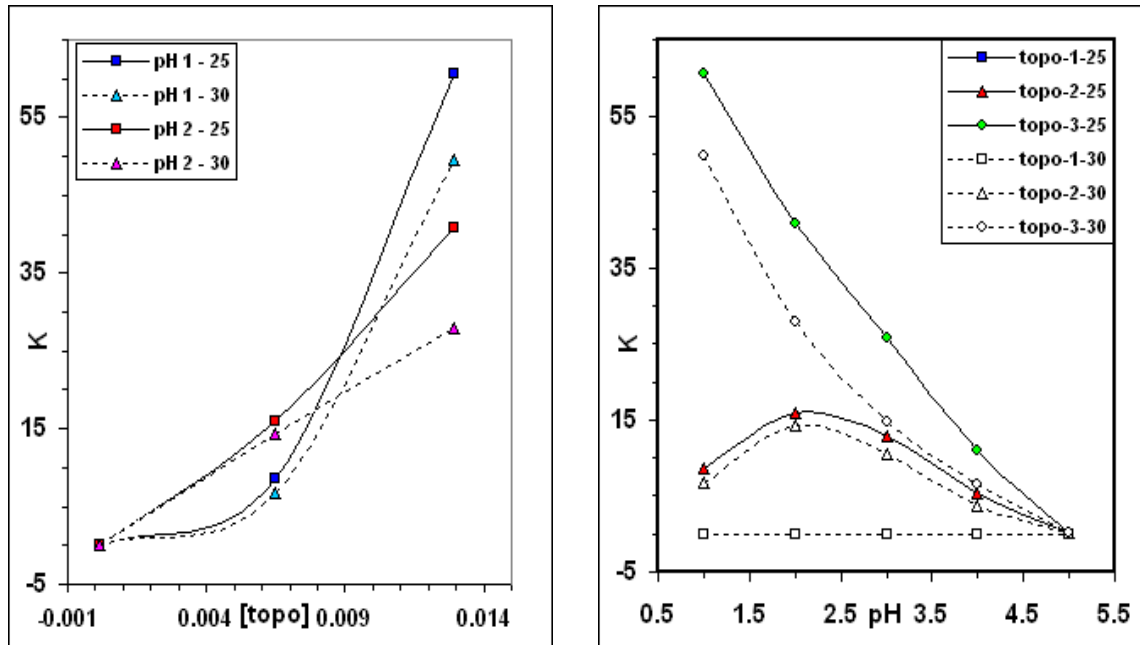


Şekil 5.5 Uranil iyonu ekstraksiyonu termodinamik büyüklüklerinin ortam pH'ı ile değişim grafikleri

Uranil iyonu ile kompleks oluşturduğu için organik fazdaki TOPO reaktif derişiminin azalması gerek olay entalpisi ve gerekse olay entropisi negatif büyüklüğünün küçülmesine neden olmaktadır.

Aynı ortam sıcaklık, pH şartlarında organik fazdaki TOPO derişiminin azalması (sırası ile TOPO-1, TOPO-2 ve TOPO-3) ile uranil iyonunun organik faza alım oranı azalmakta ve dağılım katsayısı etkin şekilde küçülmektedir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2).

TOPO reaktifi uranil iyonu ile etkin kompleks oluşturmakta; hidroliz nedeni ile ortam pH'ı artıkça uranil iyonu azalmaktadır. Ortamdaki uranil iyonu ve TOPO reaktif derişiminin azalması ile ve kompleksleşmenin ekzotermik olması nedeni ile sıcaklık artışı ile kompleksleşme azalmaktadır. Ortam sıcaklığı, pH'ı ve TOPO reaktif derişiminin dağılım katsayısı üzerindeki etkisi Şekil 5.6'da verilmiştir. Etkin bir ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için TOPO reaktif derişimi uranil iyonu derişiminden daha yüksek (on kat gibi), ortam sıcaklığının 25°C, ortam pH'm ise 2 olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

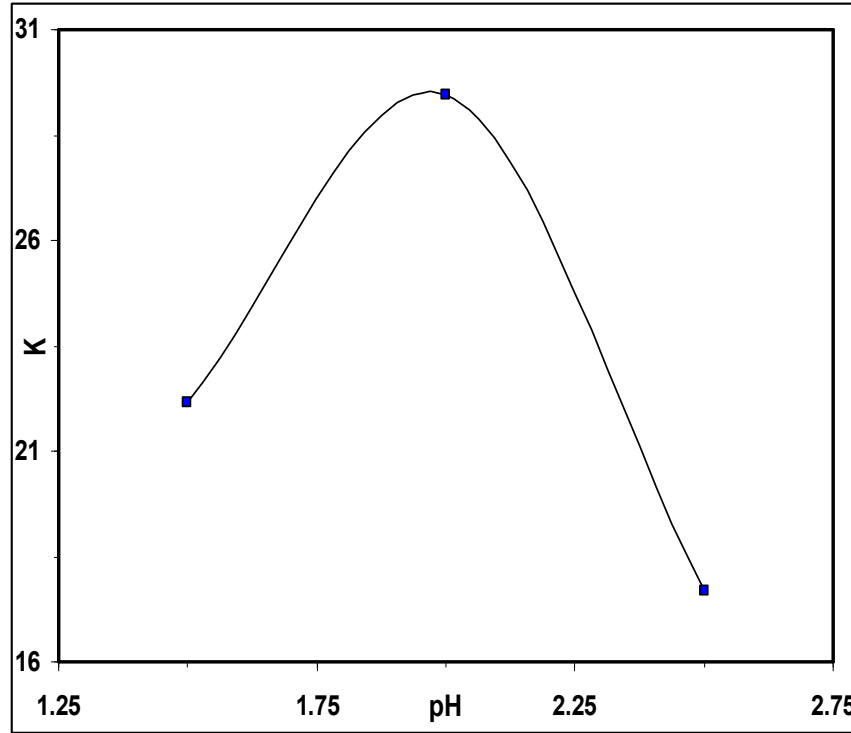


Şekil 5.6 Dağılım katsayısının ortam pH'ı, sıcaklığı ve TOPO derişimine bağımlılığı

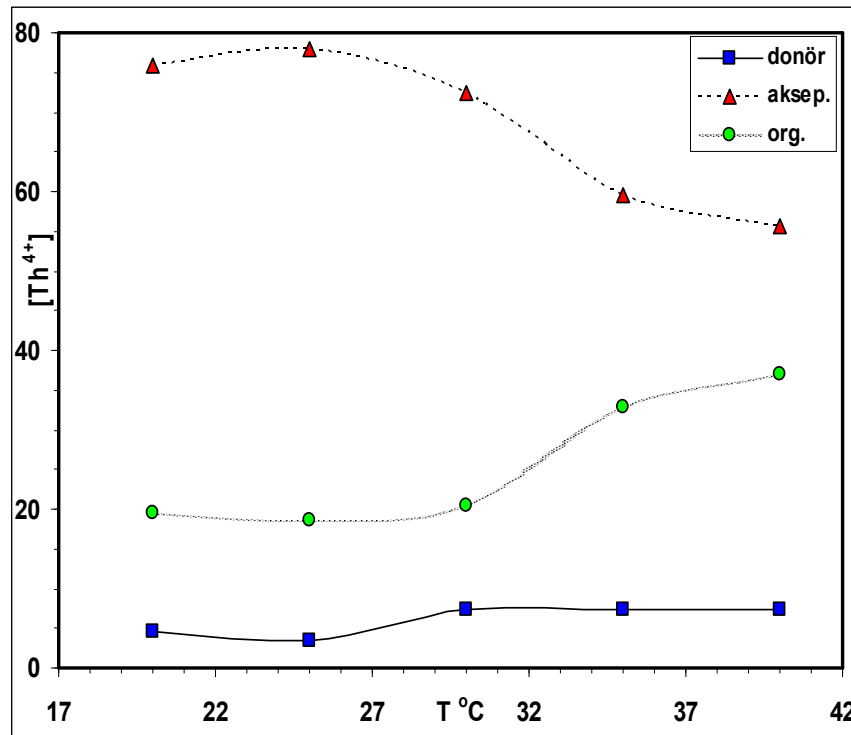
### Toryum

Sulu fazdaki toryum iyonu başlangıç derişiminin sürekli 100 ppm alındığı, ortam pH'ın nitrik asit ile düzenlendiği ve organik fazdaki TOPO derişiminin ise sürekli 0.1 M alındığı, çalışma sıcaklığının sabit ve 25°C olarak seçildiği Tablo 4.3'de verilen bulgular dikkate alındığında sulu fazdaki toryum iyonunun %90'dan fazlasının organik faza alınabildiği bulunmuştur. Dağılım katsayısının ortam pH değeri ile değişimi Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekilde ve Tablo 4.3'de görüldüğü gibi fazların eşit hacimli olması durumunda dağılım katsayısı ortam pH'ı ile değişmekte, pH 2'de en büyük değere sahip olmaktadır. Teorik bölümde açıklandığı gibi sulu ortamda pH 2 ve daha düşük değerlerinde toryum  $Th^{4+}$  iyonu halinde ve pH yükseldikçe hidroliz ürünleri

$[\text{Th}(\text{OH})_n]^{(4-n)+}$  etkin hale geçmektedir.  $\text{Th}^{4+}$  iyonu TOPO reaktifi ile etkin kompleksleşmesine karşın hidroksi iyonları kompleksleşmemektedir. Bu nedenle dağılım katsayısı pH 2'den daha düşük ve yüksek olması durumunda küçülmektedir.



Şekil 5.7 Toryuma ait dağılım katsayısının ortam pH'ı ile değişim grafiği



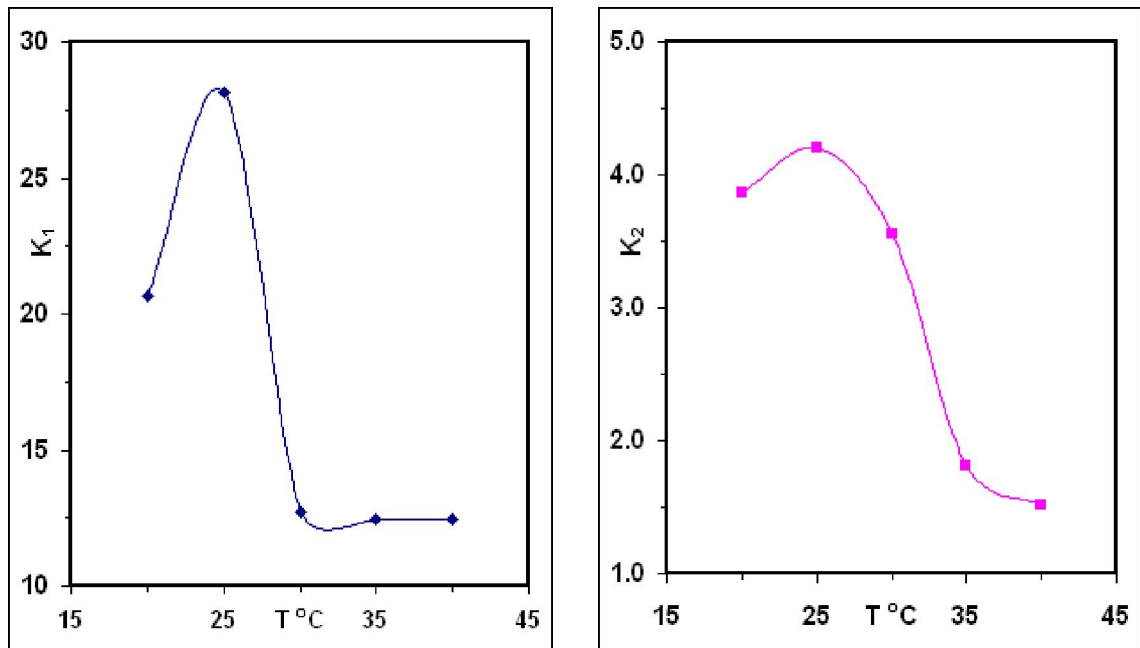
Şekil 5.8 100 ppm  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun fazlardaki dağılımının sıcaklık ile değişim grafiği



Donör faz olarak tanımlanan ilk sulu fazdaki toryum iyonu başlangıç derişiminin sürekli 100 ppm, ortam pH'ın nitrik asit ile düzenlendiği sürekli 2.0, sikloheksanın kullanıldığı organik fazdaki TOPO derişiminin sürekli 0.1 M, akseptör faz olarak tanımlanan ikinci sulu fazın 0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alındığı, çalışma sıcaklığının değişken olarak seçildiği Tablo 4.4'de verilen bulgular dikkate alındığında donör fazdaki toryum iyonunun önce organik faza ve takiben tekrar sulu faza etkin oranda alınabildiği bulunmuştur. Çalışmada önce donör fazın organik faz ile, takiben donör faz ile dengedeki organik fazın akseptör faz ile termodinamik dengede olması sağlanmıştır.

şekil 5.8'de görüldüğu gibi donör fazdaki toryum iyonu yüksek oranda organik faza, organik fazdaki toryum iyonu da yüksek oranda akseptör faza alınabilmektedir. Biri diğerisi ile dengede olan fazlardaki toryum iyonu derişimi ortam sıcaklığı değişmesi ile değişmektedir. 25°C sıcaklık için donör faz ve organik fazdaki toryum iyonu derişimi en düşük, akseptör fazdaki ise en yüksek olmaktadır.

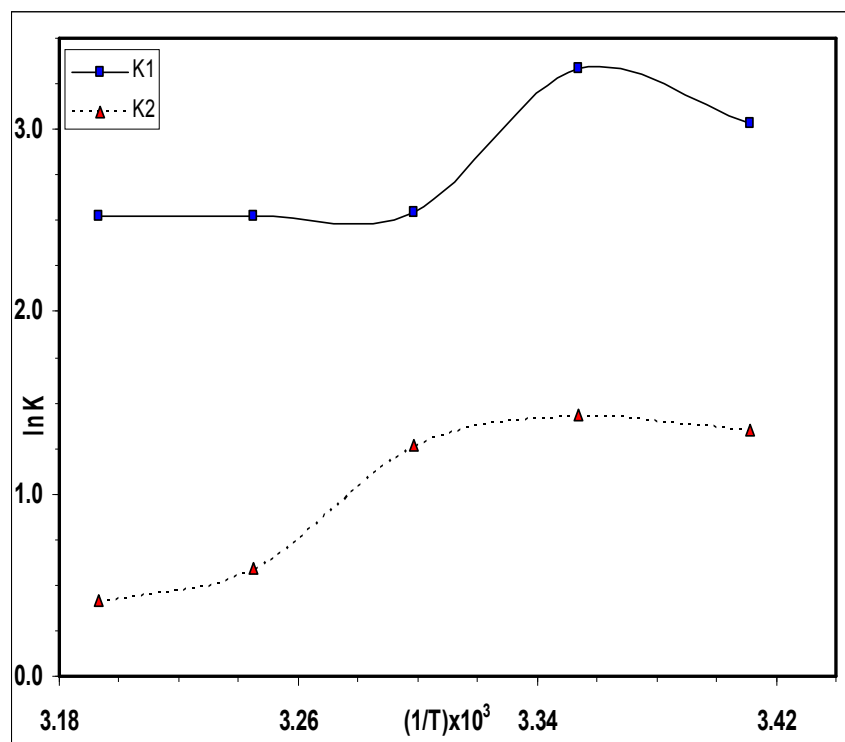
Toryum iyonuna ait organik fazdaki derişimin donör fazdaki derişime oranı olan ve K<sub>1</sub> ile tanımlanan dağılım katsayısı ile akseptör fazdaki derişimin organik fazdaki derişime oranı olan ve K<sub>2</sub> ile tanımlanan dağılım katsayılarının sıcaklık ile değişimi Tablo 4.4 ve değişim grafiği şekil 5.9'da verilmiştir.



şekil 5.9 Th<sup>4+</sup> iyonuna ait dağılım katsayılarının sıcaklık ile değişim grafikleri

Tablo ve değişim grafiğinde görüldüğü gibi  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun sulu fazdan organik faza alınmasında en etkin sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$  olup sıcaklık yükselmesi ile hızla düşmekte ve  $30$ ,  $35$  ve  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklar için sabit kalmaktadır. Organik fazdan tekrar sulu faza alımında da en etkin sıcaklık yine  $25^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleşmekte ancak sıcaklık artışı ile  $K_2$  dağılım katsayısı  $K_1$ 'e göre daha yavaş azalmaktadır. Tüm sıcaklıklar için  $K_1$  ve  $K_2$ 'e göre daha büyük olup oran 4 ile 8 (en etkin sıcaklık olan  $25^{\circ}\text{C}$  sıcaklık için 6.7) kat arasında değişmektedir. Sonuçlar donör olarak tanımlanan fazdan organik faza alım hızlı ve yüksek oranda, organik fazdan akseptör faza alım ise yavaş ve düşük oranda gerçekleşmektedir. Bu nedenle toryumun organik fazda kalım süresi ve derişimi yüksek olmaktadır.

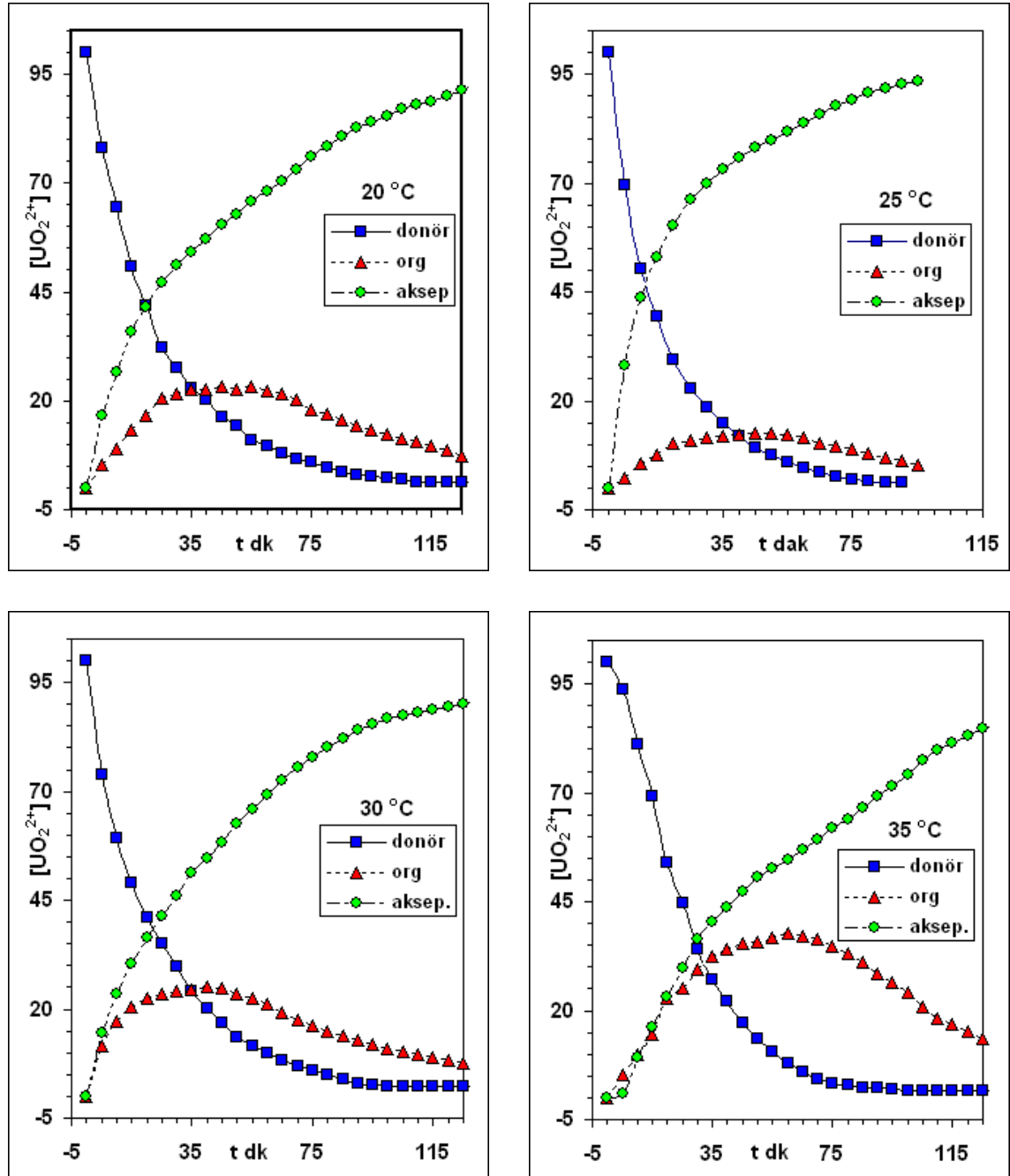
Hesaplanan  $K_1$  ve  $K_2$  dağılım katsayılarının sıcaklık ile değişimi  $\ln K = - (\Delta H / R) (1/T) + I$  denklemi dikkate alınarak hazırlanan  $(1/T)$  ye karşı  $\ln K$  değişim grafikleri Şekil 5.10'da verilmiş olup lineer değişim grafiği elde edilememiştir. Gerek Şekil 5.9 ve gerekse Şekil 5.10'da görülen sonuç toryum iyonunun TOPO ile yaptığı kompleks kararlılık sabitinin sıcaklık ile düzenli değişmediğini, organik fazda farklı bir yapılanmanın olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10 Toryum iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri

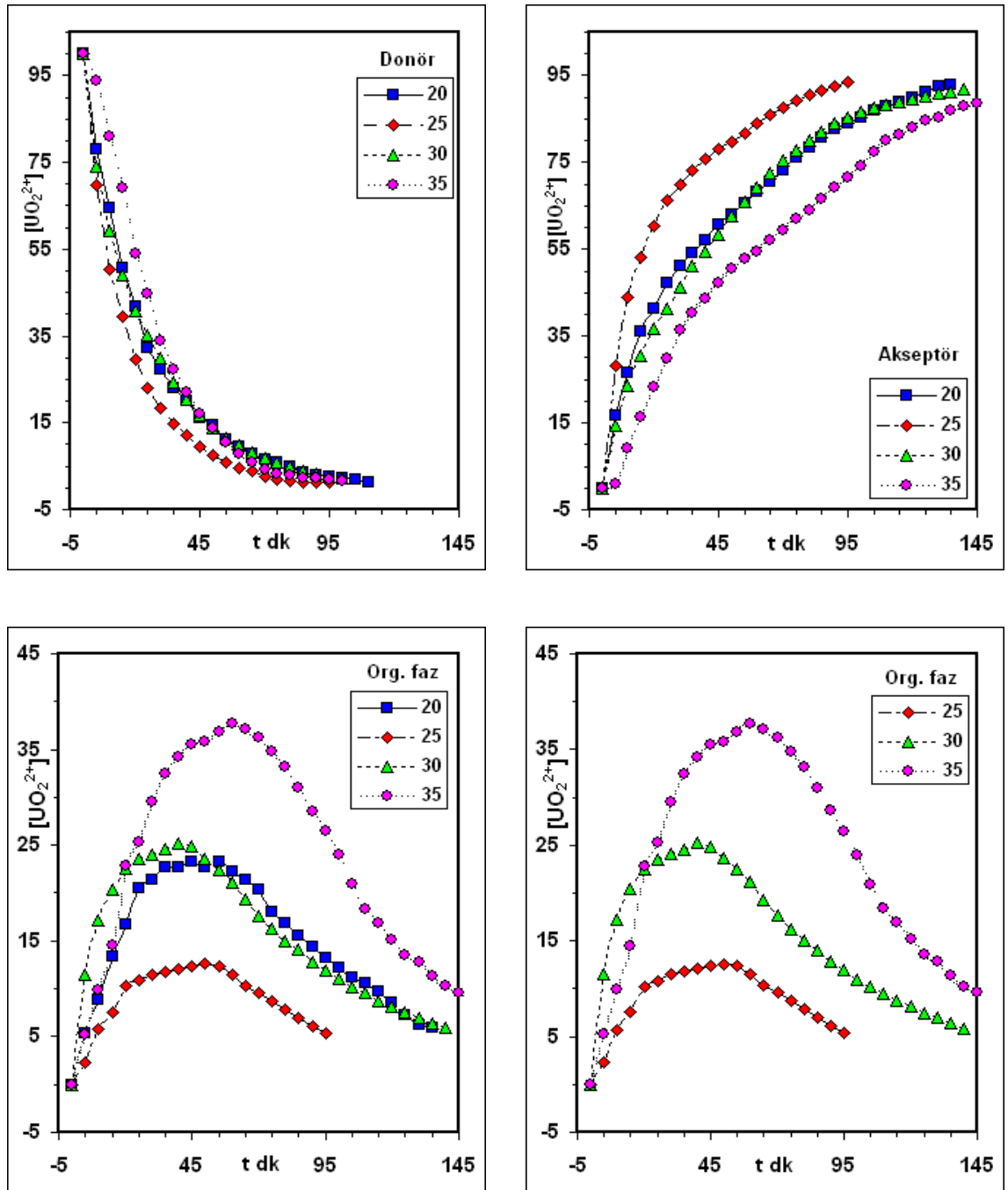
## 5.2. Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları

Resim 3.4’de verilen sistem kullanılarak gerek uranil gerekse toryum iyonun sulu (donör) fazdan organik faza ve takiben organik fazdan ikinci sulu (akseptör) faza alımı çalışma bulgularının (Tablo 4.5-Tablo 4.8) değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.11 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki uranil iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri

Dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen uranil iyonu ekstraksiyonu için donör, organik ve akseptör fazda bulunan uranil iyonunun zamanla değişim grafikleri Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de toplu olarak verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi sürekli ekstraksiyon ard arda gerçekleşen tepkime türüne uygun gerçekleşmektedir. Tüm sıcaklıklarda donör fazdaki uranil iyonu hızla organik faza alınabilmektedir. 20, 30 ve 35°C sıcaklıklar için donör fazdaki uranil iyonunun % 90’ı 55 dakikada organik faza alınmasına karşın 25°C sıcaklıkta bu süre 40 dakikaya düşmektedir.



Şekil 5.12 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki uranil iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri

Organik fazdaki uranil iyonunun akseptör faza alınmasında ise 25°C sıcaklıkta en yüksek ve hızlı olurken 35°C sıcaklıkta en düşük ve daha yavaş gerçekleşmekte diğer iki sıcaklık için benzer davranış gözlenmektedir.

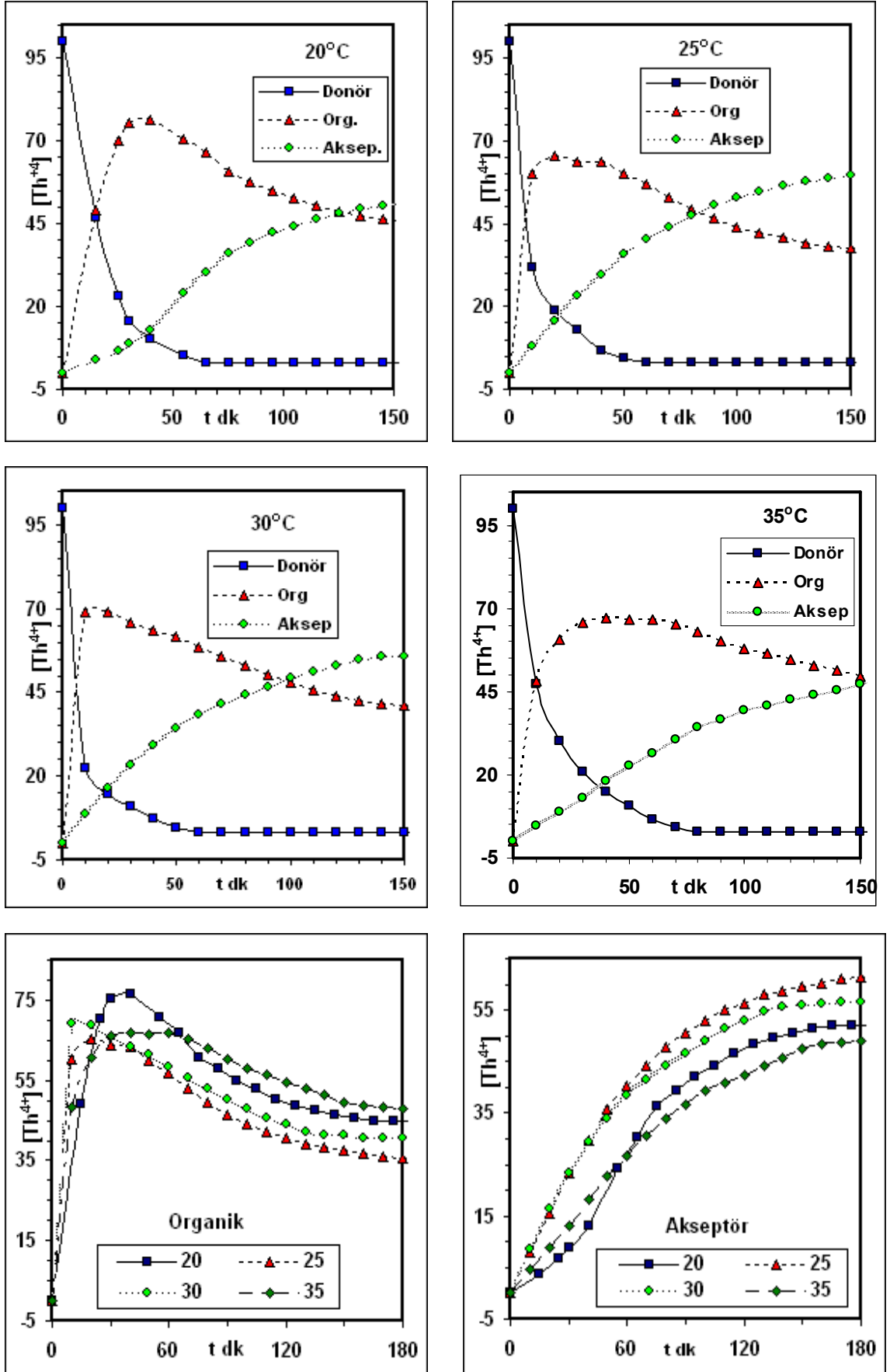
20 ve 30°C sıcaklıklarda tüm uranil iyonunun %75'inin akseptör faza alınması için sırası ile 75 ve 70 dakika, aynı oranda uranil iyonunun akseptör faza alınabilmesi için 25°C için 40 dakika yeterli olurken 35°C için 95 dakikadan fazla süre gerekmektedir.

Organik fazdaki maksimum iyon derişiminin 35, 30, 20 ve 25°C sıcaklıklar için sırası ile 37,75, 25,22, 23,26, 12,62 ppm değerleri ile 60, 40, 50 ve 45 dakikada gerçekleştiği, yüksek oranda uranil iyonu varlığının organik fazda kalma süresi de 35°C için en uzun, 25°C için ise en kısa olduğu bulunmuştur. Bulgular kesikli çalışma bulguları ile uyumlu olduğu, sürekli ekstraksiyon için en uygun sıcaklığın 25°C olduğu ve sıcaklığın artması ile bilhassa organik faza geçen uranil iyonunun akseptör faza alınmasının güçleştiği sonucuna varılmıştır.

Dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen toryum iyonu ekstraksiyonu için donör, organik ve akseptör fazda bulunan toryum iyonunun zamanla değişim grafikleri Şekil 5.13'de toplu olarak verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi sürekli ekstraksiyon ard arda gerçekleşen tepkime türüne uygun gerçekleşmektedir. Tüm sıcaklıklarda donör fazdaki toryum iyonu hızla organik faza alınabilmekte ve 50 dakika sonra ihmal edilebilecek miktara düşmektedir. Toryum iyonunun organik faza alım hızı uranil iyonu alım hızından yaklaşık iki kat daha büyüktür. Toryum iyonunun donör fazdan organik faza alım hızı ortam sıcaklığından fazla etkilenmemektedir.

Toryum iyonunun organik fazda kalma süresi ve derişimi tüm sıcaklıklarda yüksektir. Bilhassa organik fazdaki toryum derişimi uranil iyonu derişiminden daha yüksek ve sıcaklıklara göre değişmek üzere yaklaşık 1.78 ile 5.19 katı arasında değişmektedir. Organik fazdaki maksimum toryum iyonu derişimi sıcaklıktan etkilenmekte ve 20-30-35-25°C sıcaklık değişimine paralel 76,57-69,17-66,95-65,47 ppm değerlerinde gerçekleşmektedir.

Toryum iyonunun organik fazdan akseptör faza alım hızı donör fazdan organik faza alım hızından çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Tüm sıcaklıklarda toryum iyonunun

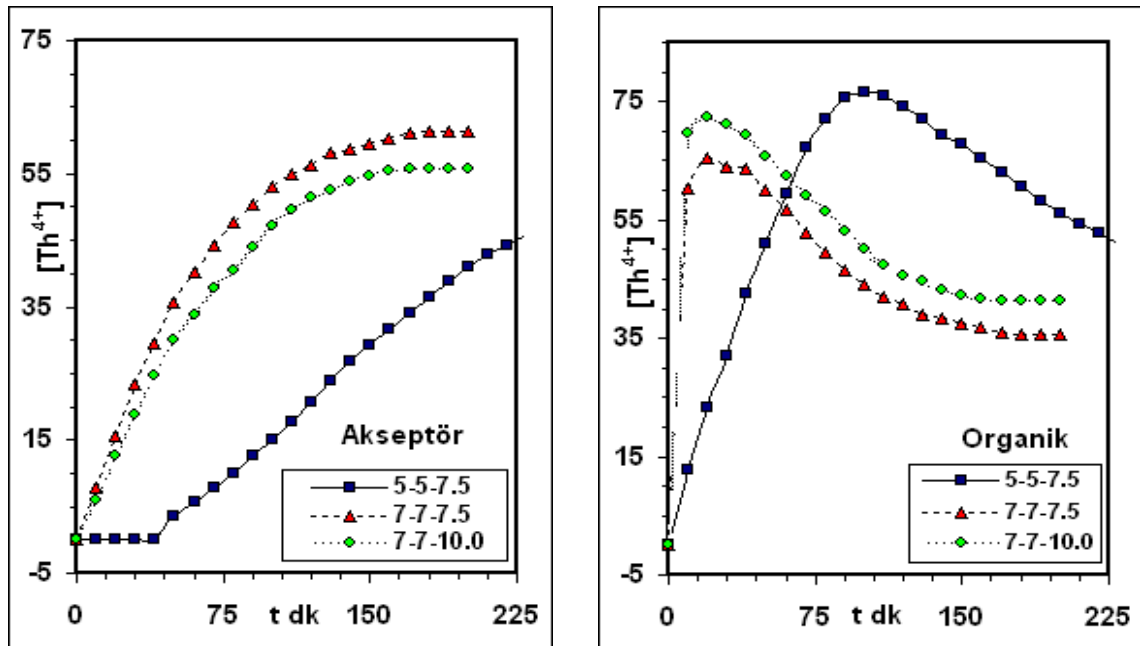


Şekil 5.13 Sürekli ekstraksiyonda fazlardaki toryum iyonu derişiminin zamanla değişim grafikleri

organik fazdan akseptör faza alım hızı uranil iyonu alım hızından daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu nedenle çalışılan 20-25-30-35°C sıcaklıklar için donör fazda başlangıçta bulunan iyonun yaklaşık %50'nin akseptör faza alınabilmesi için gerekli süre uranil iyonu için 30-15-35-50 dakika iken toryum iyonu için 145-90-110-200 dakika olarak bulunmuştur. Tüm sıcaklıklarda organik fazda kalan uranil iyonu derişimi 5 ppm altına düşmesine karşın toryum iyonu derişimi 35 ppm altına düşmemektedir. Bulgular toryumun TOPO ile daha kararlı kompleks oluşturduğunu ve organik fazda daha uzun süre kaldığını göstermektedir.

Gerek uranil iyonu gerekse toryum iyonunun donör fazdan organik faza alınması birinci mertebeden gerçekleştiği ancak hız sabitlerinin sıcaklık ile düzenli değişmediği, her iki iyon için 25°C sıcaklıktaki hız sabitinin diğer sıcaklıklardaki hız sabitinden daha büyük olduğu, tüm sıcaklıklarda toryuma ait hız sabitinin uranil iyonuna ait hız sabitinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

Sabit sıcaklıkta toryum iyonunun donör fazdan organik faza ve takiben organik fazdan akseptör faza alınmasında fazların karıştırma hızının da önemli olduğu bulunmuştur. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi donör ve akseptör fazlar aynı karıştırma hızında iken (700 rpm) organik fazın karıştırma hızı 75 rpm'den 100 rpm değerine çıkarılması durumunda organik fazdaki toryum derişiminin kısmen artmasına, hemen hemen aynı oranda akseptör fazdaki derişiminin azalmasına ve donör fazdaki derişiminin ise değişmemesine neden olmuştur. Organik faz karıştırma hızının 75 rpm değerinde sabit tutulup donör ve akseptör fazın karıştırma hızlarının 700 rpm'den 500 rpm değerine düşürülmesinde toryum iyonu derişiminin organik fazda etkin artmasına ve akseptör fazda ise etkin azalmasına neden olmaktadır. Beklenildiği gibi fazlardan birinin diğeri ile temas yüzeyi ve süresinin artması ekstraksiyon oranını artırmaktadır.



Şekil 5.14 Fazlardaki toryum iyonu derişiminin fazların karıştırma hızı ile değişim grafiği

### 5.3. Sürekli Ekstraksiyon Kinetiği

Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör faz, organik faz ve akseptör fazdaki reaktif derişiminin zamanla değişimi art arda gerçekleşen 1. mertebe tepkime modeline benzemektedir. Bu nedenle uranyum ve toryum için farklı sıcaklıklarda donör fazda belirlenen reaktif derişimleri kullanılarak zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  değişim grafikleri hazırlanmıştır. Şekil 5.15’de görüldüğü gibi verilerin modele uyumluluğu mükemmelere yakın bulunmuştur. Reaktiflerin donör fazdan organik faza alınması 1. mertebeden gerçekleşmektedir.

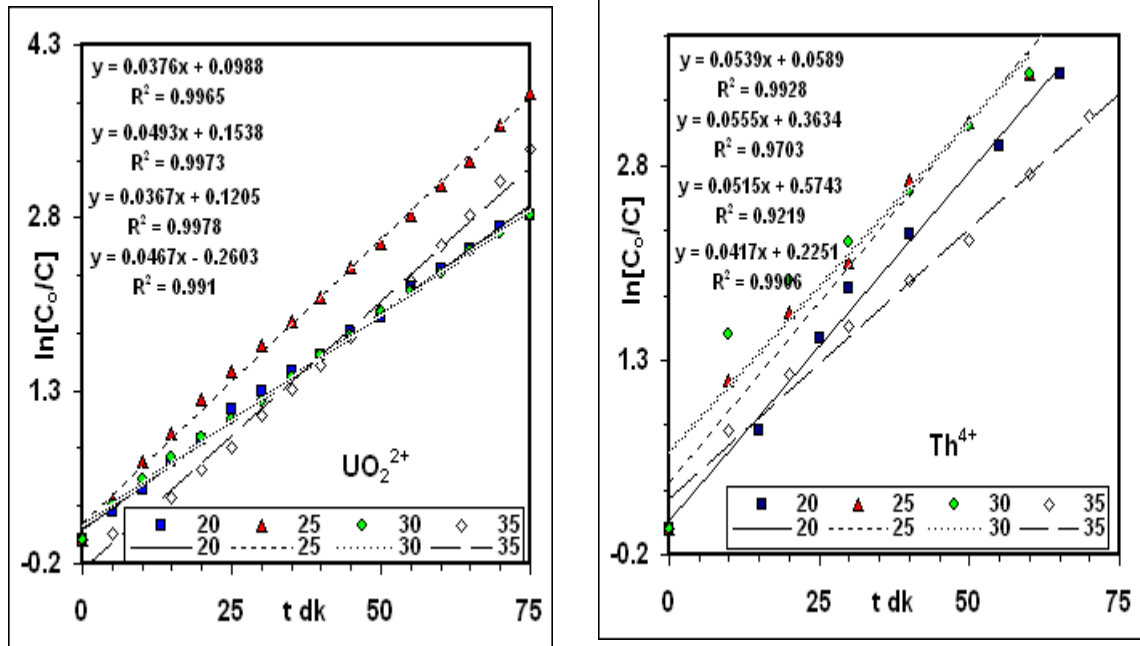
Tablo 5.2. Uranyl ve Toryum İyonu Kinetik Analiz Bulguları

T°C	Uranyum			Toryum		
	k	I	R <sup>2</sup>	k	I	R <sup>2</sup>
20	0.0376	0.0988	0.9965	0.0539	0.0589	0.9928
25	0.0493	0.1538	0.9973	0.0555	0.3634	0.9703
30	0.0367	0.1205	0.9978	0.0515	0.5743	0.9219
35	0.0467	-0.2603	0.9910	0.0417	0.2251	0.9906

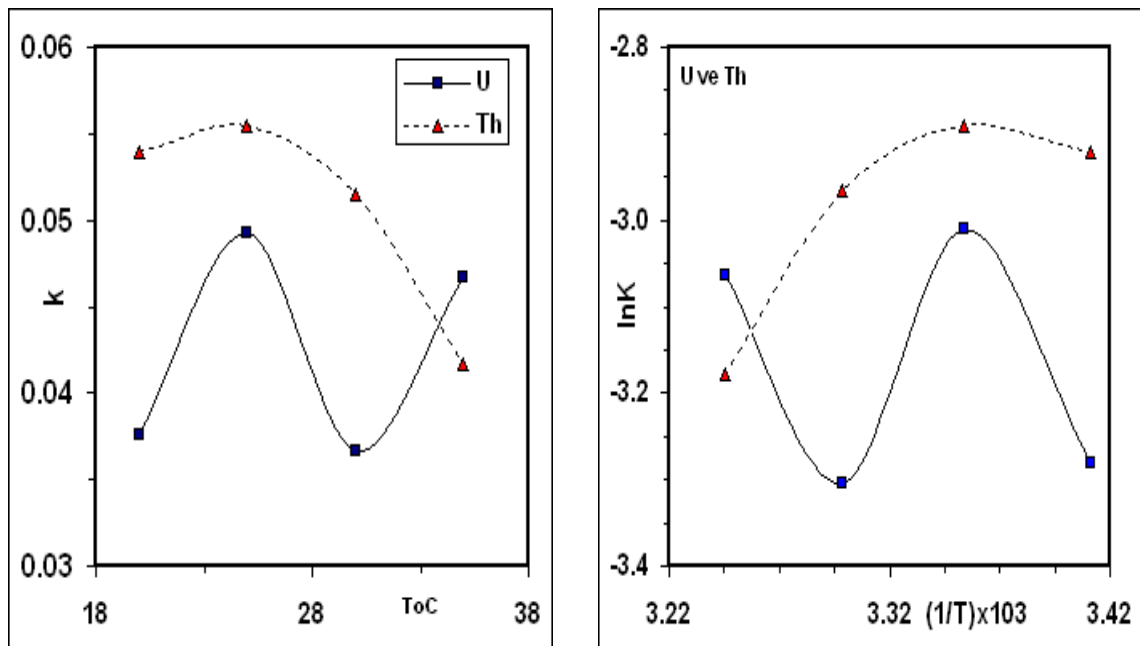
Şekil 5.15 esas alınarak Uranyum ve Toryum için hesaplanan kinetik büyüklükler Tablo 5.2’de, hesaplanan hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi ve  $(1/T)-\ln k$  değişim grafikleri ise Şekil 5.16’da verilmiştir. Şekil ve tabloda görüldüğü gibi; uranyl iyonunun



sulu fazdan organik faza alım hız sabiti dağılım katsayısında olduğu gibi 25°C sıcaklıkta en büyük olmakta ve artan sıcaklık ile düşmektedir. 35°C sıcaklıkta tekrar artması sürekli çalışma yönteminde fazların karıştırılmasında karşılaşılan sorunlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.15 Donör faz için ekstraksiyon verilerinin 1. mertebeye uyumluluğu



Şekil 5.16 Donör faz için ekstraksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişim grafikleri

35°C sıcaklık hariç toryumun sulu fazdan organik faza alım hızı uranyuma göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Toryum iyonu(4+) yükünün uranil iyonu(2+) yükünden daha büyük oluşu topo reaktifi ile daha hızlı ve etkin kompleksleşmesine neden olmaktadır.

Toryum iyonunun sulu fazdan organik faza alım hız sabiti dağılım katsayısında olduğu gibi 25°C sıcaklıkta en büyük olmakta ve artan sıcaklık ile düzenli azalmaktadır.

Arhenius denkleminin yeniden düzenlenmiş  $\ln k = \ln A - (E_a/R)(1/T)$  denklemi gereği gerek uranil gerekse toryum iyonunun sulu fazdan organik faza alımı için (1/T)-lnk değişim grafiklerinin doğrusal olmadığı bulunmuştur. İyonların sulu fazdan organik faza alımında karıştırmanın sürekli aynı şartlarda sağlanamaması nedeniyle faz sınırlarının değişken olması, olayda difüzyonun ve dolayısıyla faz sınır alanının etkin bir parametre oluşu, A ön faktörünün değişken olmasına neden olmaktadır.

Gerek uranil ve gerekse toryum iyonunun organik fazdan sulu (akseptör) faza alım kinetiği mevcut bulgular ile çalışılmamıştır.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uranyum ve toryum madenciliğinden kaynaklanan atıkların çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemli bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmada uranil ve toryum iyonlarının kesikli ve sürekli ekstraksiyon yöntemi esas alınarak sıvı membran taşınımı tekniği ile geri kazanımını modellemeye çalıştık. Günümüzde bu metallerin ve diğer ağır metal katyonlarının seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması üzerine çok sayıda aynı tip sıvı membran teknolojisi ile araştırma yapılmasına rağmen daha etkili olabilecek sıvı membran sistemlerinin geliştirilmesi ve modellemesi konusundaki çalışmalara pek rastlanılmamıştır. Çalışmalarımızda membran prosesi için model düzenek geliştirilmiş, metal iyonlarının sulu(döner) fazdan organik(eksraktör) faza ve organik fazdan ikinci sulu (akseptör) faza alımını etkileyen parametreler hem kesikli hem de sürekli ekstraksiyon yöntemine göre araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarımızda elde ettiğimiz bulgulara göre;

- Kesikli ekstraksiyon çalışmalarında tüm çalışma sıcaklıklarında pH 3'e kadar sulu fazdaki uranyumun %80'den fazlası organik faza alınabilmekte, pH düştükçe alınma oranı %98'e kadar artmaktadır. Uranyumun organik faz-sulu faz arasındaki dağılım katsayısı ortam sıcaklık ve pH değerinden etkilenmektedir.

- Ortamın pH değerine bağlı olarak uranyum sulu ortamda uranil iyonu ve bu iyonun hidroliz ürünü farklı yüklü hidroksi uranil iyonları halinde bulunmaktadır. Uranil iyonu derişiminin en etkin olduğu pH 2 ve 25°C sıcaklık şartlarında en etkin taşınım gerçekleşmektedir.

- Sulu faz pH değeri ve uranil iyonu derişimi ile ortam sıcaklığı sabit iken organik fazdaki topo derişimi  $1.293 \cdot 10^{-2}$  M dan  $6.465 \cdot 10^{-3}$  M düşürülmesinde uranil iyonunun organik faza alım oranı azalmakta, dağılım katsayısı etkin şekilde küçülmektedir. Etkin bir ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için topo reaktif derişimi uranil iyonu

derişiminden daha yüksek, ortam sıcaklığının 25°C, ortam pH'ın ise 2 olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

- Sabit topo derişimli organik faz kullanımında ortam pH'ı ile termodinamik büyüklüklerin değiştiği bulunmuştur. Tüm pH değerleri için ekstraksiyon entalpisi negatif olup olay ekzotermiktir. Uranil iyonlarının organik fazda kompleks halinde olması nedeni ile düzenliliği artmakta ve tüm pH değerleri için ekstraksiyon entropi değişimi negatif değere sahip olmaktadır.

- Ortam pH değeri arttıkça ortamdaki etkin uranil iyonu derişimi azaldığı, topo reaktifi ile kompleksleşme güçleştiği için pH 4'den sonra olay istemsiz hale gelmekte ve serbest enerji değişim pozitif değer almaktadır.

- Toryum iyonu için yapılan tüm kesikli ekstraksiyon çalışmalarında sulu fazdaki toryum iyonunun %90'dan fazlasının organik faza alınabildiği bulunmuştur.

- Toryum iyonunun organik fazdaki derişiminin sulu fazdaki derişimine oranı olan dağılım katsayısı ortam pH'ı ile değişmekte ve pH 2'de en büyük olmaktadır. Yüksek pH'larda hidroliz ürünlerinin  $[\text{Th}(\text{OH})_n]^{(4-n)+}$  etkin olduğu,  $\text{Th}^{4+}$  iyonunun topo reaktifi ile etkin kompleksleşmesine karşın hidroksi iyonlarının ise kompleks oluşturamadığı için pH'ın 2'den düşük ve büyük olması durumunda dağılım katsayılarının küçüldüğü bulunmuştur.

- $\text{Th}^{4+}$  iyonunun sulu fazdan organik faza ve organik fazdan sulu faza alınmasında en etkin sıcaklığın 25°C olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile  $K_1$  ve  $K_2$  dağılım katsayılarını küçüldüğü ve tüm sıcaklıklar için  $K_1$ 'in  $K_2$ 'den daha büyük olduğu, sıcaklığa göre  $K_1/K_2$  oranı 4 ile 8 arasında değişmektedir.

- Toryum iyonunun sulu fazdan organik faza taşınımı hızlı ve yüksek oranda, organik fazdan akseptör faza alımı ise yavaş ve düşük oranda gerçekleşmekte, organik fazda kalım süresi ve derişimi yüksek olmaktadır

- Dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmaları; donör fazdaki uranil iyonunun organik faza 55 dakikada alınabildiğini, sıcaklığın 25°C olması durumunda sürenin 40 dakikaya kadar düştüğü göstermiştir.

- Uranil iyonun organik fazda kalma süresinin 35°C için en uzun, 25°C için ise en kısa olduğu bulunmuştur. Sürekli ekstraksiyon bulgularının kesikli ekstraksiyon bulguları ile uyumlu olduğu ve sürekli ekstraksiyon için 25°C ortam sıcaklığının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın artması ile organik faza geçen uranil iyonunun akseptör faza alınması güçleşmektedir.

- Sürekli ekstraksiyon çalışmaları tüm çalışılan sıcaklıklarda donör fazdaki toryum iyonunun hızlı ve etkin şekilde organik faza alınabildiği, toryum iyonunun organik faza alım hızının uranil iyonu alım hızından yaklaşık iki kat daha büyük olduğu saptanmıştır. Toryum iyonunun donör fazdan organik faza alım hızı ortam sıcaklığından fazla etkilenmemektedir.

- Tüm çalışılan sıcaklıklarda toryum iyonunun organik fazda kalma süresi ve derişimi yüksek olduğu bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta organik fazdaki toryum derişimi uranil iyonu derişiminden daha yüksek ve sıcaklıklara göre derişim oranı 1.8 ile 5.2 arasında değişmektedir.

- Toryum iyonunun organik fazdan akseptör faza alım hızı donör fazdan organik faza alım hızından çok daha yavaş gerçekleşmektedir ki toryumun topo ile daha kararlı kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

- Sabit sıcaklıkta toryum iyonunun donör fazdan organik faza ve takiben organik fazdan akseptör faza alınmasında fazların karıştırma hızının da önemli olduğu bulunmuştur. Donör ve akseptör fazların karıştırma hızı sabit iken organik fazın karıştırma hızının artırılması organik fazdaki toryum derişiminin kısmen artmasına, hemen hemen aynı oranda akseptör fazdaki derişiminin azalmasına ve donör fazdaki derişiminin ise değişmemesine neden olmaktadır.

- Organik faz karıştırma hızı sabit tutulup donör ve akseptör fazın karıştırma hızlarının düşürülmesi halinde toryum iyonu derişimi organik fazda etkin artmasına karşın akseptör fazda etkin azalmasına neden olmaktadır. Toryum donör fazdan organik faza kolay alınabilirken organik fazdan akseptör faza alınması zor olmaktadır.

- . Gerek uranil iyonlarının ve gerekse toryum iyonlarının donör fazdan organik faza alınması birinci mertebeden gerçekleştiği, her iki iyon için 25°C sıcaklıktaki hız sabitinin diğer sıcaklıklardaki hız sabitinden daha büyük olduğu, tüm sıcaklıklarda toryuma ait hız sabitinin uranil iyonuna ait hız sabitinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

- Gerek uranil ve gerekse toryum iyonunun sulu fazdan organik faza alınmasına ait birinci mertebeli hız sabitlerinin, Arrhenius denkleminde beklenildiği gibi, sıcaklık ile düzenli değişmediği bulunmuştur. İyonların sulu fazdan organik faza alımında karıştırmanın sürekli aynı şartlarda sağlanamaması nedeniyle faz sınırlarının değişken olması, olayda difüzyonun ve dolayısıyla faz sınır alanının etkin bir parametre oluşu nedeniyle A ön faktörünün değişken olmasına neden olmaktadır.

Sonuç olarak; uranyum ve toryum iyonlarının topo reaktifi ile hem kesikli hem de sürekli ekstraksiyon işlemlerinde ortam sıcaklığı, donör ve akseptör faz pH'ı, organik fazdaki topo derişimi ve fazların karıştırma hızının etkin olduğu, etkin ekstraksiyon için ortam sıcaklığının 25°C, ortam pH'nın 2, topo derişiminin metal iyon derişiminden yüksek olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sürekli ekstraksiyonda fazların etkin temas yüzeyinin sağlanması gerekmektedir ki kullanılan sistemin yeniden modellenmesi, akışkan hızı ve temas süresi etkisinin incelenmesi, etkin kütle taşınım şartlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Etkin kütle taşınımının sağlandığı reaktör sistem ve faz taşınım şartlarında çoklu metal iyonları içerisinde istenilen metal iyonunun seçimli olarak zenginleştirilmesi, mevcut veya sentezlenecek yeni taşıyıcı ligantların kullanılması, organik faz için farklı çözücü türlerinin kullanılması, sürekli ekstraksiyon için kinetik modellerin belirlenmesi çalışmalarının gerçekleştirilmesinin hem bilimsel hem de endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olacağı inancındayız.

## KAYNAKLAR

- Alpoğuz H.K. and Koyundereli Çılgı G. (2005) Sıvı membran tekniği kullanarak bazı kationların transportu ve kinetik analizi. *Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, Denizli, 30s.
- Awwad N.S. (2004) Equilibrium and kinetic studies on the extraction and stripping of uranium (VI) from nitric acid medium into tri-phenylphosphine oxide using a single drop column technique. *Chem. Engineering and Processing*, 43: 1503-1509.
- Behr, J., P., Kirch, M. and Lehn, J., M. (1985) Carrier-Mediated Transport through Bulk Liquid Membranes Dependence of Transport Rates and Selectivity on Carrier Properties in a Diffusion-Limited Process<sup>1</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 241.
- Benedict M., Pigford T.H., Levi H.W.(1981) Nuclear Chemical Engineering, *McGraw-Hill Book Company*, Newyork, Pp:1000.
- Berkem A.R., Baykut S. (1980) Fizikokimya, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, Sayı:2735, İstanbul, Pp:1111.
- Boyadzhiev, L. (1990) Liquid pertraction or liquid membranes-state of the art, *Sep. Sci. Technol.*, 25, 87.
- Danesi, P., R. (1985). Separation of metal species by supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 19, 857.
- Elvers B., Hawkins S. (1996) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Vol. A27,
- Eral M., Nükleer Yakıt Teknolojisi Ders Notları, *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü*, İzmir.
- Franken T. (1996) Liquid Membranes- Academic Exercise Or Industrial Separation Process, *Membrane Technology*, 85: 6-10.
- Friesen, D., T., Babcock, W., C., Brose, D., J. and Chambers, A., R.(1991) Recovery of citric acid from fermentation beer using supported liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 56, 127.

- Gholivand, M., B., Khorsandipoor, S. (2000) Selective and uphill transport of Cu (II) through bulk liquid membrane using *N*-ethyl-2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid as carrier, *J. Membrane Sci.*, 180, 115.
- Guo jin-xin, Sunxuan, Du Dong-li, Wu xu, Li ming-xia, Pang hua, Sun si-xiu, and Wang ai-hua (2007) Uranium(VI) extraction from chloride solution with benzyloctadecyldimethyl ammonium chloride (BODMAC) in a liquid membrane process, *J. Radional. Nucl. Chem.* 275/2: 365-369.
- Gürel L. and Büyükgüngör H. (2006) Liquid membranes in advanced treatment, Derleme makalesi, *J. Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, sigma 2: 30-44.
- Ho, W., S. and Srikar, K., K. (1992) Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold*, New York, 1-954s.
- Katz A.J., Rabinowitch, E. (1961) The Chemistry of Uranium The Element, Its Binary and Related Compounds, *Dover Publications*, New York, 609s.
- Kirk-Othmer (1997) Encyclopedia of Chemical Technology, *A Wiley-Interscience Publication*, Fourth Edition, USA, V:24.
- Kokadkar A. (2002) Nuclear Power in India: An Inevitable Option for Sustainable of a Sixth of Humanity, *World Nuclear Association Annual Symposium*, London.
- Krea M. and Khalaf H. (2000) Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture. *Hydrometallurgy* 58: 215-225.
- Kumbasar R.A. and Tutkun O. (2004) Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. *Hydrometallurgy*, 75: 111-121.
- Kumbasar R.A. (2009) Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J. Haz. Mat., In Press, Corrected Proof*.
- Kumrić K., Petrović T.T., Koumariou E., Archimandritis S. and Čomor J.J. (2006). Supported liquid membrane extraction of <sup>177</sup>Lu(III) with DEHPA and its application for purification of <sup>177</sup>Lu-DOTA-lanreotide. *Separation and Purification Technology*, 51: 310-317.
- Kütahyalı C. (2002) Mangal Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uranyumun Selektif Adsorpsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü*, İzmir, 125s.
- Morf, W.E. (1981) The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport, *Elsevier*, Amsterdam.



- Mulder, M. (1990) Basic Principles of Membrane Technology, *Kluwer Academic*, Netherlands, 1-363s.
- Nazari K., Maragheh M.G. and Rad A.J. (2004) Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-120 extractant. *Hydrometallurgy*, 71: 371-377.
- Neplenbroek, A., M., Bargeman, D. and Smolders C., A. (1992) Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism, *J. Membrane Sci.*, 67, 107.
- Noble, R., D. and Way, J., D. (1987) Liquid membrane technology and overview, in Noble, R., D., and Way, J., D., ( Eds.), Liquid Membranes: Theory and Applications, *ACS Symp.* Ser. No. 347, American Chemical Society, Washington, DC, 1-189s.
- Noble R.D., Stern S.A. (1995) Membrane Separations Technology, *Elsevier Science*, New York, 738s.
- Osa, T. and Atwood J., L. (eds.) (1991) Inclusion Aspects of Membrane Chemistry, *Kluwer Academic Publishers*, Netherland, 1-110s.
- Pancharoen U., Ramakul P., Pattaveekongka W., and Hronec M. (2006) Feasibility study on the separation of uranium and thorium by a hollow fiber supported liquid membrane and mass transfer Modeling. *J. Ind. Eng. Chem.*, 12/5: 673-681.
- Patterson, J.W. (1985) Industrial Wastewater Treatment Technology, Second Ed., *Butterworth Publ.*, London, s. 261-270.
- Pattillo, C. (1995) Membranes: Liquid Membranes in Particular, *Rensselaer Polytechnic Institute*.
- Qadeer R., Saleem M. (1997) Adsorption  $UO_2^{2+}$  Ions on Activated Charcoal: Ph Effect, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 15(5): 373-76.
- Ramkumar, J., Nayak, S., K., Maiti, B. (2002) Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers, *J. Membrane Sci.*, 196, 203.
- Safavi, A., Shams, E. (1999) Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier, *J. Membrane Sci.*, 157, 171.
- Saito, K., Uezu, K., Hori, T., Furusaki, S., Sugo, T. and Okamoto, J. (1988) Performance analysis of a fixed bed charged with capillary fiber form chelating resin for recovery of uranium from seawater, *AIChE J.*, 34, 411.
- Sarkaya Y. (1993) Fizikokimya, *Gazi Büro Kitabevi*, Birinci Baskı, Ankara, 671s.
- Sawyer C.N., McCarty, P.L. (1978) Chemistry For Environmental Engineering, 3<sup>rd</sup> Ed., *McGraw Hill Inc.*, Singapore, 519s.

- Shailesh S., Pathak P.N., Mohapatra P.K and Manchanda V.K. (2006) Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing *N,N*-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as the carrier. *J. Membrane Sci.*, 196: 203-210.
- Sharma, J.N., Ruhela R., Harindaran K.N., Mishra S.L., Tangri S.K. and Suri A.K (2008) Separation studies of uranium and thorium using tetra (2-ethylhexyl) diglycolamide (TEHDGA) as an extractant. *J. Radional. Nucl. Chem.*, 278/1: 173-177.
- Singh S.K., Misra S.K., Sudersanan M., Dakshinamoorthy A., Munshi S.K. and Dey P.K. (2007) Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecane supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, 87: 190-196.
- Sorg T.J. (1991) Removal of Uranium from Drinking Water by Conventional Treatment Methods, Cothorn and Rebers (Eds) Lewis Publishers, Michigan, ISBN 0 87371 207 2, Radon, Radium and Uranium in Drinking Water, s. 173-191.
- Tan X., Wang X., Chen C., Sun A. (2007). Effect of Soil Humic and Fulvic Acids, pH and Ionic Strength on Th(IV) Sorption to TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Appl. Radiat. Isotopes*, 65/4: 375-81.
- Tavlarides, L., L., Bae, J., H. and Lee, C., K. (1987) Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 581.
- Tünay O. ve Kabdaşlı I. (1996) I. Fiziksel Kimya, 1. baskı, *İ.T.Ü. Yayınları*, İstanbul, 168s.
- Xuan-cai, D. and Fu-quan, X. (1991) Study of the swelling phenomena of liquid surfactant membranes, *J. Membrane Sci.*, 59, 183.
- Yang L., Zhang Z., Guo Y., Gao X. And Takeuchi H. (2005) Uranium (VI) extraction by liquid surfactant membrane with *N*-alkylcaprolactams as a carrier. *Separation and Purification Technology*, 47: 88-94.
- Yılmaz, H. (1984) Uranyum ve Toryum Jeokimyası, *MTA Eğitim Serisi No:29*, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

1984'te Denizli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Denizli'de tamamladı. 2002 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite öğrenimine başladı. 2005-2006 bahar döneminde üniversiteden birincilik derecesiyle mezun oldu ve 2006-2007 güz döneminde Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine hak kazandı. Ocak-Nisan 2007 tarihleri arasında Denizli'de Gözdem Şekerleme' de sorumlu yöneticilik, Nisan-Haziran 2007 tarihleri arasında Denizli Bozkurt Çok Programlı Lisesi ve Bozkurt Spor Lisesi' nde ücretli kimya öğretmenliği yaptı.