

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE TORYUMUN EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS
Emrah TAVŞAN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Fizikokimya

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT

HAZİRAN 2012

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091429016 nolu öğrencisi Emrah Tavşan tarafından hazırlanan “SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE TORYUMUN EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT (PAÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halil CETİŞLİ (PAÜ)

Jüri Üyesi : Yard. Doç. Dr. Ahmet SÜRÜCÜ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/06/2012 tarih ve .../.../... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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 atfedildiğine beyan ederim.

İmza : 

Öğrenci Adı Soyadı : Emrah Tavşan

TEŐEKKÖRLER

Tez alıŐmamn her aşamasında değerli bilgi birikiminden ve önerilerinden yararlandığım, yüksek lisans eğitimim süresince desteğini esirgemeyen ve rehberliği ile bana yol gösteren değerli tez hocam Sayın Yard. Doç.Dr. Ramazan DONAT'a, çalıŐmamın baŐlangıcından itibaren değerli bilgi ve önerileri ile çalıŐmama büyük katkılarda bulunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'e en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca materyal olarak kullandığım malzemelerin temin etmemi sağlayan PAÜ BAP birimine teŐekkür ederim.

Sevgi ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çok sevdiğim aileme sonsuz teŐekkürler.

Haziran 2012

Ad Soyad

Emrah TAVŞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
1.2 Literatür Özeti	3
2. TEORİK BÖLÜM	10
2.1 Toryum	10
2.1.1 Toryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
2.2 Toryumun Kullanım Alanları	12
2.2.1 Enerji dışı alanlarda kullanımı	12
2.2.2 Enerji alanında kullanımı	14
2.3 Toryumun Çözelti Kimyası	19
2.4 Sıvı Membran Tekniği	22
2.4.1 Sıvı membranlar	22
2.4.2 Hacimli sıvı membran	24
2.4.3 Emülsiyon sıvı membran	25
2.4.4 Destekli sıvı membran	26
i. İnce tabaka destekli sıvı membranlar	27
ii. Delikli lif destekli sıvı membranlar	27
iii. İki delikli lif destekli sıvı membranlar	28
2.4.5 Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün seçimi	29
2.4.6 Sıvı membran proseslerinde kullanılan taşıyıcının seçimi.....	29
2.5 Ultraviyole (Görünür Bölge) Spektrofotometresi	30
2.5.1 UV spektroskopisi.....	30
2.5.2 UV Işın Kaynakları	30
3. MATERYAL VE METOT	36
3.1 Materyal ve Çözeltiler	36
3.2. Kullanılan Cihazlar	36
3.3. Metot	38
3.3.1 Kesikli ekstraksiyon çalışmaları	39
3.3.2 Sürekli ekstraksiyon çalışmaları	40
4. DENEYSEL KISIM BULGULAR	41
4.1 Kesikli Ekstraksiyon Bulguları	41
4.1.1 pH etkisi	41
4.1.2. Geri alım bulguları	43
4.2 Sürekli Ekstraksiyon Bulguları	45
4.2.1 TOPO taşıyıcı reaktif derişim etkisi.....	45
4.2.2 Kinetik çalışma	49
4.2.3 Akış hızı etkisi	51
4.2.4 Farklı metal iyonları ortamında Th ⁴⁺ iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonu	53

5. TARTIŞMA	55
5.1 pH Etkisi (Kesikli Çalışma)	55
5.2 Organik Fazdan Akseptör Faza Th ⁴⁺ iyonlarının Geri Alımı.....	56
5.3 Sürekli Ekstraksiyon Sonuçları	57
5.4 Kinetik Çalışma.....	61
5.5 Akış Hızı Etkisi	62
5.6 Seçimlilik	64
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : Toryum fiziksel ve kimyasal özellikleri.	10
2.2 : Toryumun izotopları ve yarılanma süreleri.	12
2.3 : Toryum bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü.	12
2.4 : Sıvı membranlarda oluşturulan kimyasal maddeler	23
4.1 : pH'sı 1 olan Th^{4+} metal iyonunun zamanla azalan derişimleri.	41
4.2 : Kesikli sistemde 0,1-1 M'lık H_2SO_4 'in değişen derişim aralığında organik fazdan akseptör faza Th^{4+} iyonlarının geri alım bulguları.	44
4.3 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th^{4+} iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları ($4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO).	45
4.4 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th^{4+} iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları ($3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO).	46
4.5 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th^{4+} iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları ($1,62 \cdot 10^{-3}$ M TOPO).	47
4.6 : Farklı sıcaklıklarda sürekli ekstraksiyon bulguları.	50
4.7 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th^{4+} iyonu derişiminin farklı akış hızlarında zamanla değişim bulguları.	51
4.8 : Farklı metal iyonları ortamında Th^{4+} iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonun bulguları.	53
5.1 : Farklı pH larda donör fazda kalan Th^{4+} iyonları derişimi (ppm).	56
5.2 : Farklı pH larda Th^{4+} iyonlarının sulu fazdan organik faza alım hızları.	56
5.3 : Farklı H_2SO_4 derişimlerinde organik fazdan akseptör faza alınan Th^{4+} iyonları derişimi (ppm).	57
5.4 : Farklı akseptör derişimlerinde $1,62 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımanın kinetik sonuçları.	58
5.5 : Farklı akseptör derişimlerinde $3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımanın kinetik sonuçları.	59
5.6 : Farklı akseptör derişimlerinde $4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımanın kinetik verileri.	60
5.7 : Farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitleri.	62
5.8 : Farklı akış hızlarında ekstraksiyona ait reaksiyon hız sabitleri.	63
5.9 : Deney başlangıcında donör fazda bulunan ve deney sonunda donör fazda kalan, akseptör faza geçen metal iyon derişimleri (Donör faz pH:1 50 ppm Th^{4+} , Akseptör 0,1 M H_2SO_4 , [TOPO]: $1,62 \cdot 10^{-3}$ M).	64

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1 : Th-232'nin nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi.	12
2.2 : 0,04 mol/L KNO ₃ çözeltilerinde Th(IV) türlerinin pH ile dağılımı	20
2.3 : Schulman köprüsü tipi yığın sıvı membran sistemi.....	24
2.4 : Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi.....	26
2.5 : İnce tabaka destekli sıvı membran.....	27
2.6 : Delikli lif destekli sıvı membranlar.	28
2.7 : İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar.	28
3.1 : Torin Reaktifi.	36
3.2 : TOPO-Torin yöntemi ile spektrofotometrik toryum tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.....	39
3.3 : Sürekli ekstraksiyon sisteminde kullanılan deney düzeneği.	40
5.1 : Farklı pH ve TOPO derişimlerinde kesikli ekstraksiyonun zamanla değişim grafikleri.	55
5.2 : Organik fazdan Th ⁴⁺ iyonlarını sulu faza geri alımında zamanla değişim grafiği.	57
5.3 : 1,62.10 ⁻³ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th ⁴⁺ iyonlarının zamanla değişim grafikleri.	58
5.4 : 3,23.10 ⁻³ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th ⁴⁺ iyonlarının zamanla değişim grafikleri.	59
5.5 : 4,31.10 ⁻³ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th ⁴⁺ iyonlarının zamanla değişim grafikleri.	60
5.6 : Diğer değişkenler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışma grafikleri.	61
5.7 : Toryum iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri. ..	62
5.8 : Farklı akış hızlarında Th ⁴⁺ iyonu ekstraksiyonunun zamanla değişim grafiği.	63
5.9 : k ₁ ve k ₂ reaksiyon hız sabitlerinin akış hızıyla değişim grafiği.....	63
5.10 : Farklı metal ortamında Th ⁴⁺ iyonlarının zamanla değişim grafikleri.	64

RESİM LİSTESİ

Resimler

2.1 : Torit (kristal).....	11
2.2 : Torit cevheri.	11
3.1 : Kreostat cihazı.	37
3.2 : Uv spektrofotometri cihazı.	37
3.3 : pH metre cihazı.....	38
3.4 : Peristaltik pompa cihazı.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

λ_{mak} Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Kısaltmalar

A-(γ)	Akseptör (alıcı) Faz
Abs.	Absorbans Değeri
BLM	Hacimli Sıvı Membran
C_mmax	Membran Fazda Metal Derişiminin Maksimum Olduğu Derişim
D-(α)	Donör (verici-besleme) Faz
ELM	Emülsiyon Sıvı Membran
HFCLM	Hallow-fiber sıvı membran
HLM	Hibrid sıvı membran
J_a^{max}	Maksimum membran çıkış hızı
J_d^{max}	Maksimum membran giriş hızı
k₁	Donör Fazdan Organik Faza Kütle Taşınım Hız Sabiti
k₂	Organik Fazdan Akseptör Faza Kütle Taşınım Hız Sabiti
LM	Sıvı Membran
O-M-(β)	Organik-Membran Faz
ppm	mg/L
SLM	Destekli Sıvı Membran
t_{max}	Membran fazda metal konsantrasyonunun maksimum olduğu süre
TOPO	Tri-n-oktil-fosfinoksit
Torin Reaktifi	2-(2-Hydroxy-3,6-disulpho-1-naphthylazo)benzene arsonicacid

ÖZET

SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE TORYUMUN EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

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.

Toryum ve uranyum metallerinin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri hem bilimsel açıdan hem de endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olmaktadır. Buldukları ortamda eser miktarda ve radyoaktif olmaları nedeniyle gerek uranyum ve gerekse toryumun iyonlarının geri kazanılması veya çevreye olan etkilerinin giderilmesi açısından endüstriyel önemi oldukça büyüktür.

Bu çalışma da toryum (Th^{4+}) iyonların sulu fazdan organik faza, ardından organik fazdan tekrardan sulu faza ekstraksiyonun özellikleri; ekstraksiyon yöntemi, donör fazın pH'sı, akseptör faz türü, TOPO reaktif taşıyıcı derişimi, sıcaklık, akış hızı ve seçimlilik gibi parametreler incelenmiştir. Sıvı membran tekniğı kullanılarak belirlenen en etkin ekstraksiyon şartlarında toryum iyonlarının ekstraksiyon uygulaması için danışman öğretim üyeleri tarafından modellenen sistemin kullanılabilirliğı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Sıvı Membran, Toryum

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF THORIUM EXTRACTION WITH LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

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 thorium and uranium 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 thorium(IV) ions from aqueous solutions to the organic solutions and following, from organic solutions to aqueous solutions; the parameters such as extraction technique, the pH of feed phase, stripper phase type, concentration of TOPO reagent, temperature, flow rate and selectivity were investigated. The use of modelled system by supervisors is analyzed for the constant recovery application of thorium(IV) ions at the most effective extraction conditions decided by the use of liquid membrane technique.

Key Words: Extraction, Liquid Membrane, Thorium

1. GİRİŞ

Uranyum ve plutonyum atom çekirdeklerinin parçalanması sonucu elde edilen nükleer güç, günümüzde çeşitli ülkelerde, insanoğu için kontrol edilebilir enerji teminine önemli katkılarda bulunmaktadır. Uranyum gibi, toryum da bir nükleer yakıt hammaddesidir. Toryum da uranyum gibi doğada serbest halde bulunmaz, fakat 60 civarında mineralin içinde rastlanır. Bunlardan sadece monazit ve thorite, toryum üretiminde kullanılır. Bu mineraller de genellikle nadir toprak elementleri ile birlikte bulunmaktadır. Toryuma dayalı nükleer santrallerin henüz ticari olmayıp, deneme safhasında olması ve bu sektörün dışındaki kullanımının sınırlılığı nedeniyle, dünyada bu güne kadar, doğrudan toryum aramalarına fazla önem verilmemiştir.

Nükleer enerji hammaddeleri esas olarak nükleer reaktörde elektrik enerjisi elde etmek için yakıt olarak kullanılmaktadır. Bugün için nükleer enerji hammaddeleri kapsamına uranyum ve toryum girmektedir. Ancak toryuma dayalı nükleer santrallerin henüz ekonomik boyutta devreye girmemeleri sebebiyle, toryum halen sırasını bekleyen bir nükleer yakıt hammaddesi durumundadır. Bunun en büyük nedeni nükleer yakıt çevrimi ile ilgili bir takım sorunlardır. Söz konusu sorunlar nedeniyle, halen dünyada toryumla çalışan bir nükleer santral bulunmamaktadır. Ancak, İngiltere, Almanya ve ABD'de toryumla çalışan deneme amaçlı santrallerde araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir.

Türkiye'de, geçmiş yıllarda MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören yöresindeki nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevher yatağında, 380.000 ton görünür ThO_2 rezervi tespit edilmiştir. Ancak, söz konusu sahadaki toryumun zenginleştirilmesiyle ilgili teknolojik sorunlar henüz tam olarak çözülememiştir. Enerji hammaddesi olarak kullanımı dışında, değişik kullanım alanlarında tüketilen toryum miktarının fazla olmaması ve yıllık 700 ton ThO_2 civarında olan dünya üretiminin tamamen monazitten yan ürün olarak elde edilmesi nedeniyle, halen, sadece toryum için işletilen yatak yoktur.

Bu uygulamalar Uranyumun, Th'un izotopları ve onların ürünleri olan Radon(Rn), Polonyum(Po), Bizmut(Bi), Radyum(Ra)'u içeren çeşitli gaz, katı ve sıvı atıklar üretmektedir. Sıvı atıklar madenlerin yer altı sularına veya yüzeylerinin içine girmektedir. Sıvı ve katı atıklar ayrıca nükleer yakıt üretimi boyunca da oluşmaktadır. Toryumun direkt toksikliği oda sıcaklığındaki kararlılığına bağlı olarak düşüktür ve toryumun ince tozları kendiliğinden toryum oksit haline dönüşebilir [1].

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. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, distilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bu tekniklerden bazılarıdır [2,3]. Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir.

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 kirlenmelerin sıvı membranlarla %99.9 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir [4].

1.1 Tezin Amacı

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki procesten meydana gelmektedir. Bu teknikte ilk olarak sulu donor çözeltilerden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra organik fazdaki metal iyonunun akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır.

Literatürde mevcut bilgiler ışığında bu yüksek lisans tez çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden toryumun farklı ligandlarla ekstraksiyonunun incelenmesi ve geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada; geri kazanımı, zenginleştirilmesi, depolanması önemli

olan sulu çözeltilerindeki toryumun sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonu, prosesi etkileyen parametreler esas alınarak çalışılmıştır.

1.2 Literatür Özeti

Nükleer enerjideki gelişmeler ile yüksek biyolojik toksisitesi olan radyoaktif maddeleri taşıyan atık suların yüzey sularına deşarjı çevre açısından önemli bir faktör olmuştur. Son yıllarda çok farklı alanlarda birçok araştırmaya konu olması ve farklı endüstrilerde kullanılmalarının yanı sıra, ağır metallerin arıtılması ve geri kazanımında başarılı sonuçlar elde edilmesi nedeniyle, radyoaktif elementlerin sıvı membran tekniği diğer metal iyonları yanında seçimli ekstraksiyonu da birçok çalışmaya konu olmaya başlamıştır. Konu ile ilgili yapılan ve literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Sharma vd. (2008), ekstraktant olarak tetra(2-etilhekzil) diglycolamide (TEHDGA) kullanarak, izodesil/n-dodekan solvent sisteminden uranyum (VI) ve toryum (IV) iyonlarının ayrılması üzerine çalışmışlar [5].

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 incelemişler [6].

Shailesh vd. (2006), taşıyıcı olarak N,N-di (2-ethyl exyl) izobütiramid (D2EHIBA) içeren destek sıvı membran transport yöntemi ile uranyum-toryum taşınımını çalışmışlardır. Sıvı membran olarak mikroporöz özellikte olan poli tetra floro etileni (PTFE) kullanmışlar [7].

Ramkumar vd. (2002), kloroform içinde taşıyıcı olarak kalikserenleri kullanarak sıvı membran transport yöntemi ile uranil iyonunun transportunu çalışmışlar. Transporta etki eden çeşitli faktörlerin etkilerini incelemişler; uranil iyonunun en yüksek transport verimine, membran fazda kaliksarenlerle birlikte tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) kullandıklarında ulaşmışlar [8].

Yang vd. (2005), n-dodekan çözeltisi içinde taşıyıcı olarak N-alkilaprolaktom (B_8) içeren sıvı membran ile donör faz olan sülfürik asitten uranyum (VI) iyonlarının ekstraksiyonunu çalışmışlar. Emülsiyon dengesini korumak için uygun N-

alkilkaprolaktom konsantrasyonunun 0,03 ve 0,05 M arasında olduğunu belirtmişler [9].

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 çalışmışlar. Emülsiyon sıvı membran prosesini etkileyen önemli değişkenler olan; ekstraktant konsantrasyonu, akseptör faz içeriği, organik çözücü çeşitleri ve magnezyum klorür ya da magnezyum sülfat varlığı araştırılmış [10].

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 incelemişler [11].

Krea vd. (2000), fosforik asitli ortamdan uranyum ve lantanitlerin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Ticari olarak kullanılan fosfat kayalarının çoğu az miktarda uranyum, lantanit ve itriyum gibi metalleri içerir. Ekstraksiyonda H_3PO_4 , SO_4^{-2} , $Fe(III)$, DOPPA ve TOPO konsantrasyonunun değişiminin etkileri incelenmiştir. Kinetik çalışmanın sonucu, uranyum ve lantanitlerin ilk ekstraksiyon oranlarının aynı düzeyde olduğunu göstermiş [12].

Nazari vd. (2004), ekstraktant olarak polialkil *phosphazenes* kullanarak, %29'lük P_2O_5 fosforik asit çözeltisinden uranyumun ekstraksiyonunu çalışmışlardır ve D2EHPA+TOPO, D2EHPA+TRPO karışımlarını kullanarak fosforik asitten uranyum ekstraksiyonu sonuçları ile karşılaştırmışlar [13].

Kumbasar (2009), ekstraktant olarak trioktilfosfinoksit (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 incelemiş [14].

Awwad (2004), *single drop column* (tek damla kolon) tekniği ile uranyum (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 sıyrıcı faz olarak da sodyum hidroksitin daha uygun olduğu belirtilmiş [15].

Pancharoen vd. (2006), delikli lif destekli sıvı membran kullanarak uranyum ve toryum iyonlarını içeren HNO₃ çözeltilerinden uranil iyonlarının ekstraksiyonunu ve sıyrılmasını çalışmışlar. Ekstraktant olarak kerosen içinde çözülmüş tribütilfosfat (TBP), sıyrıcı faz olarak NaOH kullanmışlar. 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 [16].

Bhattacharyya vd. (2004) seyreltik nitrik asitten Uranyum (VI)'nın ekstraksiyon davranışı, şelatlayıcı ajan olarak 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone (HPAI) kullanılarak ve toluen ortamında nötral donörler olarak di-2-ethylhexylacetamide (D2EHAA), di-2-ethylhexylpropanamide(D2EHPrA), di-2-ethylhexylisobutyramide (D2EHİBA), ve di-2-ethylhexylpivalamide (D2EHPvA) gibi değişen dallanma derecelerinde bazı amidler kullanılarak incelenmişler. Amidlerin uranil β-diketonlara koordinasyonunda ve üçlü komplekslerin ürünlerinin oluşumunda sterik faktörlerin rolü temel moleküler modelleme ile açıklamışlar [17].

Boulet vd. (2006) 1,3,5-OMe-2,4,6-OCH₂CONHOH-p-tert-bütilkalix[6]aren (LH₃) ile eser miktarlardaki U(VI)'nin ekstraksiyonu incelemişler ve LH₃, U(VI)'yi NaNO₃ ortamında pH 5'te etkin bir şekilde ekstrakte ettiğini ve U(VI)'nin sıyrılması nitrik asit çözeltilerinde başarılı bir şekilde yapılabildiğini ayrıca uranil ekstraksiyonunda hidroksimat grupları da karboksilat grupları kadar etkin olduğunu gözlemlemişler [18].

Morais vd. (2005) Sülfirik asit çözeltisi ile tersiyer aminden uranyumun sıyrılması ve uranyum peroksit olarak çöktürülmesi üzerine bir çalışma yapmışlar. Sülfirik asit çözeltisi ile yüklü tersiyer aminden (Alamin-336) uranyumun sıyrılma sonuçları ve yüklü strip çözeltisinden (PPS) uranyum peroksit çöktürülmesi şeklinde işlemleri uygulamışlar [19].

Raut vd. (2008) tarafından kalix[4]arene-bis(taç-6) (CC), kalix[4]arene-bis(o benzotaç-6) (CBC) veya calix[4]arene-bis(naphotaç-6) (CNC) gibi bir kalix-taç ligant içeren destekli sıvı membranlar (SLM) içersinden Cs-1372'nin kolaylaştırılmış

transportu araştırılmıştır. Diğer bir çalışmada ise Cs(I)'in 0,45µm PTFE (politetrafloroetilen) membran içinde kalix[4]-bis-2,3 nafto-taç-6 (CNC) içeren destekli bir sıvı membran arasından sulu nitrat besleme çözeltilerinden distile su içeren alıcı bir çözelti içerisine kolaylaştırılmış transportu araştırmışlar [20].

Jin-xin vd. (2008) bir sıvı emülsiyon membran tekniği (LEM) kullanılarak klorür çözeltilerinden uranyum(VI)'nın geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlar. Emülsiyon; taşıyıcı olarak benziloktadesilmetil amonyum klorür'ün (BODMAC, R4NCl) kuaterner tuzu, organik seyreltici olarak kerozen, emülsifye edici ajan olarak Span 80 ve sıyrıcı faz olarak 0,5mol/L Na₂CO₃'tan oluşmakta. Ekstraktın konsantrasyonları, iç sıyrıcı fazı, organik seyreltici tipi ve magnezyum klorür ve magnezyum sülfat varlığı gibi LEM yayılma prosesini etkileyen önemli değişkenler araştırılmış. Çalışmalar sonucunda U(VI)'nin maksimum ekstraksiyon oranının %80'e ulaştığı bulunmuş ve NaCl ve MgCl gibi elektrolitlerin belli miktarlarının varlığında, düşük pH'larda emülsiyonun kararlı olduğunu gözlemlemişler [21].

Sharma vd. (2008) TEHDGA/izodesilalkol/n-dodekan sistemi için uranyum, toryum ve nitrik asidin ekstraksiyon davranışlarını araştırmışlardır. Toryum uranyuma kıyasla daha yüksek konsantrasyonda bulunduğu daha yüksek asitlikte benzer ayrılma faktörü elde edildiğini ve bu sonuçların TEHDGA çözücü sisteminin uranyum ve toryumun ayrılması için potansiyel bir aday olabileceğini vurgulamışlar [22].

Nasser ve Awwad, (2004) Uranyum(VI)'nin nitrik asit ortamından tri-fenilfosfin oksit içine bir basit damla kolon tekniği kullanılarak ekstraksiyonu, sıyrılma dengesi ve kinetik çalışmaları üzerine bir çalışma yapmışlar. TPPO ile uranyum ekstraksiyonu için seyreltici olarak toluenin sikloheksan ve kloroforma göre daha uygun olduğunu, ekstraksiyon kinetiğinin arayüzey arasından difüzyon ile birlikte olan bir sulu faz ara yüzey reaksiyonuna göre açıklanabileceğini ve toluendeki TPPO'dan uranyumun elüsyonun sodyum hidroksit çözeltisi gerçekleştiğini bulmuşlar [23].

Shailesh vd. (2008) taşıyıcı olarak di(2-etilhegzil)izobütiramid kullanılarak nitrik asit ortamından bir destekli sıvı membran arasından uranyumun taşınması ve ekstraksiyonu üzerine çalışmalar yapmışlar. Uranyumun ekstraksiyonu/taşınması üzerinde n-dodekan, benzen, kloroform, ter-bütül benzen, dietil benzen, n-oktanol,

1,2,-diklorbenzen ve 2-nitrofenil oktil eter gibi seyrelticilerin yapısı, membran kalınlığı ve nitrat iyonu konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkilerini araştırmışlar [24].

Ansari vd. (2008), n-dodekan içinde N,N,N',N'-tetraoktil diglikolamid (TODGA) emdirilmiş PTFE'den yapılmış düz tabaka destekli sıvı membran arasından trivalent lantanitlerin ve Tc, Mo, Zr, Pd, I, Cs ve Ru gibi bazı fizyon ürünlerinin seyreltik nitrik asit çözeltilerinden kolaylaştırılmış transportunu araştırmışlar. Lantanitlerin taşınım hızları dağılım hızlarına benzer şekilde nitrik asit konsantrasyonu ile arttığını bulmuşlar [25].

Reefy vd. (1997), Trioktilfosfin oksit ekstraktantı ile sıvı emülsiyon membranı ile nitrik asit ortamından uranyum ve toryumun ayrılmasının denge ve kinetik çalışmalarını yapmışlar. Siklohegzan çözeltisinde 0,1M TOPO ile 0,1mol/dm³ (M) HNO₃ çözeltisinden U(VI), Th, Zr ve Fe(III)'ün ekstraksiyon yüzdeleri (%E) değerleri sırasıyla % 98, 78, 85 ve 85 olarak bulmuşlar ve bu elementler arasından sadece U(VI) ve Th'un 0,1M sodyum sitrat çözeltisiyle organik fazlarından ayrılacaklarını gözlemişler [26].

Abbas-Ali Zamani vd. (2004) 2-nitrobenzo-18-crown-6 (NB18C6) i maskeleyen ajanı olarak kullanarak kerosende hazırlanmış bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) ile asidik ortamdan Th, La ve Eu iyonları ekstrakte etmişler. Lantanit-taç eter komplekslerinin sulu fazdaki denge sabitlerine ve ekstraksiyonun termodinamik parametrelerini çalışmışlar [27].

Dale D. Ensor (1995) tezinde, aromatik piridinyum tuzları ile lantanitlerin ekstraksiyonlarını çalışmış. Ekstrant olarak 3,5-didodecylpyridinium nitrate (35PY), 2,6-didodecylpyridinium nitrate (26PY) ve 1-methyl-3,5-didodecyl-pyridinium iodide (1M35PY) kullanarak Th⁺⁴, UO₂⁺² ve Eu⁺³ metallerini nitrik asitli ortamdan ekstrakte etmiştir. Toluende hazırlanan üç ekstrantın etkinliği 1M35PY >> 26PY > 35PY, metal iyon ekstraksiyon etkinliği de Th⁺⁴ > UO₂⁺² > Eu⁺³ şeklindedir. Daha sonrada 1M35PY ile Th⁺⁴ ekstraksiyonunun kinetik parametrelerini denemişler [28].

Vinod K. JAIN vd. (2005), yeni sentezledikleri kaliks[4] aren bileşiği olan calix[4]resorcinarene-hidroksamic acid ile sıvı membran sisteminde çalışmışlar. pH=4,5 olan sulu ortamdan Th⁴⁺ metalini, etilasetatta çözünmüş C4RAHA ile taşınımını incelemişler. 1.10⁻⁴ M C4RAHA ile derişimi bilinen Th⁴⁺ çözeltisi (pH

4,5) 15-20 dk karıştırıldıktan sonra organik faz alınmış; bu fazı, sodyum sülfat anhidrit ile yıkayarak metal iyonlar geri kazanılmış. Sulu fazdaki $[ThO_2^+]$ ölçülerek taşınan miktarı hesaplanmış [29].

Kamal Saberyan vd. (2007) sıvı-sıvı membran sisteminde, yeni tetradentate naphthol türü schiff bazı ile tetravalent toryum, hafniyum ve zirkonyumun ekstraksiyonunu çalışmışlardır. 0,1M klorid içeren toryum çözeltileri (pH=2-6), toluende çözülen 1-([4-(4-((E)-1-(2-hydroxy-1-naphthyl)methylidene)-amino)phenoxy)phenyl]imino)methyl)-2-naphthol (HAPMN) ile ekstrakte edilmiş [30].

Sohair A. El-Reefy vd. (2003) emülsiyon sıvı membran sistemi ile sulu çevre atıklarından tehlikeli metallerin uzaklaştırılması çalışmasında Cyanex-921 içeren siklohexan ile 200ppm derişiminde 2:1:1= $Th^{4+}:U^{4+}:Co^{2+}$ metal karışımından yararlanmışlardır. Besleme fazı olarak 0,01 M HNO_3 , taşıyıcı olarak sikloheksanda 0,1M Cyanex-921+6%Span-80 sıyrıcı faz olarak 0,2 M sodyum sitrat kullanılmış [31].

Zhang Feng-jun vd. (2000), fiber membran sisteminde bis(2,4,4-trimethylpentyl) fosforik asit ile Th^{4+} ve Yb^{3+} 'nin farklı pH larda ekstraksiyon verimi üzerine çalışmışlar. En yüksek verimlilik, %91,24 organik faza taşınım ile pH=2,91'de elde etmişler [32].

S. Panja vd.(2010), destekli membran sisteminde 3,0M HNO_3 'lü ortamdan Th^{4+} iyonlarının n-dodecylamin de hazırlanmış N,N,N0,N0-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) ile ekstraksiyonunu incelemişler. Organik fazdan geri alımda, 0,1 M okzalik asit kullanılmış ve ekstrant, nitrik asit derişimi etkisi, membran kararlılığı gibi parametreleri incelemişler [33].

M.S. Gasservd. vd (2001), destekli sıvı membran sisteminde nitrik asitli ortamdan kerosende hazırlanmış di-2-ethylhexylphosphoric acid (HDEHP) ile toryumun taşınımını incelemişler. Membran olarak üç kısımlı mikroporozlu selüloz nitrat ve kation değıştirici olarak sülfonatlanmış tetrafluoroethylene bazlı fluoropolymer-kopolimer (Nafion-120) kullanarak geri alımda 0,1M HCl ile %90 Th^{4+} taşınımını sağlamışlar [34].

S.A. EL-REEFY vd (1996), di-2-ethylhexylphosphoric acid(HDEHP)/HCl bazlı emülsiyon sıvı membran sistemi ile doğal uranyumdan ^{234}Th 'un ayrılmasını incelemişler. Sikloheksan içinde (HDEHP), sürfaktant polietilen glikol dioleate ile

kariştirilarak hazirlanan membran ile 0,05 M HCl donör faz ve 1:30 membran/ donör oranı optimum koşulları sağlanarak % 98 den daha fazla toryum geçişini gerçekleştirmişler. Ayrıca besleme fazın ve membran fazın kariştırma hızı etkisi, membran kolon yüksekliği gibi parametreleri de çalışmışlar [35].

M.R. Yaftian vd.(2005), hacimli sıvı membran tekniği ile toryumun iyon seçici ekstraksiyonunda membran olarak karbon tetraklorürde hazirlanan 2-thenoyltrifluoroacetone (HTTA) kullanmışlar. Besleme faz ortamı için HCl (79%) >H₂SO₄ (62%)>HNO₃ (51%)≈HClO₄ (50%) denemişler ve HCl'li ortamda en yüksek organik faza alımı gözlemlemişler. Membranın hazirlandığı çözücü etkisini inceleyerek CCl₄ (82%)>CH₂Cl₂ (79%)>CHCl₃ (55%)>C₂H₄Cl₂ (49%) bulmuşlar. [36].

TEORİK BÖLÜM

1.3 Toryum

1.3.1 Toryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toryum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Toryum Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

Atom numarası	90
Element serisi	Aktinitler
Grup, periyot, blok	2, 7, f
Görünüş	Gümüşü beyaz
Atom ağırlığı	232.0381 g/mol
Elektron dizilimi	Rn6d ² 7s ²
Maddenin hali	katı
Yoğunluk	11.7 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	1.378 g/cm ³
Ergime noktası	2115°K
Kaynama noktası	5061°K
Ergime ısısı	13.81 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	514 kJ/mol
Isı kapasitesi	(25 °C) 26.230 J/(mol·K)
Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	(4-)
Elektronegatifliği	1.3 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1930 kJ/mol
Atom yarıçapı	179 pm
Atom yarıçapı (hes.)	194 pm
Kovalent yarıçapı	206±6 pm
Elektrik direnci	(0 °C) 147 nΩ·m nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	(300 K) 54.0 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ W/(m·K)
Isıl genleşme	11.0 μm/(m·K) (25°C'de)
Mohs sertliği	3.0
Vickers sertliği	350 MPa
Brinell sertliği	4 MPa

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) PO₄] ve torit [(Th, SiO₄] toryum üretiminde kullanılmaktadır. Bu mineraller de genellikle nadir toprak elementleri (NTE) ile birlikte bulunmaktadır. Resim 2.1 ve 2.2’de torit kristali ve torit cevherine ait resimler görülmektedir.



Resim 2.1 : Torit (kristal).

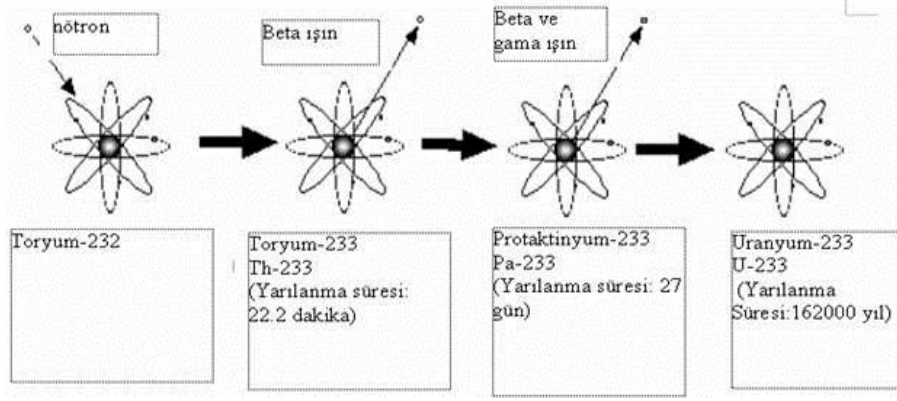


Resim 2.2 : Torit cevheri.

Toryum kendiliğinden parçalanabilme yeteneğine sahip değildir. Bu yüzden doğrudan nükleer yakıt olarak kullanılamaz. ²³²Th (toryum-232) izotopunun, bir nötron yutarak, fisyon yapabilen (fisil) bir izotop olan ²³³U'e dönüştürülmesi gerekir. ²³²Th'nin düşük enerjili nötronlarla reaksiyonu (nötron yutumu) sonucunda, önce kararlılığı daha az olan ²³³Th oluşur.

Yarılanma süresi 23 dakika olan ²³³Th ise, bir beta parçacığı (β) yayarak, yarılanma süresi 27 gün olan, ²³³Pa'a dönüşür. ²³³Pa, bir beta ve gama parçacığı (γ) yayarak bölünebilen ²³³U'a (yarılanma süresi 163 bin yıl) dönüşmektedir. Böylece ²³²Th, ²³⁵U veya ²³⁹Pu (plütonyum-239) gibi bir fisil maddeyle birlikte kullanılır.

Toryum yakıt döngüsünde uranyumdan daha az plütonyum ve diğer trans-uranyum elementleri üretildiğinden, toryum, nükleer santrallerin en temiz yakıtı olarak kabul edilir. Çevreye daha az zarar vermesi açısından da ileride nükleer reaktörlerde uranyum yerine kullanılması düşünülmektedir.



Şekil 2.1 : Th-232'nin nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi.

Toryumun oksidasyon sayısı 4 olup iyonlaşma enerjileri sırasıyla 587, 1110, 1930 ve 2780 kJ/mol'dür. Toryumun izotopları ve yarılanma süreleri Tablo 2.2'de verilmiştir [37-39].

Tablo 2.2 : Toryumun izotopları ve yarılanma süreleri.

İzotop	Yarılanma süresi, $t_{1/2}$
^{227}Th	18,72 gün
^{228}Th	1,913 yıl
^{229}Th	7900 yıl
^{230}Th	75400 yıl
^{231}Th	1,063 gün
^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$ yıl
^{233}Th	22,3 dak.

1.4 Toryumun Kullanım Alanları

2.2.1 Enerji dışı alanlarda kullanımı

Toryum, ilk olarak 1884 yılında Avusturyalı kimyacı Carl Auer von Welsbach tarafından "Welsbach mantle" ya da "Auerlicht" olarak bilinen akkor gaz lambalarının keşfedilip geliştirilmesinden sonra kullanılmaya başlanmıştır. Welsbach lambalarındaki gömleğin direncini ve parlaklığını sağlamak için az miktarda seryum, berilyum ve magnezyum nitrat içeren toryum nitrat karışımı kullanılmıştır. O yıllarda dünya üretimi büyük ölçüde İsveç ve Norveç'ten sağlanırken sonraki yıllarda ABD (1893), Brezilya (1895) ve Hindistan (1911) da bu ülkelere katılmıştır.

Yüksek erime noktasına sahip olan toryum oksit, maden eritme kabı ve ısıya dayanıklı seramik gibi yüksek ısıya dayanıklılık gerektiren ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Toryum nitrat doğal gaz ve petrol lambaları ile kamp fenerlerinde kullanılan lamba gömleklerinin yapımında kullanılmaktadır. Toryumdan yapılmış gömlekler, az miktarda seryum ilave edilerek sarı bölgelere uyumlaştırılabilen yoğun beyaz ışık sağlamaktadır. Ayrıca, toryum nitrat tungsten kaynak elektrodu üretiminde kullanılmaktadır. Bu elektrodlar paslanmaz çelik ve nikel alaşımlarını kaynatmak için kullanılmaktadır. Televizyon gibi elektronik araçlarda bulunan tungsten filamanların kaplanmasında da toryum kullanılmaktadır.

Toryum nitrat, TWT (traveling wave tubes) olarak bilinen hareketli dalga tüpleri ile magnetronun eksi kutbunda (katot) kullanılan toryumlu tungsten üretiminde kullanılmaktadır. Bu tüpler mikro dalga frekansında elektron yaydıklarından hava trafik kontrol, gözlem, hava tahmini radar sistemlerinde, silah sistemlerinde ve mikro dalga fırınlarda kullanılmaktadır.

Toryum kimyasal katalizör olarak da kullanıldığı gibi, elektron yayıcı tüplerde, özel kullanımlı lambalarda, hidrojen ve oksijen ile çalışıp elektrik akımı veren cihazlarda, yüksek kaliteli mercek yapımında, fotoiletken filmlerde, radyasyon detektörü yapımında ve x-ray tüplerde kullanılmaktadır. Metalürji alanındaki kullanımlarda toryum başta magnezyum olmak üzere diğer metallerle karıştırılmaktadır. Magnezyum-toryum alaşımı hafifliği, dayanıklılığı ve yükselen ısıda sürtünmeye karşı direnci sayesinde havacılık endüstrisinde kullanılmaktadır.

Toryumun enerji dışı kullanım alanları son derece sınırlıdır. Radyoaktif olması nedeniyle son yıllarda mevcut kullanımı da gittikçe azalmaktadır. Ayrıca, sıkı çevre düzenlemeleri toryumun işletilmesini ve kullanılmasını oldukça pahalı hale getirmiştir. Örneğin, ABD’de yerli monazit üretimi 1994 yılından beri yapılmamaktadır. Kullanılan az miktardaki toryum ithal yoluyla ya da devletin ve şirketlerin önceki yıllardaki stoklarından karşılanmaktadır. 2002 yılında sekiz civarında ABD firması toryumu yüksek ısıya dayanıklı seramik, katalizör ve kaynak elektrodu yapımında kullanmaktadır.

Toryumunun, enerji dışında önümüzdeki yıllarda kimyasal katalizör olarak kullanılmaya devam etmesi beklenmektedir. Diğer alanlardaki kullanımlarda ise başarılı ikame malları geliştirildiği için özellikle ABD’de talebin daralmaya devam

edeceği düşünülmektedir. Enerji dışındaki talep daralmasında en önemli etkenler toryumun doğal radyoaktivitesi nedeniyle oluşan çevresel kaygılara bağlı tepki ile kullanım ve depolamada sıkı kuralların yarattığı aşırı maliyet olarak sıralanabilir.

Toryumun nükleer yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir. Ancak günümüzde toryumla çalışan ticarî ölçekli bir nükleer reaktör bulunmamaktadır.

Toryum kimyasal katalizör olarak da kullanıldığı gibi, elektron yayıcı tüplerde, özel kullanımlı lambalarda, hidrojen ve oksijen ile çalışıp elektrik akımı veren cihazlarda, yüksek kaliteli mercek yapımında, fotoiletken filmlerde, radyasyon detektörü yapımında ve x-ray tüplerde kullanılmaktadır. Metalürji alanındaki kullanımlarda toryum başta magnezyum olmak üzere diğer metallerle karıştırılmaktadır. Magnezyum-toryum alaşımı hafifliği, dayanıklılığı ve yükselen ısıda sürtünmeye karşı direnci sayesinde havacılık endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.4.1 Enerji alanında kullanımı

Toryum doğal olarak fisil olmadığından nükleer enerji elde etmek için önce suni olarak fisil uranyum-233'e dönüştürülmesi gerekmektedir. Toryum-232 uranyum-235 veya plütonyum-239 ile birlikte kullanıldığında uranyum-233 fisil maddesi üretmektedir. Tek başına fisil olmaması ve dolayısıyla uranyum ve plütonyum gibi maddelerle birlikte kullanılmak zorunda olmasına rağmen, doğada bol miktarda bulunması ve bazı yapısal avantajları nedeniyle nükleer reaktörlerin kurulmasına yönelik çalışmaların ilk evrelerinde toryum oldukça cazip bir maden olarak görülmüştür.

1955-60 döneminde General Atomics, Babcock and Wilcox, Allis Chalmers, Westinghouse gibi birçok ABD şirketi Oak Ridge Ulusal Lâboratuvarı (Oak Ridge National Laboratory-ORNL) başta olmak üzere çeşitli araştırma enstitülerinden toryuma dayalı enerji üretimi konusunda bilimsel araştırma talebinde bulunmuştur. Sonraki yıllarda ABD'yi Almanya, Japonya, Fransa, İngiltere, Hindistan, Rusya, Çin, Güney Kore gibi ülkeler izlemiştir. Bu santrallerin bazıları uzun süre faaliyet göstermiştir.

Toryuma dayalı nükleer yakıt kullanımı homojen ve heterojen olmak üzere iki farklı düzenekte denenmiştir. Homojen olarak dizayn edilen santrallerde gerekli yanma ve dönüşüm uzunluğunu elde etmek için ThO_2 ve UO_2 karışımı kullanılmaktadır.

Heterojen sistemde ise çekirdek ve yatak olmak üzere iki farklı bölüm bulunmakta ve toryum ile uranyum mekansal olarak ayrılmaktadır. ABD’de 1956-58 yıllarında faaliyet gösteren BORAX-IV reaktörü, 1962-68 yılları arasında denenen Kaynayan Sulu Reaktör (Boiling Water Reactor- BWR) tipi Elk River reaktörü ve 1962-65 yılları arasında denenen Sıkıştırılmış Sulu Reaktör (Pressurized Water Reactor- PWR) tipi Indian Point I reaktörünün başlıca örneklerini teşkil ettiği homojen düzenekte, toryum oksit zenginleştirilmiş uranyumla karıştırılmıştır. Shippingport reaktöründe yapılan deneme ile 2005 yılına kadar faaliyete geçmesi beklenen Radkowsky Toryum Reaktörü (Radkowsky Thorium Reactor-RTR) çekirdek ve yataktan oluşan heterojen yapıların en önemli örneklerindedir.

Teknolojik eksiklikler nedeniyle toryumun nükleer reaktörlerde etkin bir şekilde kullanılamaması, uranyumun ucuz ve yeterli miktarda elde edilebilmesi gibi faktörler ilk çabaların başarılı olmasını engellemiştir. ABD’de Shippingport reaktöründe gerçekleştirilen Hafif Sulu Üretici Reaktör (Light Water Breeder Reactor-LWBR) programı 1977 yılından 1982 yılına kadar faaliyet göstermiştir. LWBR teknolojisinin Hafif Sulu Reaktör (Light Water Reactor-LWR) teknolojilerine göre düşük güç yoğunluğu, yüksek miktarda uranyum-235 zenginleştirme ihtiyacı, hareketli çekirdek bölgesinin dizaynının karmaşıklığı, uranyum ve toryumun dönüşümünün, uranyum ve plütonyuma göre daha karmaşık olması gibi eksikliklerinin olduğu tespit edilmiştir.

1970’lerin ortalarında, Elektrik Enerjisi Araştırma Enstitüsü (Electric Power Research Institute-EPRI) yapılacak çok az değişiklikle LWR’lerde toryum kullanılması durumunda bu reaktörlerin etkinliğinin tespit edilmesi konusunda bir araştırma yapmıştır. Söz konusu araştırma, toryum kullanımının enerji çıktısını artırdığını, toryum yakıtının fizibil olduğunu ve adaptasyonun reaktörlerde esaslı değişiklikler yapılmaksızın sağlanabileceğini belirtmiştir. Ancak, araştırmaya göre ilk yıllardaki yakıt talebinin yüksek oluşu ve tasarrufun sonraki yıllarda oluşması nedeniyle toryum devrelerinin ekonomik olarak çekici olmayabileceği, tamamen yeni bir değiştirici sistemin geliştirilmesinin ise daha fazla çaba ve para gerektireceği sonucuna varılmıştır.

Toryumun nükleer yakıt olarak kullanılması konusunda LWR’ler dışında Yüksek Sıcaklıklı Reaktör (High Temperature Reactor-HTR) türünde de çalışmalar yapılmıştır. 1967-1988 yılları arasında faaliyet gösteren Almanya’nın Julich AVR

(Arbeitsgemeinschaft Versuchsreactor) reaktöründe 1967-69 yıllarında toryum kullanılmıştır. ABD’de General Atomics’in Peach Bottom reaktörü 1966-72 yılları arasında zenginleştirilmiş uranyumla toryum kullanmıştır. İngiltere’de OECD ile EURATOM ortaklığında kurulan ve yakıt olarak toryumun kullanıldığı Dragon deneme reaktörü 1966-73 yıllarında faaliyette bulunmuştur.

1974-77 yılları arasında KEMA tarafından Hollanda’nın Arnhem bölgesinde işletilen ve KSTR (KEMA Suspension Test Reactor) olarak bilinen reaktörde uranyum oksit/toryum oksit mikro partikülleri kullanılmıştır. ABD’de ORNL tarafından 1964-69 yılları arasında işletilen Erimiş Tuz Deneme Reaktörü (the Molten Salt Reactor Experiment-MSRE) toryumun yakıt olarak denendiği başka bir örneği teşkil etmektedir. Gaz soğutmalı reaktör özelliği gösteren ve AVR’den geliştirilen Fort St. Vrain reaktörü 1976-89 döneminde ABD’de faaliyetini sürdürmüştür. Almanya’daki BWR tipi Lingen reaktörü toryum/plütonyum yakıt elementini denemiştir. 1983 yılına kadar faaliyet gösteren Orgel reaktöründe Avrupa Komisyonu Ortak Araştırma Enstitüsü (European Commission Joint Research Centre-EUJRC) tarafından toryum versiyonu üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

1980’li yıllarda bütün dünyada nükleer reaktörlerde toryum kullanılmasına yönelik çalışmalarda bir duraklama olduğu görülmektedir. Bunun en büyük sebebi nükleer enerjiye karşı oluşan olumsuz kamuoyudur. Toryumun uranyum-233’e çevrilmesinde ortaya çıkan teknik sorunlar ve bununla ilgili maliyetler de bu duraklamada önemli bir rol oynamıştır. Bugün itibariyle teknik sorunlar büyük ölçüde aşılmış olmakla birlikte maliyetle ilgili soru işaretleri hala devam etmektedir. Ayrıca, uranyum temininde hiçbir güçlükle karşılaşılması toryuma yönelik ilginin önemi açısından olumsuz etkide bulunmuştur.

Bütün dezavantajlara rağmen toryumun sahip olduğu avantajlar onun gelecekte vazgeçilmez bir nükleer enerji kaynağı olma potansiyelini sürdürmesini sağlamıştır. Üç nükleer yakıt (uranyum-235, plütonyum-239, uranyum-233) içinde toryumdan elde edilen uranyum-233 nötronik açıdan en iyi olanıdır. Yeni teknolojilerin de yardımıyla 1990’lı yıllardan itibaren toryuma dayalı nükleer reaktör kurma çalışmaları tekrar hız kazanmıştır. Yeni teknolojiler maliyetleri düşürdüğü gibi, mevcut reaktörlerde fazla bir yapısal değişiklik yapma gereğini de azaltmıştır. Toryumla çalışan reaktörlerde oluşan atıkların saklanması için daha az maliyet

gerektiği görülmüştür. Ayrıca, bu atıkların nükleer silaha dönüşme ihtimali de bulunmadığından daha barışçı bir yönü bulunmaktadır.

Nobel ödüllü İtalyan fizikçi Prof. C. Rubbia 1994 yılında başladığı çalışma sonucu Avrupa Nükleer Araştırma Merkezinde (CERN) Enerji Yükseltici isimli yeni tip bir enerji santralını geliştirmiştir. Prototip bir santralin 2005 yılına kadar kurulması planlanmaktadır. Bu reaktörlerin klasik PWR'lerden 250 kat daha verimli olduğu iddia edilmektedir. Doğal toryum yakıtı ile çalışan enerji yükselticiden çıkan atıklar, eski PWR'den çıkanlardan çok daha azdır. 3GW'lık enerji üretmek için PWR tipi reaktör 200 ton uranyum yakıtı kullanılırken, aynı enerji için yeni reaktörlerde 780 kg toryum kullanımı yeterli olmaktadır. Bundan dolayı, yeni reaktörlerin çevreye saldığı radyoaktif atık çok azdır. Ortaya çıkan çok düşük radyoaktifiteli atıkların camlaştırıp/betonlanıp derin maden ocakları ve okyanusun dibinde depolanmasına gerek kalmayabilecektir.

Radkowsky Toryum Reaktörü (Radkowsky Thorium Reactor-RTR) olarak bilinen proje toryumun nükleer yakıt olarak kullanılması konusundaki önemli çabalardan biridir. 1957 yılında dünyanın ilk sivil amaçlı nükleer reaktörü Shippingport'un başına getirilen ABD Deniz Kuvvetlerinden fizikçi Alvin Radkowsky, 1972 yılında emekli olduktan sonra nükleer reaktörler alanındaki akademik çalışmalarını İsrail Tel Aviv üniversitesinde 17 Şubat 2002 tarihinde 86 yaşında ölene kadar sürdürmüştür. Alvin Radkowsky RTR'lerin avantajlarını şu şekilde sıralamıştır:

- Standart LWR'ler 250-300 kg plütonyumu atık olarak çıkardığı ve bunun 5-7 kg'ı sadece 3-4 kişi tarafından bir bombaya dönüştürülebildiği halde RTR'ler hiçbir şekilde plütonyum açığa çıkarmamaktadır.
- RTR'lerde radyoaktif ve toksik atıklar ile ısı emisyonunda çok önemli düşüşler olmaktadır.
- Güvenlik sistemi daha ileri seviyededir.
- Doğal uranyum kullanma gereksinimi yüzde 20 daha düşüktür.
- Yakıt çevrim maliyeti yüzde 20-30 daha düşüktür.
- Yakıtın tekrar işlenmesine gerek yoktur.

Radkowsky geliştirmiş olduğu toryum bazlı projenin patent haklarını 1992 yılında Radkowsky Thorium Power (RTP) şirketine tahsis etmiştir. RTP şirketi 1994 yılında Rusya Araştırma Merkezi Kurchatov Enstitüsü (Russian Research Center Kurchatov Institute-RRC-KI) ile işbirliği anlaşması imzalamıştır. Anlaşmaya göre RTR'nin Rusya'da PWR'nin Rusya versiyonu olan bir VVER-1000 reaktöründe test edilmesi kararlaştırılmıştır. ABD Enerji Bakanlığı (Department of Energy-DOE) projeye Brookhaven Ulusal Laboratuvarı (Brookhaven National Laboratory) aracılığıyla 1995 yılından itibaren maddi destek sağlamaktadır.

RRC-KI projenin VVER-100 reaktörlerinde olumlu sonuç vereceğine ilişkin ilk raporunu 1995 yılında tamamlamıştır. Böylece, yeni reaktörler inşa edilmesine gerek kalmaksızın mevcut LWR'lerin küçük değişikliklerle toryum kullanabilir hale gelebileceğinden, büyük maliyetlerle yeni yatırımlar yapılmasına gerek kalmayacağı grlmştir.

1996 yılında RTP şirketi RTR'lerin yakıt atıklarını ve uzun dönem radyotoksik kirlenmeyi önemli lde düşüreceğine ilişkin bir rapor hazırlamıştır. 1999 yılında RTR'nin kısmen denemelerine başlanmıştır. Denemelerden tamamen olumlu sonuç alındığı taktirde, RTR tipi ilk reaktörün 2002 yılından itibaren 2005 yılına kadar tamamlanması beklenmektedir. Bu projeye destek olmak üzere Massachusetts Teknoloji Enstitüsü (Massachusetts Institute of Technology-MIT) ve İsrail'in Negev Ben Gurion niversitesi de bir PWR varyantının dizaynı üzerinde ek bir çalışma yürütmektedir.

Toryuma dayalı enerji santralleri üzerinde uzun süredir çalışan diğer bir ülke de Hindistan'dır. Uranyum rezervlerinin kısıtlı olması, buna karşılık toryum rezervleri bakımından dünyada ilk sıralarda yer alması, 1 milyarı açan nüfusun enerji sorununa kalıcı çözüm bulma yolunda Hindistan'da toryumu son derece cazip kılmaktadır. 1980'li yıllarda dünyada görülen yavaşlamaya rağmen, bu ülke toryuma dayalı reaktör çalışmalarına devam etmiştir. Hindistan'da geniş çaplı enerji üretimine yönelik toryum kullanan reaktör yapımı  ayrı konseptte ele alınmıştır. CANDU (Canadian Deuterium-Uranium) olarak da bilinen Sıkıştırılmış Ağır Sulu Reaktörlerde (Pressurised Heavy Water Reactor-PHWR) iki reaktör kullanılmakta ve ilk reaktörde nihai kullanım için toryum-232 uranyum-233'e dnştirlmektedir. Hızlı retici Reaktörlerde (Fast Breeder Reactor-FBR) toryumdan uranyum-233 üretmek için plütonyum yakıtı kullanılmakta ve uranyum-233 gelişmiş nükleer güç

sistemiyle nükleer enerjiye dönüştürülmektedir. Üçüncü konseptte ise Gelişmiş Ağır Sulu reaktör (Advanced Heavy Water Reactor-AHWR) ve Hızlandırıcıya Dayalı Sistem (Accelerator-Driven Systems-ADS) olmak üzere iki seçenek bulunmaktadır.

1996 yılında Kalpakkam yakınlarında faaliyete geçen küçük çaplı Kamini deneme reaktörü Hindistan'da toryumla çalışan nükleer reaktörler konusundaki çabalardan biridir. Toryum yakıtı kullanan Kakrapar-1 ve Kakrapar-2 reaktörleri 1995 yılında sırasıyla 300 ve 100 gün faaliyette bulunmuştur. Yapım aşamasında olan Kaiga-1 ve Kaiga-2 ile Rajasthan-3 ve Rajasthan-4 reaktörlerinde de toryum kullanılması planlanmaktadır. Ayrıca, Hindistan Brezilya ile toryum teknolojisinin geliştirilmesi konusunda birlikte çalışmak üzere 1996 yılında bir anlaşma yapmıştır.

Japonya Atom Enerjisi Araştırma Enstitüsü (Japan Atomic Energy Research Institute-JAERI) İngiltere'de denenmiş olan Dragon reaktörünün gelişmiş halinin prototipini tamamlamıştır. Çin ve Rusya da bu konudaki çalışmalarını sürdürmektedir. Hollanda küçük bir proje üzerinde çalışmaktadır.

Toryum tabanlı nükleer yakıt çalışmaları yapan ülkelerin ortak özelliği daha önce nükleer teknolojiye sahip olmalarıdır. Toryuma dayalı santraller tamamen yeni tipte dizayn edilmemekte, varolan reaktörlerin yapısında küçük çaplı değişiklikler yapılması esasına dayanmaktadır. Türkiye'de henüz kurulmuş bir nükleer santral olmadığı gibi bu yönde bir çalışma da bulunmamaktadır. Bu nedenle toryuma dayalı nükleer teknolojinin Türkiye'de yakın bir gelecekte kurulması mümkün gözükmemektedir.

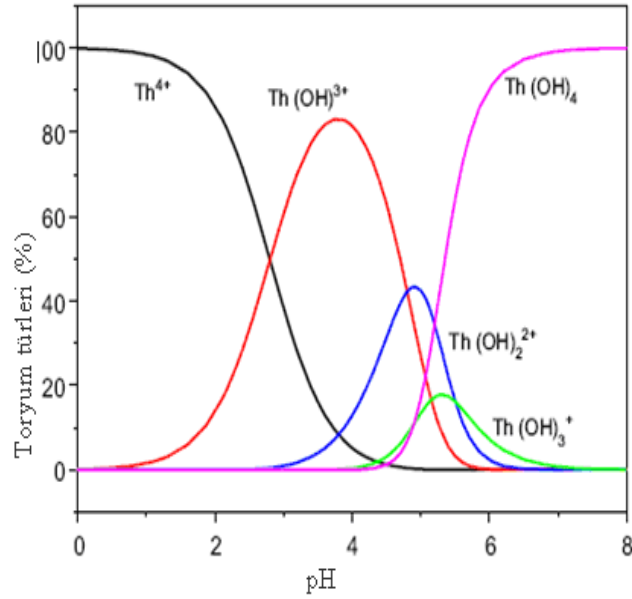
Uranyum ve plütonyum gibi toryum da sadece maden olarak çok büyük bir değer ifade etmemektedir. Dünyada ham olarak yeterince toryum madeni bulunduğu için, eğer Türkiye toryuma dayalı nükleer teknolojisini kurup geliştiremezse büyük toryum rezervlerine sahip olması kendisine önemli bir avantaj sağlamayacaktır [40].

1.5 Toryumun Çözelti Kimyası

Toryum iyonu +4 değerli iyonlar içinde en az hidrolizlenendir. Kompleksleşmeyen kation pH: 3 ve altında kararlıdır. pH: 1,2'de eser düzeyde toryum hidrolizi başlar. Yaklaşık pH: 3-4,5 arasında 1:1 1:2 hidroksi kompleksler baskındır. pH: 4.5'un üzerinde $\text{Th}(\text{OH})_4$ ana komplekstir. $\text{Th}(\text{IV})$ 'ün hidrolizi, $\text{Th}(\text{OH})^{+3}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{+2}$,

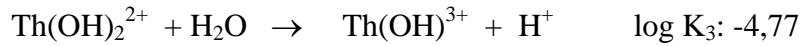
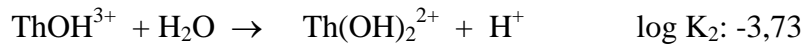
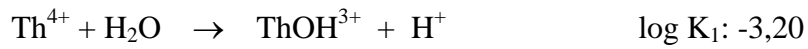
$\text{Th}(\text{OH})_3^+$ monomerleri yanında $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{+6}$, $\text{Th}_3(\text{OH})_5^{+7}$ ve $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{+8}$ gibi polinükleer komplekslerin oluşumunu içerir [41,42].

Tan vd (2006) tarafından bildirildiğine göre, Jakobsson (1999), pH 2'de Th^{4+} 'ün baskın tür olduğunu ($\geq 86\%$) ve $\text{Th}(\text{OH})_3^{3+}$ 'ün %14'ten az olduğunu, pH 2,8'de $\text{Th}(\text{OH})_3^{3+}$ ve 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 [43]. 0,04 mol/L KNO_3 çözeltilerinde pH'nın bir fonksiyonu olarak Th(IV)'ün türlerinin dağılımı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : 0,04 mol/L KNO_3 çözeltilerinde Th(IV) türlerinin pH ile dağılımı [43].

Çözeltilerde toryumun hidrolizi ve sıfır iyon şiddetinde denge sabitleri aşağıda kademeli olarak reaksiyonlar ile gösterilmiştir [44].



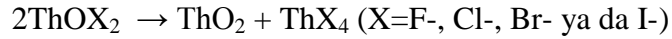
(K_1 , K_2 , K_3 ve K_4 sırasıyla her bir kademe için hidrolizlenme sabitleridir)

Toryum birçok oksiasidin kararlı tetravalent tuzunu oluşturur. Bu tuzlar, toryumhidroksit ya da bazik toryum karbonatın uygun asitle çözülmesiyle elde edilirler. Toryum nitrat suda çok çözünür (20°C 'de 65,6 g/L). Önemsiz tetrahidrat

olarak çözültiden kristalleştirilebilir. Toryum nitrat çözülteleri solvent ekstraksiyonu ile toryumun saflaştırılmasında kullanılır.

Susuz toryum sülfat suda 0°C'de ağırlıkça %20 dolayında çözünmesine rağmen çözelti yarı karardır ve bekletildiğinde hidratlar çöker. Toryum minerallerinin liçingi için kullanılan çözülteler gibi yüksek sıcaklıklarda karardlı çözülteler ortamda serbest sülfirik asit bulunmasını gerektirir.

ThCl₄ su ile reaksiyon verdiği zaman ThOCl₂ çözültisi elde edilir. Kuruluğa kadar yapılan buharlaştırma işlemi, yapısı kesin belli olmayan bir hidrattan geçerek, 250°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra susuz ThOCl₂ elde edilir. Çok sağlam olmayan toryum oksiklorür, disproporsiyonasyona uğrayarak oksit ve halojenür oluşturur.



Çözünebilir florür, toryum nitrat çözültisine ilave edildiği zaman, sulu toryum florür çöktürülür. Thorex işleminde (toryumun TBP ile özütlenmesinde) alüminyum nitrat ilavesiyle, florür iyonu ile kompleks oluşturarak çökeltme önlenir.

Sulu toryum çözültisine %30'luk hidrojen peroksit katıldığında, toryum peroksit (Th₂O₇) çöker. Bu koşullar altında uranyum ve toryum dışında birkaç katyonda çökmesine rağmen, bu metot toryumu saflaştırmak için kullanılmaktadır.

Toryum nitrat ya da sülfat içeren nötral veya zayıf asidik çözültilerden fosfat iyonu ile toryum orto fosfat Th₃(PO₄)₄ çöktürülür. Çökelek, derişik sülfirik ve fosforik asitte çözünür. Toryum tuz çözültisine alkali karbomatlar katılırsa derişik bileşimlerde bazik toryum karbonat çökeleği oluşur. Toryum karbonat da uranil karbonat gibi karbonatlı ortamda, kompleks oluşturarak çözünür. Bu ortamda oluşan kompleks iyon, [Th(CO₃)₄(OH)₂]'dir.

Toryum nitrattan toryum dioksit hazırlamada ara basamak olarak okzalit çöktürülür. Th(C₂O₄)₂, derişik nitrik asit ve sodyum okzalatta çözünür [45].

Alkali hidroksitler veya amonyum hidroksit eklendiği toryum suda çözünürlüğü zor olan toryum hidroksite dönüşmektedir. Herhangi bir sitrat, karbonat yada sülfünosalisilik asit eklendiğinde sulu ortamda kompleks oluşturarak yüksek oranda çözünür. Toryum bileşiklerinin sudaki çözünürlükleri Tablo 2.3'de verilmiştir [41].

Tablo 2.3 : Toryum bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü.[49]

Reaktif	Çökelek	Sudaki çözünürlüğü	Diğer çözücülerde
OH^-	$\text{Th}(\text{OH})_4$	Çok çözünmez	Asidik ortamda, amonyum okzalat,alkali karbonatlarda çözünür.
F^-	$\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Çok çözünmez	Asidik ortamda çözünür.
IO_3^-	$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	Çok çözünmez	IO_3^- yok edici reaktantlarda çözünür.
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Çözünmez	Amonyum veya potasyum okzalat da çözünür.
PO_4^{3-}	$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Çok çözünmez	Derişik asitte çözünür.
H_2O_2^+ $0,1\text{N H}_2\text{SO}_4$	$\text{Th}(\text{OO})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Kısmen çözünür	Kuvvetli mineral asitlerde çözünür.
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Çok çözünmez	Mineral asitlerde çözünür.

1.6 Sıvı Membran Tekniği

2.4.1 Sıvı membranlar

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 [46]. 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 gerçekleşmektedir.

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riesafelt tarafından yapılmıştır. Sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir grup olup membran fazı oluşturur [47].

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 2.4'de verilmiştir [4].

Tablo 2.4 : Sıvı membranlarda oluşturulan kimyasal maddeler.

Organik çözücü	Yüzey aktif madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D ₂ EHPA
Parafin	Span 20	Ekstraktant M
S100N	Span 80	Karbiksilik saf eter
Siklohegzan	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

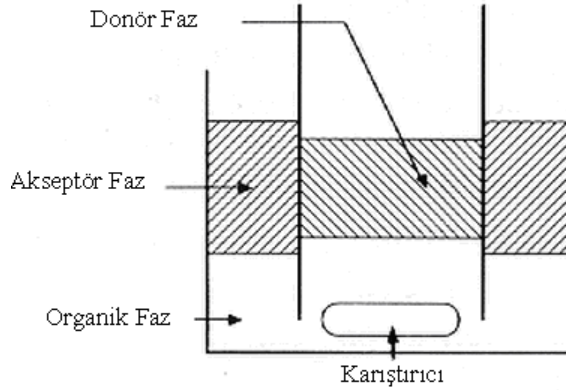
ii) Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar

iii) İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar

c) Emülsiyon Sıvı Membranlar

2.4.2 Hacimli sıvı membran

BLM, hacimli sulu bir donör ve organik, su ile karışmayan sıvı faz ile ayrılan alıcı fazlardan oluşur. Fazlar, LM den besleme ve alıcı fazları ayıran mikroporöz destekler ile ayrılabilir veya mikroporöz destekler olmadan modül konfigürasyonu olabilir (tabakalı LM). Son yıllarda geliştirilen ve test edilen birçok teknoloji, BLM gruplarını da içini almaktadır [50]. Bunlar, hibrid sıvı membran (HLM) [51], hallow-fiber sıvı membran (HFCLM) [52], pertraction [53-54], akışkan sıvı membranlar [55], membran-temelli ekstraksiyon ve sıyırma [56], çoklu membran hibrid sistemleri ve membran iletken sistemler [57] gibi BLM sistemlerine benzerdir. Bütün bu sistemler; tek sürekli dinamik bir prosesde, membran-temelli ayırıcı olmayan (sulu besleyici ve sıyırıcı çözeltileri karıştırılarak hazırlanan organik çözeltinin bloklanması bir yoludur), çözücü-ekstrakte edici komplekslerin permselectif difüzyonu ve çözücünün seçici sıyırıcılığı ile birleştirilmiş seçici ekstraksiyon temellidir. Bu koşullar, kullanılan membran tipine göre (hollow-fiber, düz nötral, iyon değişim tabakalar) veya modül dizaynına göre değişir. Schulman köprüsü tipi yığın sıvı membran sistemi Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 : Schulman köprüsü tipi yığın sıvı membran sistemi.

Membran-temelli (veya ayırıcı olmayan) çözgen ekstraksiyon ifadesi ile temsil edilen sistemler, kural olarak, denge-temelli çözgen ekstraksiyonu olan dinamik LM prosesleridir, denge-temelli çözücü ekstraksiyonu, sadece karışmayan fazların girişimlerinde yer alan bölgesel proseslerdir. Pertraction veya perstraction ifadesi, destekli ve emülsiyon LM lerde yayılmaktadır, bunlar doğru değildir çünkü SLM ve ELM denge hal prosesleridir. İletken sistem ifadesi, prosesi değil çoğunlukla hallow-fiberi, sadece membran aparatlarını temsil etmektedir. Bir iletkendeki membran, pasif bir bariyer ve karışmadan birbiri ile temasta olan 2 karışmayan sıvı fazı

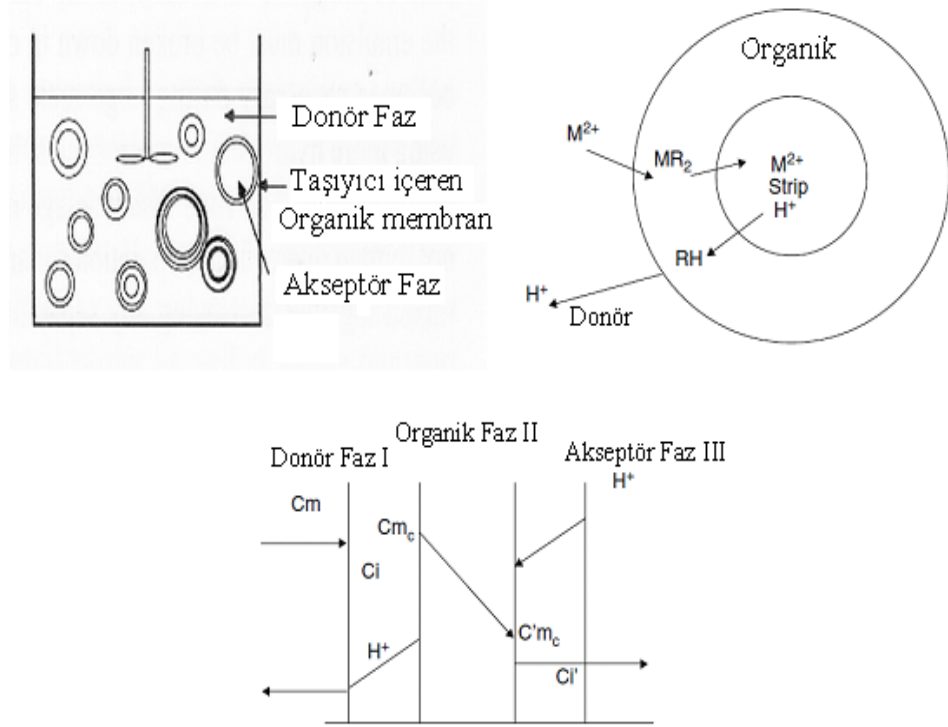
birleştirici (gaz ve sıvı veya sulu sıvı ve organik sıvı gibi) gibi davranır. Girişim fazı, etkileşimdeki 2 sıvı fazdan biri t membran rafından işgal edilen por hacmiyle, por yüzeyinde immobilize olur. İletken aparatlar, yukarıda bahsedilen BLM sistemlerinin birçoğunda yapıcı birimler olarak kullanılır. Bazen, seçici hidrofobik, hidrofilik veya iyon değişim membranlar iletkenlere benzer aparatlarda ilave seçici ayırma için bariyer olarak kullanılırlar. Bu sebeple, su ile karışmayan sıvı membran çözeltileri ile yapılan yukarıda bahsedilen dökme LM prosesleri, dökme organik hibrid sıvı membran sistemleri terimi altında birleştirilebilir. Suda çözünen taşıyıcılar ile dökme LM prosesleri, dökme sulu hibrid sıvı membran sistemleri olarak tanımlanır. Bu yeni teknolojiler, ticari uygulamalar için gerekli taşıma ve seçicilik karakterine sahiptir.

2.4.3 Emülsiyon sıvı membran

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, 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 [58].

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 çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri ve membranın inceliğı ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleri gibi avantajlarının yanı sıra membranın kırılması ve şişmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Donör ve akseptör çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi nedeniyle kullanım alanı yaygın değildir. Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi Şekil 2.4'de verilmiştir [59].



Şekil 2.4 : Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi.

2.4.4 Destekli sıvı membran

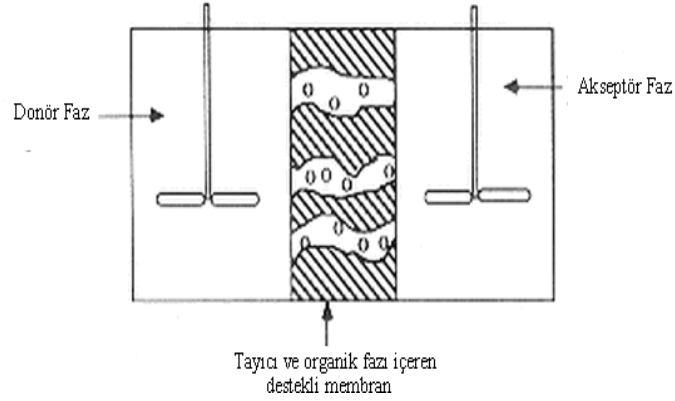
Destekli sıvı membranlarda, sıvı membran faz, mikro gözenekli bir desteğin (örneğin mikro gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır.

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 arasında 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 [60].

İki delikli lif destekli sıvı membranların çözücüler için daha düşük hidrofobiklik özelliği ve nispeten yüksek transport hızına sahip olmaları avantajlı yönleridir. Bir komşu sınır tabakası 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 [61].

i.İnce tabaka destekli sıvı membranlar

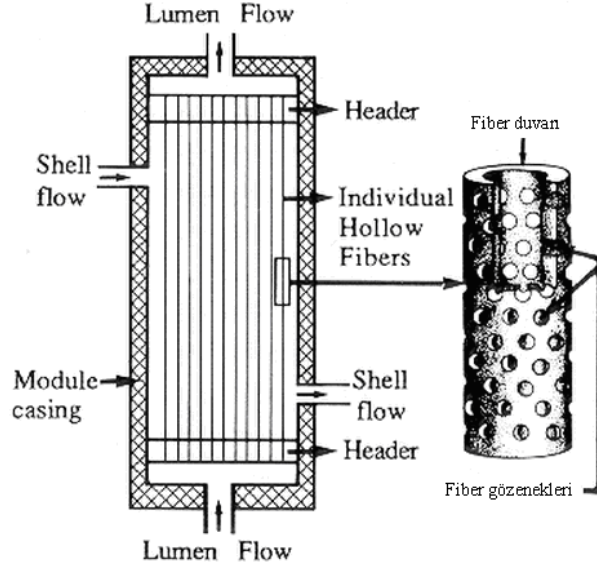
Destekli membranların 3 farklı geometrisinden biri olan ince tabaka destekli sıvı membranlar laboratuvar şartlarında kullanılmakta fakat endüstriyel alanda kullanılmamaktadır. İnce tabaka destekli sıvı membran, donör ve akseptör fazlar arasındaki sette, organik sıvı ve taşıyıcı ile doldurulan gözenekli bir yapıya sahip polimerik membrandan ibarettir [62] (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : İnce tabaka destekli sıvı membran.

ii.Delikli lif destekli sıvı membranlar

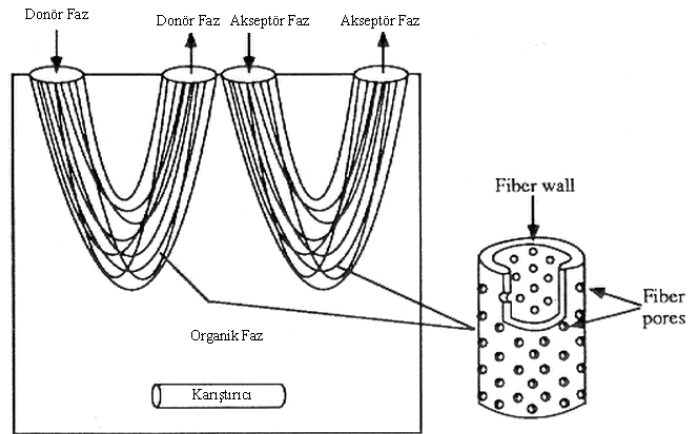
Delikli lif destekli sıvı membranların dizaynı büyük bir elektrik kablosuna benzemektedir. Liflerdeki gözeneklerin organik faz ile doldurulması suretiyle transport gerçekleştirilmektedir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda donör/akseptör fazların kolaylıkla geri kazanılabilmesi ve yüzey alanı ile membran kalınlığının hızlı transporta imkân sağlaması bu tip membranların avantajlı yönleridir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda çok hidrofobik membran çözücülerin 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 içinde ve dışında akseptör faz bulunmaktadır. Membran faz bu iki sulu faz ile kontak kurularak karıştırılmaktadır(Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Delikli lif destekli sıvı membranlar.

iii. İki delikli lif destekli sıvı membranlar

İki delikli lif destekli sıvı membranların çözücüler için daha düşük hidrofobiklik özelliği ve nispeten yüksek transport hızına sahip olmaları avantajlı yönleridir. Bir komşu sınır tabakası 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 (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar.

2.4.5 Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir [63]. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir [64]. Taşıyıcı derişiminin artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı derişimi viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilizesini) kaybetmesidir.

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle arttırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını arttırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran materyalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir [65].

2.4.6 Sıvı membran proseslerinde kullanılan taşıyıcının seçimi

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir [66]. Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür .

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir:

- a) Yüksek ayırma faktörleri.
- b) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları.

- c) Çok yüksek seçicilik.
- d) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme.
- e) Pahalı ekstraktanların kullanılması.
- f) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları.
- g) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi.
- h) Ölçeklendirme kolaylığı.
- i) Düşük sermaye ve işletme maliyeti.

2.5 Ultraviyole (Görünür Bölge) Spektrofotometresi

2.5.1 UV spektroskopisi

Çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir.

Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektörden oluşur; dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.

Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtma, iki demete bölmek, ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir.

2.5.2 UV Işın Kaynakları

UV-görünür bölgede D₂, W, H₂, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır.

Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten- halojen lambası olarak adlandırılır.

Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre çok daha fazladır.

Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılacak şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.

Cıva buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.

Dalga boyu seçicileri (monokromatörler)

Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır.

Işık filtreleri

Camdan yapılmış ve uygun boylarla boyanmış filtrelerdir. Portatif olup kullanıcı istediği zaman uygun dalga boyundaki filtreyi cihaza takar. Filtrelerin üzerinde geçirdikleri dalga boyu yazılıdır. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltinin rengine göre seçilir; örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geçiren filtre kullanılır.

Işık prizmaları

Cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur.

Spektrofotometrelerde dedektör

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır.

-Fotovoltaik dedektörler

-Fototüp

-Fotoçoğaltıcı tüp

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır: Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak içindir. Üçüncü düğme, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir.

Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır.

Çift ışık yollu spektrofotometrelerin bir başka türü çift dalga boylu spektrofotometrelerdir. Çift dalga boylu spektrofotometrelerde iki farklı monokromatör vardır; iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkileştirilir. Bulanık çözeltilerde dalga boylarından biri

çözeltideki maddenin absorplayacağı, diğeri ise absorplamayacağı değerlere ayarlanır. Bulanıklıktan dolayı her iki dalga boyunda aynı miktarda ışık kaybı olacağından iki dalga boyunda yapılan ölçümlerin farkı, sadece örneğin absorbansı ile ilişkilidir.

Kalibrasyon Grafiği

Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür.

Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Lambert- Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı A değerlerini grafiğe geçirmek suretiyle elde edilen doğruya kalibrasyon doğrusu denir. Nicel analiz, kalibrasyon doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır. Molar absorpsiyon katsayısının değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür.

$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Spektrofotometrelerde örneğin konulduğu örnek kapları (küvet), yuvarlak bir tüp veya dört köşe olabilir. Küvetler, soft veya borosilikat camdan, kuartz veya plastikten yapılır. Soft camlar asidik çözeltiler, borosilikat camlar kuvvetli alkali çözeltiler için uygundur. Corex gibi bazı camlar 340 nm'de kullanılabilir de kısa UV dalgalar için uygun değildir. Kuartz küvetler hem UV hem görünür dalga boyları için uygundur. Plastik küvetler özel üretilmiş ise 200-700 nm arasında rahatlıkla kullanılabilir.

Küvetlerin temizliği:

-Küvetler kullanıldıktan hemen sonra bol çeşme suyu ve ardından distile sudan geçirilmelidir.

-Aşırı kirlenen veya koyu renkli reaktiflerin okunduğu küvetler yumuşak deterjanlı su, çeşme suyu ve distile su ile yıkanmalıdır. Kesinlikle fırça kullanmamalıdır.

-Deterjanla temizlenemeyen küvetler, %20'lik nitrik asitte bir gece bekletildikten sonra, distile sudan geçirilip kullanılır.

-Küvet temizliğinde bikromat solüsyonu kullanılmamalıdır. %10'luk NaOH kullanılabilir; ancak küvetler bu çözeltide uzun süre kalmamalıdır.

Spektrofotometrik ölçümlerde kör, standart ve numune olmak üzere üç tüp hazırlanır. *Kör*, cihazın optik ayarlarının (sıfır ve 100 ayarı) yapılması amacıyla kullanılan çözeltidir. Kör çözeltisi olarak distile su veya reaktifin kendisi kullanılır. Bazı ölçümlerde numune körü de kullanılabilir.

Distile su körü, en sık kullanılan kördür; okuma küvetine distile su konularak hazırlanır. Daima absorbans değerinin sıfırlanması için kullanılır.

Reaktif körü, deneyde kullanılan reaktif ile hazırlanan kördür. Deneyde birden fazla reaktif varsa birden fazla reaktif körü de olabilir. Bazen absorbans değerinin sıfırlanması için, bazen de distile su körüne karşı numune gibi kullanılır.

Numune körü, deneyde kullanılan reaktif/numune oranına uygun olarak distile su veya serum fizyolojik ile numune karıştırılarak hazırlanır. Daima distile su veya reaktif körüyle sıfırlanmış cihazda numune gibi okutulur. Numune gibi okutulan reaktif veya numune körü değerleri numune değerinden çıkarılır. Standart, aranan maddenin bilinen konsantrasyondaki çözeltisidir. Numune, içindeki madde miktarını tayin etmek istediğimiz çözeltidir.

Bazı Tanımlar:

Absorbans (Soğurma): Numunenin soğurabildiği ışık miktarının bir ölçüsüdür. Numuneye gelen ışın şiddeti I_0 ve numuneden çıkan ise I , absorbans $A = -\log(I/I_0) = \log(I_0/I)$ şeklinde verilir. Bu şekilde ölçüm modern enstrümental cihazlarda takip edilen yoldur.

Elektron geçişleri: Eğer molekül yeterince kuvvetli bir ışını soğurursa bu elektronların orbitallerinin değişmesine neden olur. Soğurulan enerji miktarı elektron geçişi için gerekli olan enerjiye eşit olmalıdır.

Geçirgenlik: Numuneden geçen ışık miktarının bir ölçüsüdür ve T ile gösterilir. $T = (I/I_0) \times 100$. Bu değer modern cihazlarda çok sık kullanılmaz. Çünkü konsantrasyonla bağıntısı lineer değildir.

Tarayıcı/Kaydedici Cihaz: Bazı cihazlar sınırları belli dalga boyunda soğurum spektrumunu kaydederken bazıları da tek bir dalga boyu için ölçüm yapabilir.

Işının Soğurulması

Tüm ışımalar parçalı yani kuantlaşmış haldedir. Bunun anlamı ise şudur; ışımalar parça parça enerjiler olarak bulunur (kuanta, ışık durumunda fotonlar dır). Bu sonuç enerjinin tanımlanmasını gerektirmektedir. Dolayısıyla burada elektronların enerji düzeyleri ile ilgili olarak elektronlarda sayılabilir. Elektronlar kendi enerji düzeylerini enerji kaybederek veya kazanarak değiştirebilirler. Fakat sadece iki düzey arasındaki farkla bu işlem gerçekleşebilir.

Temel enerji düzeyinden yani E_1 ' den E_2 ' ye elektronlar ancak moleküller fotonları soğurursa ve fotonların enerjisi $de = (E_2 - E_1)$ ise olur. Yüksek enerjideki bu elektron uyarılmış olur ve bu düzeye de uyarılmış düzey denir. Uyarılmış düzeyde elektronların kalma süreleri çok kısadır. Örneğin 1-10 nanosaniye arasındadır. Çünkü yüksek enerji düzeyi enerji yönünden kararsızdır ve ekstra enerji ışık veya ısı emisyonu gibi rahatlama işlemleriyle kaybedilir.

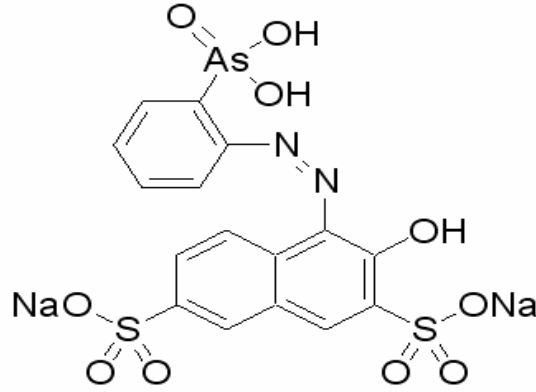
2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal ve Çözeltiler

Stok TOPO(tri-n-oktil-foşfinoksit) 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 10⁻² M)

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 [48].

%2'lik Torin reaktifi: (2-(2-Hydroxy-3,6-disulpho-1-naphthylazo)benzene arsonicacid) 200 mg torinin saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 : Torin Reaktifi.

%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.

1,0 M H₂SO₄ çözeltisi: Yoğunluğu 1,84 g/cm³ olan 55,3 mL derişik asit saf su ile 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmamızda sabit sıcaklık kontrolü sağlamak amacıyla Resim 3.1’de görülen modeli Wise Circu-WCR-P8 olan kreostat cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.1 : Kreostat cihazı.

UV Spektrofotometresi: Çözelti ortamındaki toryum iyonlarının derişimini belirlemede Shimadzu UV-1201V model spektrofotometresi kullanılmıştır(Resim 3.2).



Resim 3.2 : Uv spektrofotometri cihazı.

pH metre: Çalışma ortamı pH ve pH değişiminin belirlenmesinde WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır (Resim 3.3). Sürekli ve kesikli ekstraksiyon çalışmamızda ortam başlangıç pH’nı ayarlama da seyreltik nitrik asit ve sodyum karbonat çözeltileri kullanılmıştır.



Resim 3.3 : pH metre cihazı.

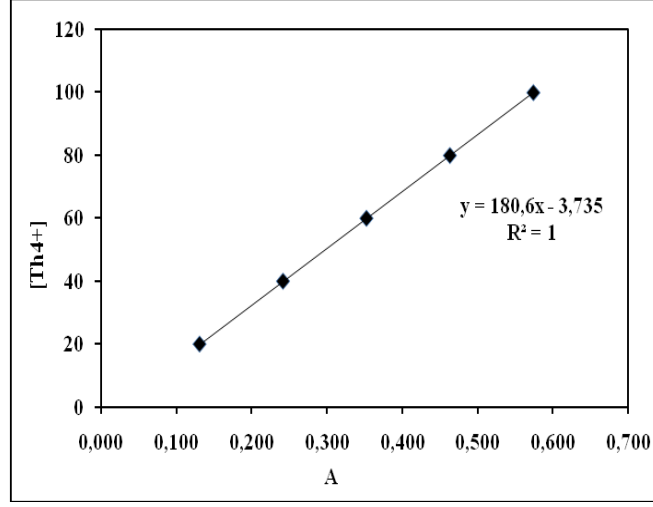
Peristaltik Pompa: Deney sırasında organik fazı üst kısımdan alıp sulu fazın içinden geçirmek için gereken akıyı ve basma kuvvetini sağlamak için BT30-2J (YZ1515X başlıklı) marka peristaltik pompa cihazı kullanılmıştır(Resim 3.4).



Resim 3.4 : Peristaltik pompa cihazı.

3.3 Metot

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 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 absorbans gözleendiği 549,5 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Th^{4+} derişimi belli çözeltilerin absorbans değerleri okunarak diğer çalışmalarda kullanmak üzere derişim-absorbans değişim grafiği ve denklemi belirlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : TOPO-Torin yöntemi ile spektrofotometrik toryum tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.

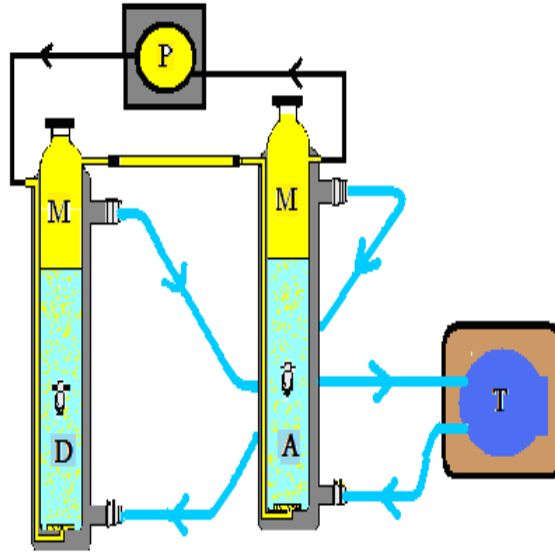
3.3.1 Kesikli ekstraksiyon çalışmaları

Kesikli toryum ekstraksiyonu çalışmalarında tekli reaktör sistemi kullanılmıştır. Taşıyıcı reaktif ligand türü çalışması için tributyl phosphate (TBP), di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) ve trioctylphosphine oxide (TOPO) ile denemeler yapıldı; sistemimiz için en uygun taşıyıcının TOPO olduğu sonucunu vardık.

Stok standart Th⁴⁺ çözeltisi kullanılarak derişimi 50 mg/L (ppm) ve pH'ı 1 ile 4 arasında değişen çözeltiler hazırlanmış ve $3,23 \cdot 10^{-3}$ M, $4,31 \cdot 10^{-3}$ M ve $6,47 \cdot 10^{-3}$ M kerosende hazırlanmış TOPO organik taşıyıcı ile ekstraksiyon yapılmıştır. Peristaltik pompanın akış hızı 120 rpm'e ve kriyostat ile sistem sıcaklığı 25°C'e ayarlanmıştır.

3.3.2 Sürekli ekstraksiyon çalışmaları

Deneysel çalışmalarımızda Şekil 3.3’de verilen deney düzeneği ile çalışılmıştır. Deneysel düzeneğimiz iki reaktörden oluşmakta ve herbir reaktörün boyutları aynıdır. Düzenekte D donör faz (α), M organik faz (β) ve Akseptör faz (γ) olarak simgelenmiştir. **D Donör (α) faz**; toryum iyonu içeren sodyum perkloratlı asidik sulu çözelti, **M Organik (β) faz**; taze distilenmiş kerosen içinde hazırlanmış TOPO çözeltisi, **A ise sülfürik asit içeren Akseptör (γ) faz çözeltisidir. T sirkülasyonlu sabit sıcaklık sıvı banyosundan devir ettirilen akışkan ile sistem sıcaklığı sabit tutulmuştur. P peristaltik pompa yardımı ile organik faz sabit akış hızında sulu fazlar içinden zerrecikler halinde geçirilerek toryum iyonunun donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılması sağlanmıştır. Donör faz ve akseptör fazdaki toryum iyonu derişimi, D ve A musluklarından alınan örneklerin TOPO-torin yöntemi ile absorbands değerleri okunarak hesaplanmıştır.**



Şekil 3.3 : Sürekli ekstraksiyon sisteminde kullanılan deney düzeneği.

3. DENEYSEL KISIM BULGULAR

4.1 Kesikli Ekstraksiyon Bulguları

4.1.1 pH etkisi

Çalışmamızda sulu fazdan organik faza Th^{4+} iyonlarının taşınımında en etkin pH'ı belirlemek için pH 1-4 (HNO_3) aralığında 50 ppm Th^{4+} sulu çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Organik fazdaki kerosende hazırlanmış taşıyıcı reaktif TOPO derişimleri $6,47 \cdot 10^{-3}$ M, $4,31 \cdot 10^{-3}$ M ve $3,23 \cdot 10^{-3}$ M olarak kullanılmıştır. Tekli reaktörde kesikli olarak sabit akış hızında (120 rpm) ve sabit sıcaklıkta (25°C) deneyler yapılarak elde edilen veriler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Farklı pH larda Th^{4+} metal iyonunun zamanla azalan derişimleri.

	$6,47 \cdot 10^{-3}$ M TOPO			$4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO			$3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO		
	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)
pH: 1	0	0.304	51.191	0	0.304	51.191	0	0.312	52.636
	5	0.084	11.441	2	0.205	33.304	2	0.232	38.182
	10	0.049	5.118	5	0.147	22.824	5	0.2	32.400
	15	0.048	4.937	10	0.121	18.127	10	0.185	29.690
	20	0.047	4.756	20	0.12	17.946	15	0.179	28.606
				25	0.122	18.307	20	0.18	28.787
							25	0.182	29.148
pH: 2	$6,47 \cdot 10^{-3}$ M TOPO			$4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO			$3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO		
	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)	t (dk)	Abs	Th^{4+} (ppm)
	0	0.301	50.649	0	0.306	51.552	0	0.304	51.191
	5	0.259	43.060	5	0.298	50.107	5	0.298	50.107
	11	0.216	35.291	10	0.29	48.662	10	0.294	49.384
	20	0.199	32.220	15	0.284	47.577	15	0.29	48.662
	30	0.186	29.871	20	0.279	46.674	20	0.287	48.119
	40	0.174	27.703	25	0.273	45.590	25	0.285	47.758
	50	0.162	25.534	30	0.269	44.867	30	0.284	47.577
	60	0.16	25.173	35	0.266	44.325	35	0.285	47.758
			40	0.265	44.145				
			45	0.265	44.145				

pH : 3	6,47.10⁻³ M TOPO			4,31.10⁻³ M TOPO			3,23.10⁻³ M TOPO		
	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)
	0	0.301	50.649	0	0.302	50.830	0	0.302	50.830
	5	0.264	43.964	5	0.296	49.746	5	0.301	50.649
	10	0.242	39.989	10	0.291	48.842	10	0.298	50.107
	20	0.22	36.014	15	0.285	47.758	15	0.295	49.565
	30	0.205	33.304	20	0.279	46.674	20	0.292	49.023
	40	0.197	31.858	25	0.274	45.771	30	0.289	48.481
	50	0.189	30.413	30	0.27	45.048	40	0.287	48.119
	60	0.182	29.148	35	0.269	44.867	50	0.285	47.758
	70	0.178	28.425	40	0.268	44.687	60	0.285	47.7581
	80	0.176	28.064	50	0.267	44.506	70	0.285	47.7581
				60	0.267	44.506	80	0.285	47.7581
				70	0.267	44.506			
pH : 4	6,47.10⁻³ M TOPO			4,31.10⁻³ M TOPO			3,23.10⁻³ M TOPO		
	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)
	0	0.302	50.830	0	0.302	50.830	0	0.302	50.830
	5	0.3	50.468	5	0.301	50.649	5	0.301	50.649
	10	0.296	49.746	10	0.298	50.107	15	0.298	50.107
	15	0.291	48.842	20	0.29	48.662	30	0.292	49.023
	20	0.285	47.758	30	0.282	47.216	40	0.286	47.939
	25	0.276	46.132	40	0.273	45.590	50	0.282	47.216
	30	0.269	44.867	50	0.267	44.506	60	0.279	46.674
	35	0.263	43.783	60	0.263	43.783	70	0.277	46.313
	45	0.259	43.060	70	0.26	43.241	80	0.276	46.132
	55	0.256	42.518	80	0.259	43.060	90	0.276	46.132
	75	0.252	41.796						
	90	0.25	41.434						

4.1.2. Geri alım bulguları

Organik faza alınan Th^{4+} metal iyonlarının sulu faza (akseptör faza) alınımında Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 ve H_2SO_4 'den değişen konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Th^{4+} iyonlarının organik fazdan akseptör faza geri alım denemelerinde kullanılan Na_2CO_3 ve NH_4HCO_3 çözeltileri kullanıldığında geri alım verimi çok düşük çıkmıştır. H_2SO_4 'in 0.1 ile 1 M'lık çözeltilerinde yapılan geri alım denemeleri Na_2CO_3 ve NH_4HCO_3 'dan çözeltilerinden daha yüksek çıktığı için kesikli ve sürekli proseslerde H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Akseptör faz olarak seçilen H_2SO_4 çözeltisinin en etkin derişimini belirlemek için de 0,1 ile 1,0 M'lık derişim aralığında, sabit akış hızında (120 rpm) ve sabit sıcaklıkta(25°C) kesikli ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Organik faz olarak 50 ppm Th^{4+} metal iyonları ihtiva eden $6,47 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılmış ve yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Kesikli sistemde 0,1-1 M'lık H₂SO₄'in değişen derişim aralığında organik fazdan akseptör faza Th⁴⁺ iyonlarının geri alım bulguları.

0,1 M H₂SO₄			0,2 M H₂SO₄			0,3 M H₂SO₄		
t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
2	0.082	11.080	2	0.054	6.021	2	0.046	4.576
5	0.144	22.282	5	0.088	12.164	5	0.079	10.538
8	0.179	28.606	8	0.120	17.946	8	0.105	15.236
10	0.190	30.594	10	0.146	22.644	10	0.121	18.127
12	0.200	32.400	15	0.180	28.787	15	0.146	22.644
14	0.205	33.304	20	0.197	31.858	20	0.164	25.896
20	0.218	35.653	30	0.206	33.484	30	0.179	28.606
25	0.225	36.917	40	0.211	34.388	40	0.186	29.871
30	0.228	37.459	50	0.212	34.568	50	0.191	30.774
50	0.230	37.821	60	0.212	34.568	60	0.191	30.774
						70	0.191	30.774
0,4 M H₂SO₄			0,5 M H₂SO₄			1,0 M H₂SO₄		
t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)	t (dk)	Abs	Th ⁴⁺ (ppm)
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
2	0.038	3.130	2	0.040	3.492	2	0.022	0.239
5	0.071	9.093	5	0.062	7.466	5	0.041	3.672
8	0.091	12.706	8	0.083	11.261	8	0.058	6.744
10	0.107	15.597	10	0.095	13.429	10	0.069	8.731
15	0.129	19.572	15	0.115	17.043	15	0.086	11.803
20	0.147	22.824	20	0.128	19.391	20	0.098	13.971
30	0.166	26.257	30	0.150	23.366	30	0.112	16.500
40	0.175	27.883	40	0.161	25.354	40	0.122	18.307
50	0.179	28.606	50	0.166	26.257	50	0.128	19.391
60	0.180	28.787	60	0.170	26.980	60	0.133	20.295
70	0.181	28.967	70	0.175	27.883	70	0.135	20.656
			80	0.178	28.425	80	0.136	20.837
			90	0.178	28.425	90	0.136	20.837

4.2. Sürekli Ekstraksiyon Bulguları

4.2.1 TOPO taşıyıcı reaktif derişim etkisi

Sürekli ekstraksiyon çalışmasında donör ve akseptör fazları için ikili reaktör kullanılmıştır. Donör faz olarak pH:1 (HNO₃) 50 ppm Th⁴⁺ sulu çözeltisi, organik faz olarak, 4,31.10⁻³ M, 3,23.10⁻³ ve 1,62.10⁻³ M kerosende hazırlanan TOPO çözeltileri, akseptör faz olarak da 0,1-0,5M derişim aralığında H₂SO₄ çözeltisi hazırlanarak her bir derişimde 3 farklı TOPO derişimi ile sürekli ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Deneş süresince sistemin organik fazın akım hızı 150 rpm ve sistemin sıcaklığı 25°C’de sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler Tablo 4.3-5’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th⁴⁺ iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları (4,31.10⁻³ M TOPO).

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 4,31.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 4,31.10 ⁻³ M		
T °C	25°C					25°C					
Akış Hızı	150 rpm					150 rpm					
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,2 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,290	48.662	0,000	0.000	0.000	0	0,280	46.855	0,000	0.000	0.000
5	0,144	22.262	0,053	5.752	20.647	5	0,180	28.863	0,039	3.359	14.633
10	0,077	10.185	0,108	15.866	22.611	10	0,119	17.780	0,077	10.199	18.876
20	0,032	2.132	0,201	32.605	13.926	20	0,058	6.747	0,156	24.370	15.738
30	0,023	0.446	0,251	41.564	6.652	30	0,035	2.560	0,211	34.427	9.868
40	0,021	0.093	0,273	45.657	2.912	40	0,026	0.971	0,244	40.369	5.514
50	0,021	0.020	0,283	47.415	1.227	50	0,023	0.369	0,262	43.590	2.897
						60	0,021	0.140	0,271	45.251	1.464

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 4,31.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 4,31.10 ⁻³ M		
T °C	25°C					25°C					
Akış Hızı	150 rpm					150 rpm					
	0,3 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,4 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,294	49.384	0,000	0.000	0.000	0	0,290	48.662	0,000	0.000	0,000
5	0,212	34.592	0,035	2.639	12.153	5	0,220	36.050	0,033	2.193	10,419
15	0,155	24.231	0,067	8.350	16.803	10	0,168	26.706	0,060	7.076	14,880
25	0,086	11.889	0,139	21.431	16.064	20	0,102	14.657	0,125	18.810	15,195
35	0,053	5.834	0,198	32.030	11.520	30	0,065	8.044	0,181	28.959	11,659
45	0,037	2.862	0,238	39.176	7.346	40	0,045	4.415	0,221	36.280	7,967
55	0,028	1.404	0,262	43.587	4.392	50	0,034	2.423	0,248	41.126	5,113
60	0,024	0.689	0,276	46.173	2.522	60	0,028	1.330	0,265	44.176	3,156
						70	0,025	0.730	0,275	46.035	1,897

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 4,31.10 ⁻³ M		
T oC	25°C				
Akış Hızı	150 rpm				
0,5 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,285	47.758	0,000	0,000	0,000
5	0,219	35.825	0,024	0,628	11,305
10	0,169	26.874	0,033	2.215	18,669
20	0,104	15.122	0,059	6.968	25,668
30	0,068	8.509	0,090	12.490	26,759
40	0,047	4.788	0,120	17.909	25,060
50	0,036	2.694	0,147	22.838	22,226
60	0,029	1.516	0,171	27.137	19,105
70	0,025	0.853	0,191	30.795	16,110

Tablo 4.4 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th⁴⁺ iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları (3,23.10⁻³ M TOPO).

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 3,23.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 3,23.10 ⁻³ M		
T oC	25°C					25°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.						0,2 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,282	47.216	0,000	0,000	0,000	0	0,301	50.649	0,000	0,000	0,000
5	0,199	32.160	0,039	3.237	11,819	5	0,218	35.585	0,027	1.094	13,971
10	0,142	21.905	0,075	9.892	15,419	10	0,159	25.001	0,041	3.736	21,912
20	0,077	10.163	0,153	23.907	13,146	20	0,089	12.341	0,082	11.063	27,245
30	0,047	4.715	0,209	34.073	8,428	30	0,054	6.092	0,125	18.791	25,767
40	0,033	2.187	0,243	40.213	4,816	40	0,037	3.007	0,163	25.688	21,954
50	0,026	1.015	0,262	43.615	2,586	50	0,029	1.484	0,194	31.403	17,761
60	0,023	0.471	0,272	45.409	1,337	60	0,025	0.733	0,220	35.957	13,959
70	0,022	0.218	0,277	46.324	0,673	70	0,023	0.362	0,239	39.505	10,783

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 3,23.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 3,23.10 ⁻³ M		
T oC	25°C					25°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
0,3 M H ₂ SO ₄ Aks.						0,4 M H ₂ SO ₄ Aks..					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,301	50.649	0,000	0,000	0,000	0	0,292	49.023	0,000	0,000	0,000
5	0,194	31.325	0,026	0.998	18,326	5	0,163	25.643	0,027	1.068	22,311
10	0,128	19.374	0,039	3.343	27,932	10	0,095	13.414	0,040	3.445	32,164
20	0,062	7.411	0,074	9.639	33,599	20	0,041	3.670	0,073	9.416	35,937
30	0,036	2.835	0,110	16.164	31,651	30	0,026	1.004	0,105	15.292	32,727
40	0,027	1.084	0,143	22.036	27,528	40	0,022	0.275	0,134	20.479	28,269
50	0,023	0.415	0,170	27.053	23,181	50	0,021	0.075	0,159	24.918	24,030
60	0,022	0.159	0,194	31.244	19,246	60	0,021	0.021	0,179	28.680	20,323
70	0,021	0.061	0,213	34.712	15,876	70	0,021	0.006	0,197	31.858	17,159
80	0,021	0.023	0,229	37.568	13,058	80	0,021	0.002	0,212	34.541	14,480

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 3,23.10 ⁻³ M		
T°C	25°C				
Akış Hızı	120 rpm				
	0,5 M H ₂ SO ₄ Aks.				
	Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,292	49,023	0,000	0,000	0,000
5	0,209	34,049	0,024	0,596	14,379
10	0,152	23,648	0,032	2,075	23,300
20	0,084	11,408	0,056	6,401	31,214
30	0,051	5,503	0,083	11,339	32,181
40	0,035	2,655	0,110	16,165	30,203
50	0,028	1,281	0,135	20,588	27,154
60	0,024	0,618	0,156	24,518	23,887
70	0,022	0,298	0,175	27,954	20,771
80	0,021	0,144	0,192	30,931	17,948

Tablo 4.5 : Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th⁴⁺ iyonu derişiminin zamanla değişim bulguları (1,62.10⁻³ M TOPO).

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	25°C					25°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,2 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,294	49,384	0,000	0,000	0,000	0	0,299	50,228	0,000	0,000	0,000
5	0,263	43,844	0,024	0,524	5,017	10	0,256	42,503	0,025	0,701	7,024
15	0,212	34,558	0,042	3,842	10,984	20	0,220	35,966	0,035	2,498	11,764
30	0,155	24,182	0,084	11,451	13,751	30	0,189	30,434	0,048	5,016	14,777
40	0,126	19,061	0,114	16,873	13,451	40	0,163	25,754	0,065	7,974	16,501
50	0,104	15,024	0,142	22,001	12,360	60	0,123	18,441	0,101	14,426	17,361
70	0,072	9,334	0,190	30,643	9,408	80	0,094	13,205	0,136	20,784	16,239
80	0,061	7,357	0,209	34,076	7,951	100	0,073	9,455	0,168	26,530	14,243
90	0,053	5,799	0,225	36,958	6,628	120	0,058	6,770	0,195	31,464	11,993
100	0,046	4,571	0,238	39,347	5,467	140	0,048	4,848	0,217	35,560	9,820
110	0,041	3,602	0,249	41,309	4,472	160	0,040	3,471	0,236	38,878	7,878
120	0,036	2,839	0,258	42,910	3,635	180	0,034	2,486	0,250	41,520	6,222
130	0,033	2,238	0,265	44,207	2,939	200	0,031	1,780	0,262	43,594	4,854
140	0,030	1,764	0,271	45,254	2,366	220	0,028	1,275	0,271	45,204	3,750
150	0,028	1,390	0,276	46,095	1,899						
160	0,027	1,096	0,280	46,769	1,519						
170	0,025	0,864	0,283	47,308	1,213						

Tablo 4.5'in devamı

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	25°C					25°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
	0,3 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,4 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,294	49,384	0,000	0,000	0,000	0	0,297	49,926	0,000	0,000	0,000
10	0,259	43,061	0,023	0,379	5,944	10	0,263	43,840	0,022	0,241	5,846
25	0,215	35,062	0,032	2,085	12,237	25	0,220	36,073	0,028	1,357	12,496
40	0,179	28,549	0,047	4,711	16,124	40	0,185	29,682	0,038	3,140	17,104
60	0,141	21,707	0,071	9,007	18,671	60	0,147	22,886	0,055	6,189	20,851
80	0,112	16,504	0,096	13,661	19,219	80	0,118	17,647	0,074	9,666	22,614
100	0,090	12,549	0,122	18,287	18,548	100	0,096	13,606	0,094	13,308	23,012
120	0,073	9,541	0,146	22,657	17,186	120	0,079	10,491	0,114	16,935	22,499
140	0,061	7,255	0,168	26,646	15,483	140	0,065	8,089	0,134	20,432	21,405
160	0,051	5,516	0,188	30,203	13,665	160	0,055	6,237	0,152	23,724	19,965
180	0,044	4,194	0,205	33,317	11,873	180	0,047	4,809	0,169	26,771	18,346
200	0,038	3,189	0,220	36,006	10,189	200	0,041	3,708	0,184	29,555	16,663
220	0,034	2,425	0,233	38,302	8,658	220	0,037	2,859	0,198	32,071	14,996
240	0,031	1,843	0,243	40,245	7,296	240	0,033	2,205	0,211	34,327	13,395
260	0,028	1,402	0,252	41,876	6,106	260	0,030	1,700	0,222	36,336	11,891
280	0,027	1,066	0,260	43,238	5,080	280	0,028	1,311	0,232	38,114	10,501
300	0,025	0,810	0,266	44,368	4,206	300	0,026	1,011	0,240	39,681	9,234
						320	0,025	0,779	0,248	41,057	8,090
						340	0,024	0,601	0,255	42,260	7,065
						360	0,023	0,463	0,260	43,310	6,153
						380	0,023	0,357	0,265	44,223	5,346

Tablo 4.5'in devamı

Donör pH:1 HNO ₃		[TOPO] _{org} : 1,62.10 ⁻³ M			
T°C	25°C				
Akış Hızı	120 rpm				
0,5 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,297	49,926	0,000	0,000	0,000
10	0,244	40,348	0,022	0,272	9,306
20	0,201	32,607	0,026	0,996	16,322
40	0,139	21,296	0,039	3,370	25,259
60	0,098	13,909	0,056	6,462	29,554
80	0,071	9,084	0,075	9,861	30,981
100	0,054	5,933	0,094	13,314	30,679
120	0,042	3,875	0,113	16,672	29,379
140	0,035	2,531	0,131	19,851	27,544
160	0,030	1,653	0,147	22,810	25,463
180	0,027	1,080	0,162	25,532	23,314
200	0,025	0,705	0,176	28,016	21,205
220	0,023	0,460	0,188	30,269	19,197
240	0,022	0,301	0,199	32,305	17,320
260	0,022	0,196	0,210	34,140	15,589
280	0,021	0,128	0,219	35,790	14,007
300	0,021	0,084	0,227	37,272	12,570
320	0,021	0,055	0,234	38,601	11,270
340	0,021	0,036	0,241	39,792	10,098
360	0,021	0,023	0,247	40,859	9,043
380	0,021	0,015	0,252	41,815	8,096
400	0,021	0,010	0,257	42,670	7,246

4.2.2 Kinetik çalışma

Sürekli çalışmada donör fazdan organik faza takiben organik fazdan akseptör faza alımda en etkin sıcaklığı belirleyebilmek için 15-20-25-30°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Donör faz pH'ı 1, Th⁴⁺ iyonu derişimi 50 ppm (mg/L), akseptör faz 0,1 M H₂SO₄ ve organik fazdaki taşıyıcı reaktif derişimi 1,62.10⁻³ M TOPO olarak sabit tutulmuş 120 rpm akış hızında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılarak elde edilen veriler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Farklı sıcaklıklarda sürekli ekstraksiyon bulguları.

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH: 1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T °C	15 °C					20 °C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,309	52,094	0,000	0,000	0,000	0	0,304	51,191	0,000	0,000	0,000
2	0,294	49,395	0,021	0,098	2,601	2	0,289	48,452	0,021	0,136	2,603
5	0,273	45,606	0,024	0,577	5,911	5	0,268	44,615	0,025	0,788	5,788
10	0,242	39,927	0,032	2,080	10,087	10	0,236	38,883	0,036	2,778	9,529
15	0,214	34,955	0,044	4,226	12,913	20	0,184	29,535	0,069	8,696	12,961
25	0,169	26,791	0,074	9,615	15,688	25	0,163	25,740	0,087	12,068	13,383
40	0,120	17,976	0,123	18,471	15,647	30	0,145	22,434	0,106	15,477	13,281
65	0,072	9,245	0,194	31,231	11,618	40	0,115	17,040	0,142	22,000	12,151
80	0,055	6,203	0,225	36,930	8,961	60	0,075	9,831	0,201	32,664	8,696
100	0,041	3,644	0,255	42,424	6,026	80	0,052	5,672	0,241	39,894	5,625
120	0,033	2,141	0,276	46,050	3,903	100	0,039	3,273	0,267	44,454	3,464
140	0,028	1,257	0,288	48,370	2,466	120	0,031	1,888	0,282	47,225	2,078
160	0,025	0,739	0,296	49,824	1,531	140	0,027	1,089	0,291	48,874	1,227
180	0,023	0,434	0,301	50,721	0,939	160	0,024	0,628	0,297	49,844	0,718

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T °C	25 °C					30 °C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,301	50,649	0	0,000	0,000	0	0,298	50,107	0,021	0,000	0,000
2	0,290	48,624	0,021	0,094	1,931	2	0,289	48,529	0,021	0,064	1,514
5	0,274	45,738	0,024	0,548	4,363	5	0,277	46,255	0,023	0,377	3,476
10	0,249	41,302	0,032	1,966	7,381	10	0,257	42,698	0,028	1,373	6,036
25	0,189	30,415	0,070	8,968	11,267	15	0,239	39,416	0,036	2,820	7,872
40	0,145	22,397	0,115	17,095	11,157	20	0,222	36,385	0,046	4,584	9,137
60	0,103	14,893	0,169	26,750	9,006	40	0,167	26,421	0,093	13,051	10,635
80	0,075	9,904	0,210	34,143	6,602	50	0,145	22,515	0,117	17,373	10,220
100	0,057	6,586	0,239	39,435	4,628	70	0,111	16,349	0,160	25,178	8,580
120	0,045	4,379	0,259	43,100	3,169	80	0,098	13,932	0,179	28,529	7,646
140	0,037	2,912	0,273	45,594	2,143	100	0,077	10,116	0,209	34,102	5,888
160	0,031	1,937	0,282	47,274	1,439	120	0,061	7,346	0,233	38,338	4,423
180	0,028	1,288	0,289	48,399	0,962	140	0,050	5,334	0,250	41,497	3,276
200	0,025	0,856	0,293	49,151	0,642	160	0,042	3,874	0,263	43,827	2,407
						180	0,036	2,813	0,273	45,534	1,760
						200	0,032	2,042	0,280	46,781	1,283

4.2.3 Akış hızı etkisi

Organik faz peristaltik pompa yardımıyla düzenli bir akış hızı ile sulu fazlar arasından aktarılmaktadır. Bu aktarım hızının değişmesi ile ekstraksiyon veriminin değişimini incelemek için 100-130 rpm akış hızı aralığında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Donör faz (50 ppm Th⁴⁺, pH:1), organik faz (1,62.10⁻³M TOPO) ve akseptör faz (0,1M H₂SO₄) sabit alınarak, 25°C sistem sıcaklığında sürekli ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: Sürekli Ekstraksiyon Sistemi Kullanılarak Fazlardaki Th⁴⁺ iyonu derişiminin farklı akış hızlarında zamanla değişim bulguları.

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	20°C					20°C					
Akış Hızı	100 rpm					110 rpm					
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,305	51,372	0	0,000	0,000	0	0,307	51,733	0	0,000	0,000
2	0,298	50,154	0,021	0,024	1,194	2	0,298	50,174	0,021	0,037	1,522
5	0,288	48,380	0,021	0,145	2,846	7	0,278	46,479	0,023	0,425	4,829
10	0,273	45,563	0,024	0,552	5,257	10	0,266	44,394	0,025	0,834	6,505
25	0,231	38,057	0,037	2,954	10,360	20	0,232	38,095	0,037	2,938	10,699
50	0,177	28,194	0,072	9,204	13,975	40	0,176	28,053	0,071	9,180	14,499
60	0,159	25,005	0,087	12,028	14,338	60	0,135	20,658	0,111	16,301	14,774
75	0,136	20,886	0,111	16,302	14,183	75	0,112	16,422	0,140	21,471	13,841
100	0,106	15,473	0,148	23,063	12,836	90	0,093	13,054	0,166	26,214	12,465
130	0,080	10,795	0,187	30,051	10,526	110	0,074	9,613	0,196	31,707	10,413
150	0,068	8,492	0,208	33,925	8,955	130	0,060	7,079	0,221	36,223	8,431
175	0,055	6,291	0,231	37,923	7,158	150	0,050	5,213	0,241	39,839	6,681
200	0,046	4,660	0,248	41,091	5,621	170	0,042	3,839	0,257	42,682	5,212
240	0,037	2,884	0,268	44,766	3,723	190	0,036	2,827	0,269	44,887	4,019
260	0,033	2,268	0,276	46,100	3,004						
280	0,031	1,784	0,282	47,174	2,414						

Tablo 4.7'in devamı

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	20°C					20°C					
Akış Hızı	120 rpm					125 rpm					
	0,1 M H ² SO ₄ Aks.					0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,306	51,552	0	0,000	0,000	0	0,306	51,552	0	0,000	0,000
2	0,291	48,774	0,021	0,096	2,682	2	0,289	48,463	0,021	0,127	2,962
5	0,269	44,884	0,024	0,563	6,104	5	0,265	44,172	0,025	0,741	6,639
10	0,237	39,079	0,032	2,033	10,439	10	0,230	37,848	0,035	2,634	11,069
20	0,185	29,624	0,058	6,658	15,270	20	0,174	27,788	0,067	8,364	15,400
25	0,163	25,793	0,073	9,433	16,326	25	0,152	23,810	0,085	11,681	16,061
35	0,129	19,552	0,105	15,272	16,728	35	0,117	17,481	0,123	18,406	15,666
40	0,115	17,023	0,121	18,171	16,358	40	0,104	14,978	0,140	21,624	14,949
50	0,092	12,905	0,152	23,673	14,974	50	0,082	10,997	0,173	27,517	13,039
60	0,075	9,782	0,179	28,604	13,165	60	0,065	8,074	0,201	32,550	10,928
80	0,052	5,621	0,223	36,495	9,435	80	0,045	4,352	0,242	40,071	7,130
90	0,044	4,261	0,239	39,503	7,787	90	0,038	3,195	0,257	42,738	5,619
100	0,039	3,230	0,253	41,971	6,351	100	0,034	2,346	0,269	44,828	4,378
110	0,034	2,449	0,264	43,974	5,129	110	0,030	1,722	0,278	46,450	3,380
120	0,031	1,856	0,273	45,585	4,110						
130	0,028	1,407	0,280	46,872	3,272						

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	20°C				
Akış Hızı	130 rpm				
	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.				
	Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	51,372	51,372	0,021	0,000	0,000
2	47,176	43,241	0,022	0,218	3,978
5	41,517	36,375	0,028	1,238	8,617
10	33,552	29,871	0,044	4,245	13,575
15	27,115	25,715	0,066	8,214	16,043
20	21,913	21,740	0,090	12,602	16,856
25	17,709	17,946	0,115	17,055	16,608
30	14,312	14,152	0,139	21,348	15,712
40	9,347	8,551	0,181	28,994	13,030
50	6,105	5,298	0,215	35,127	10,140
60	3,987	0,962	0,241	39,803	7,581
70	2,604	0,000	0,260	43,252	5,516
80	1,701	0,000	0,274	45,736	3,935
90	1,111	0,000	0,284	47,496	2,766
100	0,726	0,000	0,290	48,725	1,921

4.2.4 Farklı metal iyonları ortamında Th⁴⁺ iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonu

Çalışılan pH ve TOPO taşıyıcı reaktif derişiminde sistemimizin Th⁴⁺ seçimliliğini incelemek için farklı metal içeren çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Deneyimiz de 50 ppm metal ihtiva eden Pb/Th, Cd/Th, Cu/Th, Ni/Th çözelti karışımları ile 4 farklı çalışma yapılmıştır. Sistem sıcaklığı 20°C, akış hızı 120 rpm ve TOPO derişimi 1,62.10⁻³ M olarak ayarlanmıştır. pH=1’de 4 deney yapılarak elde edilen veriler aşağıdaki Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8 : Farklı metal iyonları ortamında Th⁴⁺ iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonun bulguları

Donör pH:1 HNO ₃		[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃		[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M				
T°C	20°C					20°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
Pb ²⁺	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					Cd ²⁺	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.				
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,300	50,468	0,000	0,000	0,000	0	0,301	50,649	0,000	0,000	0,000
2	0,286	48,016	0,021	0,124	2,328	2	0,289	48,430	0,021	0,089	2,130
5	0,267	44,560	0,025	0,720	5,188	5	0,271	45,282	0,024	0,524	4,843
20	0,190	30,672	0,065	8,005	11,792	20	0,200	32,360	0,055	6,183	12,106
30	0,153	23,911	0,100	14,331	12,226	30	0,164	25,866	0,084	11,462	13,321
40	0,124	18,641	0,134	20,493	11,334	40	0,135	20,675	0,114	16,907	13,067
50	0,101	14,532	0,165	26,028	9,908	50	0,112	16,526	0,143	22,074	12,050
70	0,070	8,832	0,213	34,739	6,897	70	0,079	10,558	0,191	30,834	9,257
90	0,050	5,367	0,245	40,599	4,501	90	0,058	6,746	0,227	37,302	6,601
100	0,044	4,184	0,257	42,695	3,589	100	0,051	5,392	0,241	39,774	5,483
120	0,035	2,543	0,273	45,679	2,246	120	0,040	3,445	0,261	43,500	3,704
140	0,029	1,545	0,284	47,534	1,388	140	0,033	2,201	0,275	45,993	2,455
160	0,026	0,939	0,290	48,677	0,852	160	0,028	1,406	0,284	47,636	1,607

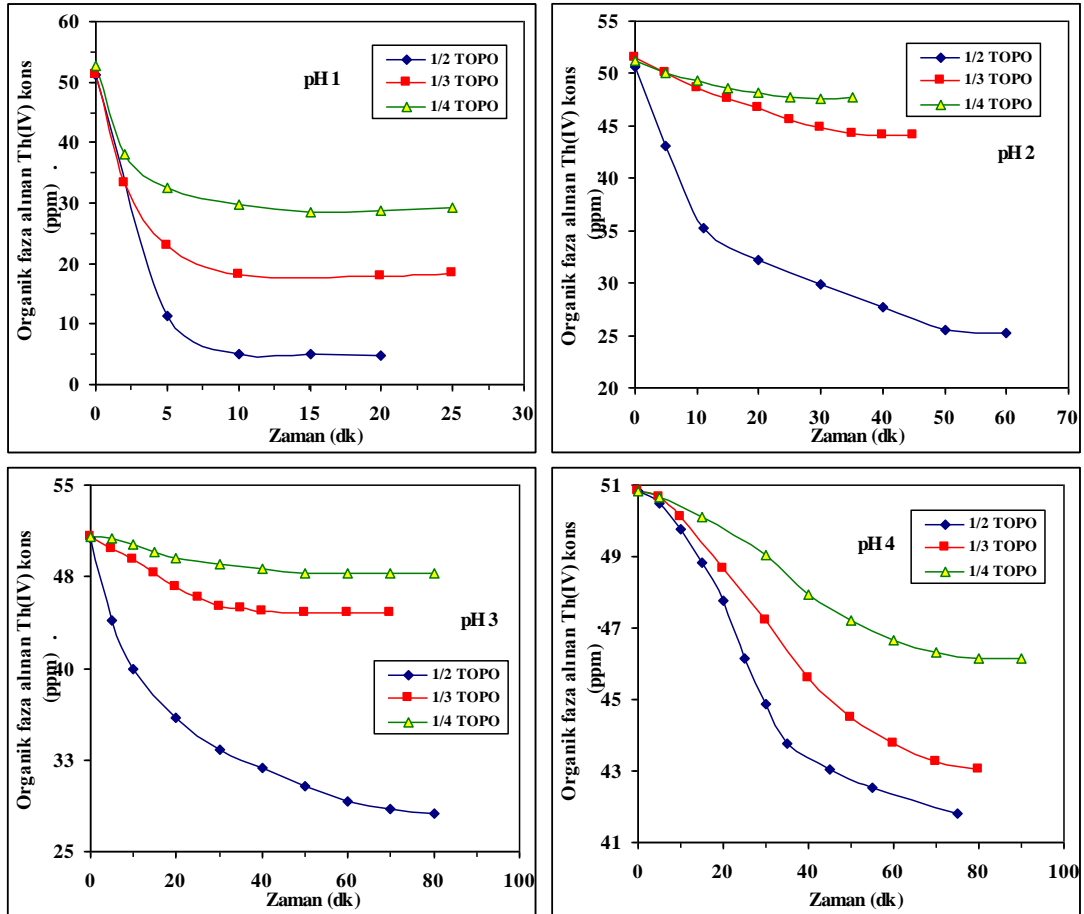
Tablo 4.8 ' in devamı,

Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M			Donör pH:1 HNO ₃			[TOPO]org: 1,62.10 ⁻³ M		
T°C	20°C					20°C					
Akış Hızı	120 rpm					120 rpm					
Cu ²⁺	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.					Ni ²⁺	0,1 M H ₂ SO ₄ Aks.				
	Donör		Akseptör		Org.		Donör		Akseptör		Org.
t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]	t	Abs.	[Th ⁴⁺]	Abs.	[Th ⁴⁺]	[Th ⁴⁺]
0	0,302	50,830	0,000	0,000	0,000	0	0,298	50,107	0	0,000	0,000
2	0,287	48,187	0,021	0,126	2,517	2	0,284	47,625	0,021	0,133	2,349
5	0,267	44,478	0,025	0,734	5,619	5	0,265	44,131	0,025	0,766	5,210
10	0,236	38,919	0,035	2,597	9,314	20	0,188	30,149	0,067	8,399	11,559
15	0,209	34,055	0,049	5,182	11,592	30	0,15	23,387	0,103	14,910	11,811
20	0,186	29,799	0,066	8,193	12,838	40	0,121	18,141	0,138	21,164	10,802
30	0,147	22,817	0,102	14,688	13,325	50	0,099	14,072	0,169	26,709	9,326
50	0,095	13,376	0,168	26,690	10,764	70	0,068	8,467	0,216	35,290	6,351
70	0,064	7,842	0,218	35,570	7,418	90	0,049	5,094	0,247	40,945	4,067
90	0,046	4,597	0,250	41,468	4,765	110	0,038	3,065	0,267	44,513	2,529
100	0,040	3,520	0,262	43,548	3,761	130	0,031	1,844	0,279	46,714	1,549
120	0,032	2,064	0,278	46,466	2,301	150	0,027	1,110	0,287	48,056	0,941
140	0,027	1,210	0,288	48,235	1,385	170	0,024	0,668	0,291	48,870	0,569
180	0,023	0,416	0,297	49,925	0,489						

4. TARTIŞMA

5.1 pH Etkisi (Kesikli Çalışma)

Yapılan farklı pH çalışmalarında pH arttıkça donör fazdan Th^{4+} iyonlarının organik faza taşınımı etkin şekilde düşmektedir (Tablo 5.1). pH arttıkça toryum hidrolize uğrayarak $[\text{Th}(\text{OH})_n]^{(4-n)+}$ hali Th^{4+} halinden daha etkin hale geçmektedir. Th^{4+} iyonu TOPO reaktifi ile etkin kompleksleşmesine karşın hidroksi iyonları kompleksleşmemektedir. Bu yüzden hidroksi iyonu arttıkça organik faza geçiş azalmaktadır (Şekil 5.1). Taşıyıcı ligandın derişimi (TOPO) azalmasıyla ve donör fazın pH'sı artmasıyla donör fazda kalan toryum iyonlarının derişimi artmaktadır (Tablo 5.1). Şekil ve Tablo 5.1'den görüldüğü üzere donör fazdan organik faza toryum iyonların geçiş süresi de artmaktadır.



Şekil 5.1 : Farklı pH ve TOPO derişimlerinde kesikli ekstraksiyonun zamanla değişim grafikleri.

Tablo 5.1: Farklı pH larda donör fazda kalan Th⁴⁺ iyonları derişimi (ppm).

TOPO Derişimi	pH:1, t:20 (dak.)	pH:2, t:30 (dak.)	pH:3, t:70 (dak.)	pH:4, t:80 (dak.)
6,47.10 ⁻³ M	4,76	29,87	28,42	41,80
4,31.10 ⁻³ M	18,31	44,87	44,51	43,06
3,23.10 ⁻³ M	29,15	47,58	47,76	46,13

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi yüksek TOPO derişimi kullanıldığında donör fazın pH’ı 1 iken donör fazdan Th⁴⁺ iyonlarının yaklaşık % 91’i organik faza taşınmakta olup, pH’ın yükselmesiyle bu oran %18’lere kadar düşmektedir. TOPO derişiminde ise derişim azaldıkça doygunluğa çabuk geldiği için pH:1’de organik faza geçme oranı %45’e, pH yükseldikçe ise %9’lara kadar düşmektedir. pH arttıkça oluşan [Th(OH)_n]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ donör faz ile organik faz arayüzeyinde çökmektedir.

Kesikli çalışmada Th⁴⁺ iyonlarının donör fazdan organik faza geçiş hızlarına bakıldığında pH:1’de en yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 5.2). pH’ın artmasıyla ekstraksiyon hızı etkin bir şekilde düşmektedir. TOPO derişimine bakıldığında derişim azaldıkça doygunluğa çabuk ulaştığı için yine ekstraksiyon hızı düşmektedir.

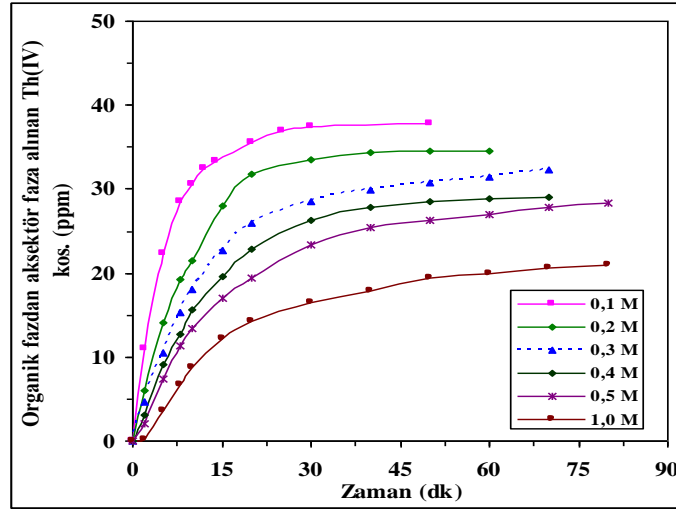
Tablo 5.2 : Farklı pH larda Th⁴⁺ iyonlarının sulu fazdan organik faza alım hızları.

	pH: 1	pH: 2	pH: 3	pH: 4
[TOPO]	k ₁ , (dak ⁻¹)	k ₁ , (dak ⁻¹)	k ₁ , (dak ⁻¹)	k ₁ , (dak ⁻¹)
6,47.10 ⁻³ M	0,900	0,013	0,009	0,004
4,31.10 ⁻³ M	0,247	0,004	0,004	0,002
3,23.10 ⁻³ M	0,121	0,003	0,001	0,001

5.2 Organik Fazdan Akseptör Faza Th⁴⁺ iyonlarının Geri Alımı

Şekil 5.2’den görüldüğü gibi H₂SO₄ derişimi organik fazdan Th⁴⁺ iyonlarının geri alınımını yüksek oranda etkilemektedir. Akseptör faz derişimi 0,1M H₂SO₄ kullanıldığında yüksek oranda alınan Th⁴⁺ iyonları , H₂SO₄ derişimi arttıkça alım hızı ve kapasitesi düşmektedir.

Tablo 5.3’de verilen değerlerden görüldüğü üzere akseptör fazın 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanıldığında geri alım veriminin ilk beş dakika içerisinde en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir. Geri alım denemelerinde kullanılan H₂SO₄ çözeltisinin derişimi arttıkça geri alım zorlaşmakta, 0,1 M H₂SO₄’de alım % 75,6 iken 1,0 M H₂SO₄’de %40,6’lara kadar düşmektedir ve akseptör faza geri alım süresi de uzamaktadır.



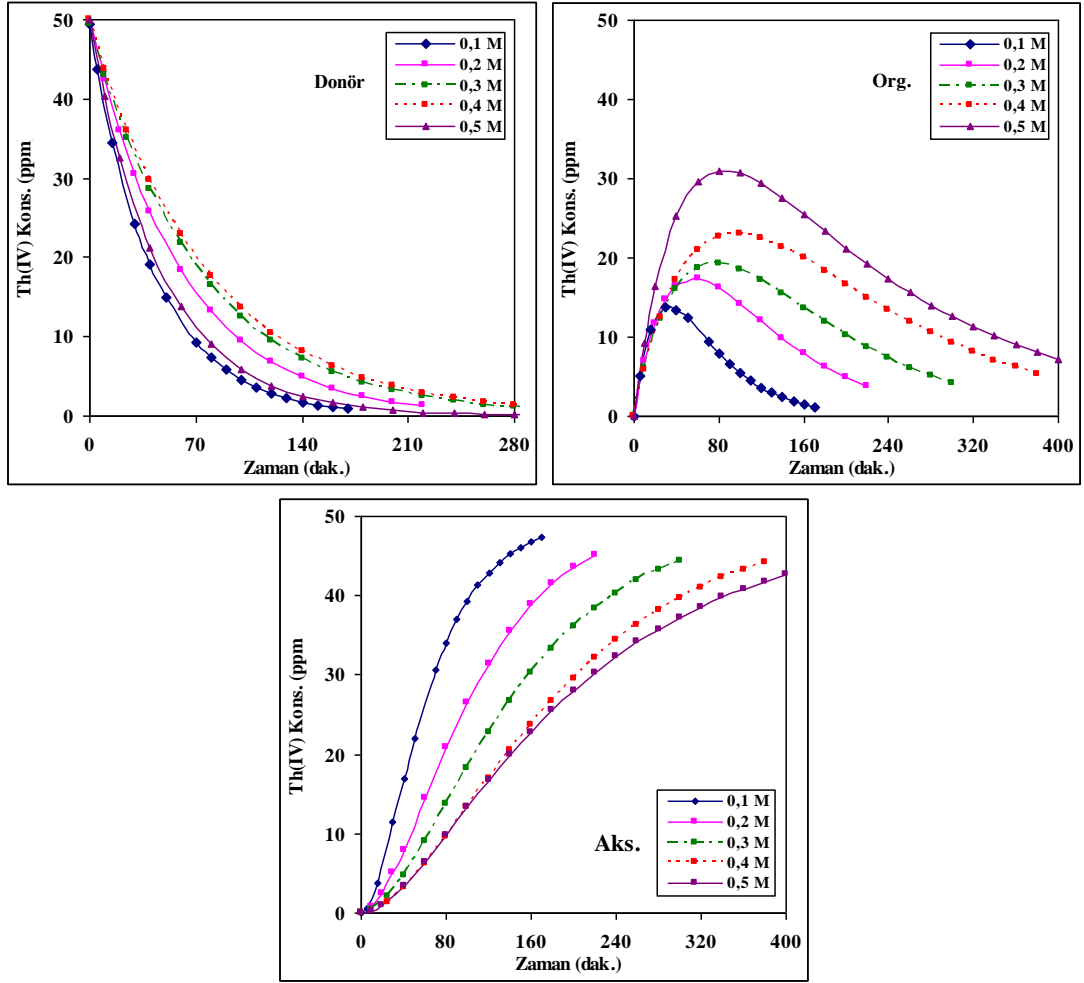
Şekil 5.2 : Organik fazdan Th^{4+} iyonlarını sulu faza geri alımında zamanla değişim grafiği.

Tablo 5.3 : Farklı H_2SO_4 derişimlerinde organik fazdan akseptör faza alınan Th^{4+} iyonları derişimi (ppm).

Zaman (dak.)	0.1 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M	0.5 M	1.0 M
5	22,28	12,16	10,54	9,09	7,47	3,67
10	30,60	22,64	18,13	15,60	13,43	8,73
20	35,65	31,86	25,90	22,82	19,40	13,97
60	37,82	34,57	30,77	28,79	26,98	20,29

5.3 Sürekli Ekstraksiyon Sonuçları

Taşıyıcı ligandın derişimi $1,62 \cdot 10^{-3}$ M kullanılarak, yapılan sürekli ekstraksiyon da zamanla değişim grafiklerinde görüldüğü gibi akseptör fazdaki sıyırıcı H_2SO_4 derişimi arttıkça ekstraksiyon hızı düşmektedir (Şekil 5.3). Tablo 5.4 görüldüğü gibi donör fazdan organik faza alım hızı yarı yarıya düşmekte iken organik fazdan akseptör faza alım hızı 6,5 kat yavaşlamaktadır. Akseptör fazın geri alım hızı yavaşladığı için organik fazda yığılma olmakta bu da membranın dengeye gelmesini engellemektedir. Deney sürelerini göz önüne aldığımızda 0,1 M H_2SO_4 de deney süresi 170 dak. iken derişim arttıkça süre uzamakta ve 0,5 M H_2SO_4 te süre 400 dak.'yı bulmaktadır. Sıyırıcı fazın derişimi azaldıkça maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hızları 3,5 kata kadar azalmaktadır.



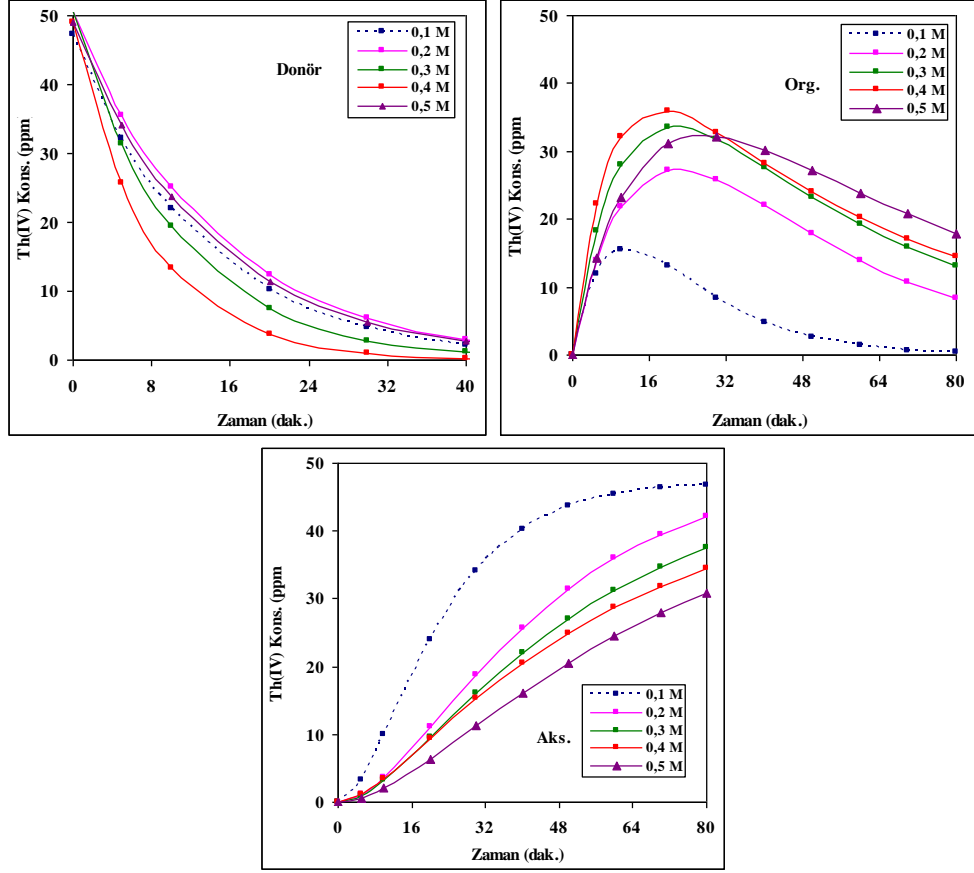
Şekil 5.3 : $1,62 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th^{4+} iyonlarının zamanla değişim grafikleri.

Tablo 5.4 : Farklı akseptör derişimlerinde $1,62 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımanın kinetik sonuçları.

H_2SO_4	k_1 (dak ⁻¹)	k_2 (dak ⁻¹)	$C_{m,\text{mak.}}$ (ppm)	$t_{\text{mak.}}$ (dak.)	$J_d^{\text{mak}} \cdot 10^3$	$J_a^{\text{mak}} \cdot 10^3$
0,1 M	0,024	0,040	13,784	32,224	-11,054	11,054
0,2 M	0,017	0,019	17,395	56,404	-6,511	6,511
0,3 M	0,014	0,012	19,230	77,307	-4,751	4,751
0,4 M	0,013	0,008	23,019	97,382	-3,666	3,666
0,5 M	0,021	0,006	31,034	85,211	-3,468	3,468

$3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan sürekli çalışmada Şekil 5.4' ve Tablo 5.5'den görüldüğü gibi donör fazdan organik faza alımda çok az bir farklılık vardır ancak organik fazdan akseptör faza alımda ekstraksiyon hızı etkin şekilde düşmektedir. Alım düştüğü için organik fazda yığılma oluşmakta bu da membranın doygunluğa gelme süresini ve membranın doygunluğunu artırmaktadır. Sıyırıcı fazın derişimi

azaldıkça maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hızları 3 kata kadar azalmaktadır.

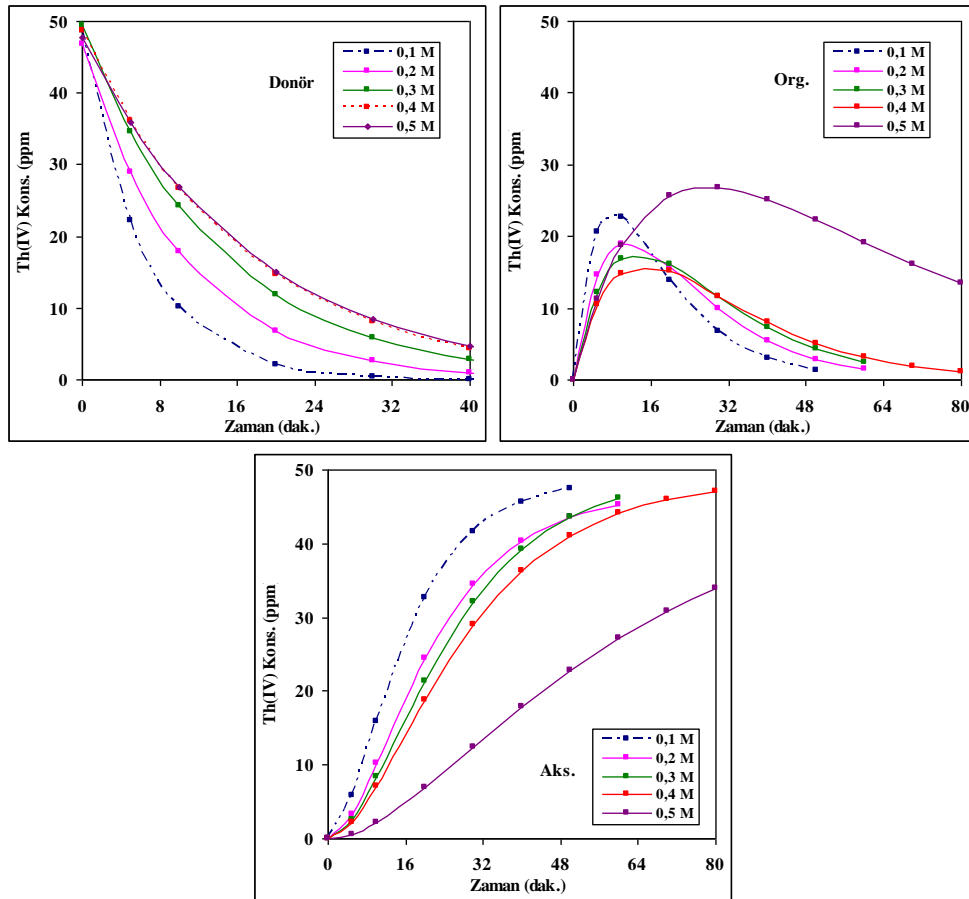


Şekil 5.4 : $3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th^{4+} iyonlarının zamanla değişim grafikleri.

Tablo 5.5 : Farklı akseptör derişimlerinde $3,23 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımının kinetik sonuçları.

H_2SO_4	k_1 (dak ⁻¹)	k_2 (dak ⁻¹)	$C_{m,mak.}$ (ppm)	$t_{mak.}$ (dak.)	$J_d^{\max} \cdot 10^3$	$J_a^{\max} \cdot 10^3$
0,1 M	0,077	0,095	15,603	11,717	-31,228	31,228
0,2 M	0,071	0,029	27,307	21,451	-15,527	15,527
0,3 M	0,096	0,020	33,615	20,704	-13,141	13,141
0,4 M	0,130	0,017	36,076	18,039	-12,510	12,510
0,5 M	0,073	0,015	32,323	27,039	-10,155	10,155

$4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan sürekli ekstraksiyonda donör fazdan organik faza alım sınırlı fazın derişiminin artması ile 3 kat azalmaktadır. TOPO derişimi daha yüksek olduğu için kompleksleşme hızlı olmakta buda ekstraksiyon hızını artırmaktadır (Şekil 5.5 ve Tablo 5.6).



Şekil 5.5 : $4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan ekstraksiyonunda Th^{4+} iyonlarının zamanla değişim grafikleri.

Tablo 5.6 : Farklı akseptör derişimlerinde $4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanılarak yapılan taşımanın kinetik verileri.

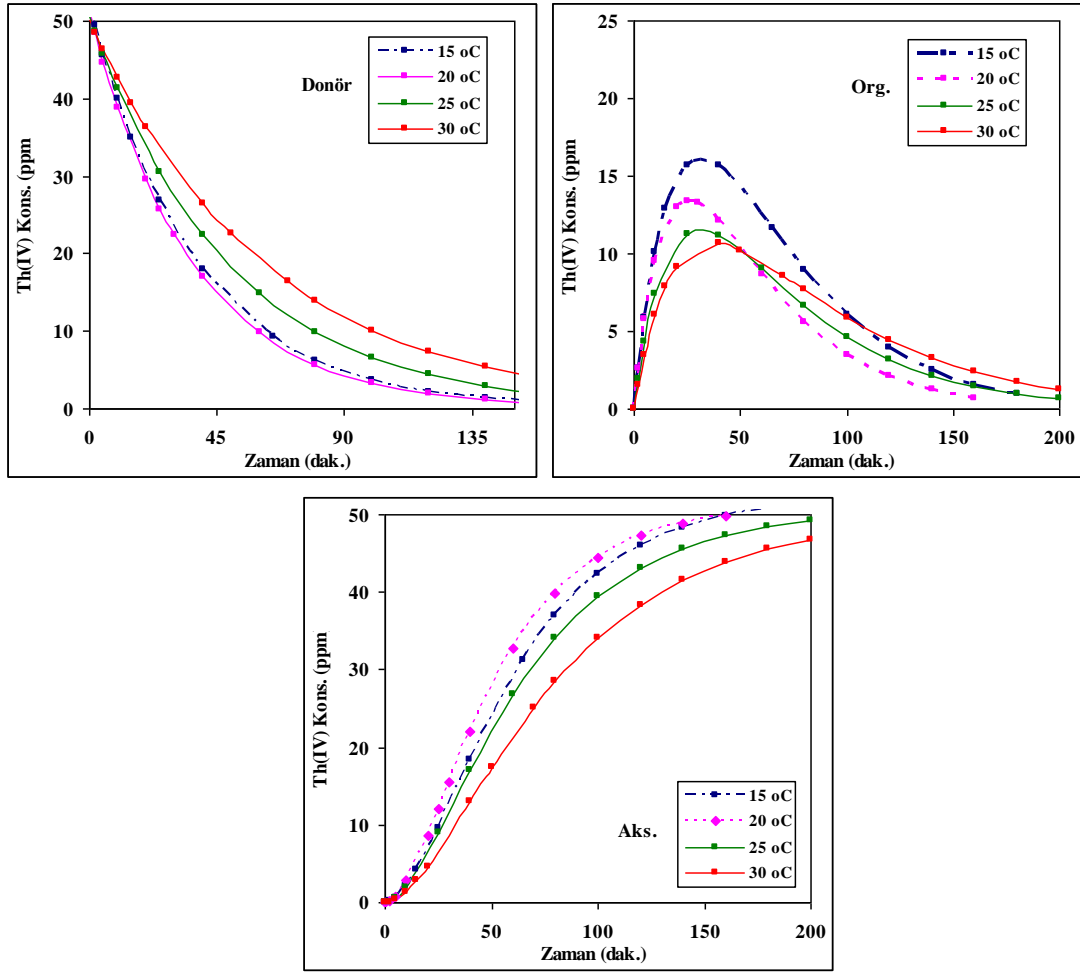
H_2SO_4	k_1 (dak ⁻¹)	k_2 (dak ⁻¹)	$C_{m,\text{mak}}$ (ppm)	t_{mak} (dak.)	$J_d^{\text{mak}} \cdot 10^3$	$J_a^{\text{mak}} \cdot 10^3$
0,1 M	0,156	0,090	23,009	8,322	-42,555	42,555
0,2 M	0,097	0,079	19,035	11,417	-32,054	32,054
0,3 M	0,071	0,077	17,520	13,547	-27,139	27,139
0,4 M	0,060	0,075	15,946	14,876	-24,576	24,576
0,5 M	0,058	0,021	26,839	27,707	-11,689	11,689

Genel olarak bakıldığında sürekli çalışmada TOPO derişimi azaldıkça donör fazdan organik faza takiben organik fazdan da akseptör faza alım süresi azalmaktadır. $4,31 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanıldığında k_1 0,156 dak⁻¹ iken : $1,62 \cdot 10^{-3}$ M TOPO kullanıldığında k_1 0,024 dak⁻¹'e düşmektedir. Donör fazdaki toryum iyonlarıyla yeterleri miktarda kompleks oluşturacak TOPO olmadığı için alım düşmektedir. Akseptör fazdaki H_2SO_4 miktarı arttıkça organikten akseptöre alım yavaşlamakta alım süresi artmaktadır. Alım yavaşladığı için organik fazda yığılma olmaktadır.

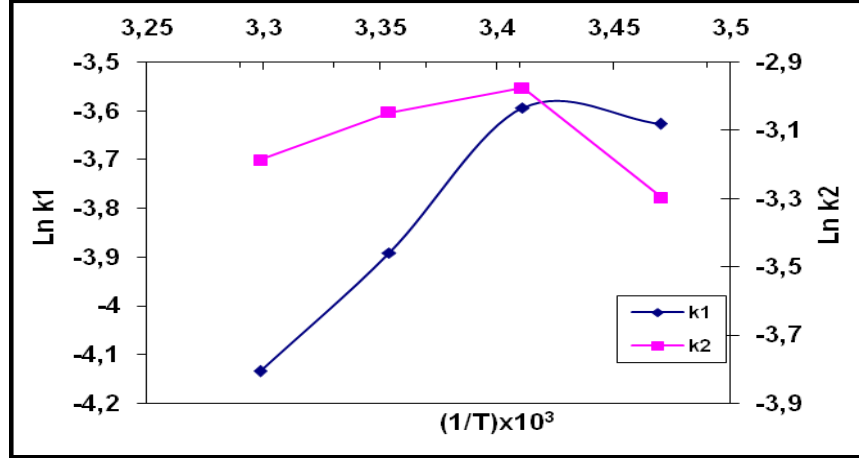
Buda membranın doygunluğa gelme süresini ve derişimini artırmaktadır. Aynı oranda membran giriş (J_d^{max}) ve çıkış (J_a^{max}) hızları da etkin şekilde düşmektedir.

5.4 Kinetik Çalışma

Th^{4+} iyonunun sulu fazdan organik faza ve organik fazdan sulu faza alınmasında en etkin sıcaklığın $20^{\circ}C$ olduğu bulunmuştur (Şekil 5.6 ve Şekil 5.7). Sıcaklık artıçça k_1 değeri azalmaktadır. Sıcaklık düştükçe donör fazdan akseptör faza alım artmaktadır. $20^{\circ}C$ de k_2 değeri en yüksektir, sıcaklığın artması ve azalması ile k_2 değeri azalmakta reaksiyon hızı düşmektedir (Tablo 5.7). $15^{\circ}C$ ve $20^{\circ}C$ de k_1 değerleri birbirine yakındır ancak akseptör faza alım göz önüne alındığında $20^{\circ}C$ en etkin olmaktadır. Membran akısına bakıldığında ise sıcaklığın artması ile difüzyon hızı yavaşlamakta $20^{\circ}C$ de en yüksek değere ulaşmaktadır.



Şekil 5.6 : Diğer değişkenler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışma grafikleri.



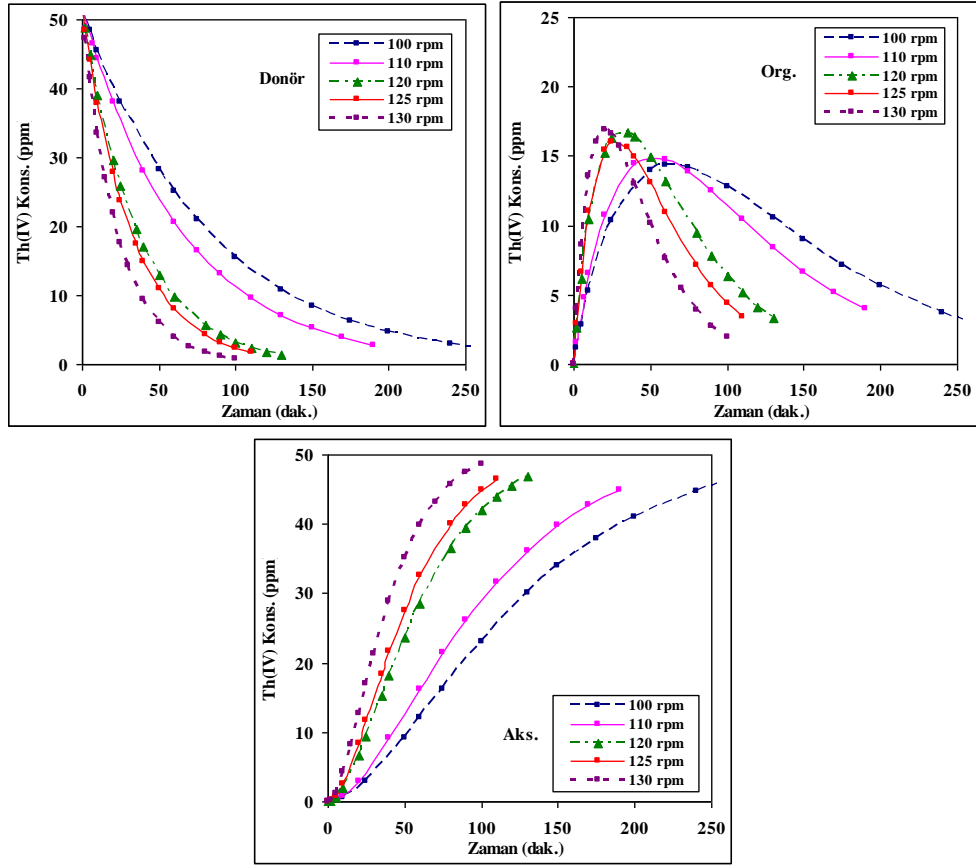
Şekil 5.7 : Toryum iyonu dağılım katsayılarına ait V'ant Hoff İzokor denklemleri.

Tablo 5.7 : Farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitleri.

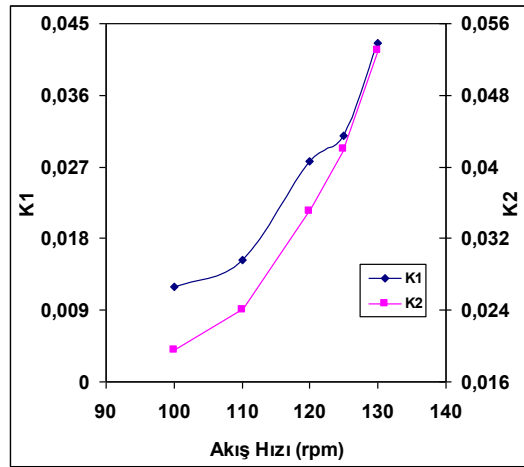
T °C	k ₁ (dak ⁻¹)	k ₂ (dak ⁻¹)	C _{m,max} ,(ppm)	t _{mak} ,(dak.)	J _d ^{mak} 10 ³	J _a ^{mak} 10 ³
15 °C	0,027	0,037	16,103	31,731	-11,437	11,437
20 °C	0,028	0,051	13,399	26,283	-13,349	13,349
25 °C	0,020	0,048	11,513	31,188	-10,797	10,797
30 °C	0,016	0,041	10,657	37,481	-8,784	8,784

5.5 Akış Hızı Etkisi

Akış hızı arttıkça donör fazdan organik faza, organik fazdan akseptör faza alım etkin şekilde artmaktadır (Şekil 5.8). Akış hızı arttıkça taşınım olayı hızlanmaktadır. Donör fazdan organik faza alım 3,55 kat artarken organik fazdan akseptör faza alım hızı 2,72 kat hızlanmaktadır. Bu yüzden akış hızı arttıkça organik fazda az da olsa yığılma olmaktadır(C_{m,max}).Membranın dengeye gelme süreside azalmaktadır. Tablo 5.8'de görüldüğü gibi organik fazdan akseptör faza alım hızı, donör fazdan organik faza alımdan daha büyüktür. Sistemde 100 rpm'in altındaki hızlarda organik faz geçişi reaktörde homojen şekilde kolonunun her yerinde geçiş olmamakta 150 rpm'in üstündeki hızlarda ise köpük oluşumu sebebi ile deneyde aksamalar oluşmaktadır. Bu yüzden 100-150 rpm arası en etkindir.



Şekil 5.8 : Farklı akış hızlarında Th^{4+} iyonu ekstraksiyonunun zamanla değişim grafiği.

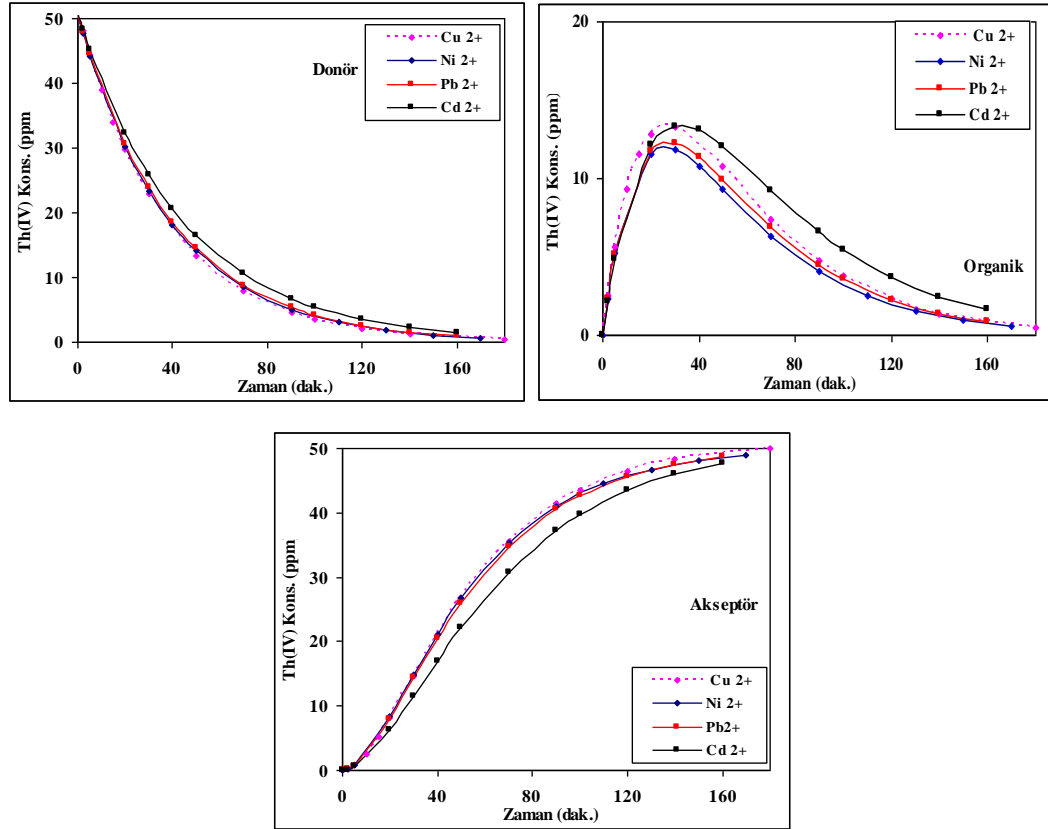


Şekil 5.9 : k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerinin akış hızıyla değişim grafiği.

Tablo 5.8 : Farklı akış hızlarında ekstraksiyona ait reaksiyon hız sabitleri.

Organik faz akım hızı (rpm)	k_1 (dak ⁻¹)	k_2 (dak ⁻¹)	$C_{m,mak.}$ (ppm)	$t_{mak.}$ (dak.)	$J_d^{mak} \cdot 10^3$	$J_a^{mak} \cdot 10^3$
100	0,012	0,020	14,37	64,03	-5,56	5,56
110	0,015	0,024	14,91	51,75	-6,93	6,93
120	0,028	0,035	16,80	32,04	-11,40	11,40
125	0,031	0,042	116,14	27,65	-13,15	13,15
130	0,043	0,053	16,88	21,00	-17,41	17,11

5.6 Seçimlilik



Şekil 5.10 : Farklı metal ortamında Th^{4+} iyonlarının zamanla değişim grafikleri.

	[C ₀] ppm	[C _{son}] ppm	
	Donör	Donör	Aks.
Cu²⁺	49,874	45,235	2,003
Ni²⁺	48,989	46,589	0,985
Pb²⁺	49,501	48,905	0,874
Cd²⁺	50,023	42,798	4,678

Tablo 5.9 : Deney başlangıcında donör fazda bulunan ve deney sonunda donör fazda kalan, akseptör faza geçen metal iyon derişimleri (Donör faz pH: 1 50 ppm Th^{4+} , Akseptör 0,1 M H_2SO_4 , [TOPO]: $1,62 \cdot 10^{-3}$ M).

Her bir metalin başlangıçtaki derişimi ve deney sonundaki derişimleri AAS ölçülerek kaydedilmiştir. Deneysel verilerin ışığında multiple bir çalışmada TOPO reaktifi , çalışılan pH'ta seçimli olarak Th^{4+} iyonlarını ekstrakte edebilmektedir. Çalışılan pH ve derişimlerde her bir metalden akseptör faza taşınım 1-4 ppm arasında değişmekte Th^{4+} metal iyonu ise % 95 verimle akseptör faza taşınmaktadır.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Donör fazdan organik faza alımda pH etkisine bakıldığında pH:1'in en etkin olduğu pH'ın artmasıyla oluşan $[\text{Th}(\text{OH})_n]^{(4-n)+}$ hidroksinin TOPO ile kompleks oluşturması daha zor olduğu için ekstraksiyon verimi aşırı düşmektedir. Yüksek TOPO derişimi kullanıldığında pH: 1'de iken donör fazdan Th^{4+} iyonlarının yaklaşık %91'i organik faza taşınmakta, pH'ın yükselmesiyle bu oran %18 lere kadar düşmektedir. TOPO derişiminin azalmasıyla membran doygunluğa çabuk ulaştığı için pH:1'de organik faza geçme oranı % 45 iken pH yükseldikçe verim %9 'lara kadar düşmektedir. Ortam pH değeri arttıkça ortamdaki etkin toryum iyonu derişimi azaldığı, TOPO reaktifi ile kompleksleşme güçleştiği için pH 4'den sonra olay istemsiz hale gelmektedir.

Organik fazdan Th^{4+} iyonlarının sıyrılması için en etkin akseptör faz çözeltilisinin H_2SO_4 olduğu bulunmuştur. H_2SO_4 derişiminin etkisine bakıldığında ise derişimin artmasıyla organik fazdan akseptör faza sıyrmanın etkin şekilde düştüğü görülmektedir. 0,1 M H_2SO_4 de alım % 75,6 da iken 1,0 M H_2SO_4 de %40,6' lara kadar düşmektedir ve deney süresi de 50 dk dan 90 dk 'ya kadar yükselmektedir.

Sürekli ekstraksiyonda $4,31 \cdot 10^{-3}$ M derişimde TOPO ile yapılan çalışmada aksptör fazın derişim arttıkça k_1 değeri $0,156 \text{ dak}^{-1}$ dan $0,058 \text{ dak}^{-1}$ e düşmekte k_2 değeride aynı oranda $0,090 \text{ dak}^{-1}$ 'dan $0,021 \text{ dak}^{-1}$ 'e azalmaktadır.

$3,23 \cdot 10^{-3}$ M derişimde TOPO kullanılarak yapılan çalışmada k_1 değerinde düzenli değışim olmazken H_2SO_4 derişimi arttıkça organik fazdan sıyırım yavaşlamakta k_2 değeri $0,095 \text{ dak}^{-1}$ 'ten $0,017 \text{ dak}^{-1}$ 'e kadar düşmektedir.

$1,62 \cdot 10^{-3}$ M derişimde TOPO kullanılarak yapılan çalışmada donör fazdan organik faza alım hızı yarı yarıya düşmekte iken organik fazdan akseptör faza alım hızı 6,5 kat yavaşlamaktadır. Akseptör alım yavaşladığı için organik fazda yığılma olmakta bu da membranın dengeye gelmesini engellemektedir. Deney sürelerini göz önüne

aldığımızda 0,1 M H₂SO₄ 'de deney süresi 170 dk iken derişim arttıkça süre uzamakta ve 0,5 M H₂SO₄ 'te süre 400 dk yı bulmaktadır.

Sıcaklığın etkisine bakıldığında düşük sıcaklıklarda donör fazdan organik faza geçişin artmasının bu geçişin egzotermik olduğunu göstermektedir. 15 ve 20 °C için k₁ değerleri birbirine yakın çıkarken organik faza alımda sıcaklığın 20 °C nin altında veya üstünde olması durumunda ekstraksiyon verimi düşmektedir. Toryum iyonunun donör fazdan organik faza alınması birinci mertebeden gerçekleştiği ancak hız sabitlerinin sıcaklık ile düzenli değişmediği, 20°C sıcaklıktaki k₁ ve k₂ hız sabitinin diğer sıcaklıklardaki hız sabitinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

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

Sabit sıcaklıkta toryum iyonunun donör fazdan organik faza ve takiben organik fazdan akseptör faza alınmasında fazların karıştırma hızının da önemli olduğu bulunmuştur. Sistem akış hızının artması ile etkin oranda taşınım hızıda artmaktadır. 100 rpm de k₁ değeri 0,012 dak⁻¹, k₂ değeri 0,020 dak⁻¹ iken sistem hızı 130 rpm'e çıkarıldığında k₁ 0,043'e k₂ değeri 0,053'e çıkmaktadır.

Akış hızı arttıkça reaksiyon hızı hızlanmaktadır. Donör fazdan organik faza alım 3,55 kat artarken organik fazdan akseptör faza alım hızı 2,72 kat hızlanmaktadır. Sistem 100 rpm in altında homojen şekilde damlacık dağılımı yapamadığı için daha düşük akış hızında ve 130 rpm üzerinde ise aşırı köpük oluşumundan deney sırası bekleme süresi arttığı için daha yüksek hızlarda çalışma sağlıklı değildir.

Seçimlilik çalışmasında 2-4 ppm arasında diğer metallere karşı akseptör faza taşınım gerçekleşmektedir. Bu metaller çalışılan ortamda Th⁴⁺ taşınımını engellememekte taşınım %95'in üzerinde olmaktadır.

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

KAYNAKLAR

- [1]. **T.C. Başbakanlık Devlet planlama teşkilatı müşteşarlığı**, (1996) Yayın No: DPT: 2429. ÖİK: 487, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu, Jeotermal Enerji Çalışma Grubu Raporu, Nükleer Enerji Hammaddeleri, Uranyum-Toryum, Ankara,.
- [2] **Patterson, J.W.** (1985) *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Ed., Butterworth Publ., London, sayfa 261-270.
- [3] **Neplenbroek, A., M., Bargeman, D. and Smolders C., A.** (1992) Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism, *J. Membrane Sci.*, 67, sayfa 107-119.
- [4]. **Gürel L., Büyükgüngör H.** (2006) Liquid membranes in advanced treatment. *J. Engineering and Natural Sci.*
- [5] **Sharma, J.N., Ruhela R., 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: sayfa 173- 177.
- [6] **Singh S.K., Misra S.K., Sudersanan M., 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: sayfa 190-196.
- [7] **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 Membr Sci* 272, sayfa 143–151.
- [8] **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, sayfa 203-210.
- [9] **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: sayfa 88-94.
- [10] **Jin-xin, G., Sunxuan, Du Dong-li, Wu xu, Pang hua, Sun si-xiu,** (2008) Wang ai-hua, Uranium(VI) extraction from chloride solution with benzyloctadecyldimethyl ammonium chloride (BODMAC) in a liquid membrane process, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 275, No.2 sayfa 365–369.
- [11] **Kumrić K., Petrović T.T., Koumariou E., Archimandritis S. and Čomor .** (2006). Supported liquid membrane extraction of ¹⁷⁷Lu(III) with DEHPA and its application for purification of ¹⁷⁷Lu-DOTA-lanreotide. *Separation and Purification Technology*, 51: 310-317.
- [12] **Krea M. and Khalaf H.** (2000) Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture. *Hydrometallurgy* 58: sayfa 215-225.
- [13] **Nazari K., Maragheh M.G. and Rad A.J.** (2004) Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-120 extractant. *Hydrometallurgy*, 71: sayfa 371-377.

- [14] **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.
- [15] **Awwad N.S.** (2004) Equilibrium and kinetic studies on the extraction and stripping of uranium (VI) from nitric acid medium into triphenylphosphine oxide using a single drop column technique. *Chem. Engineering and Processing.*, 43: sayfa 1503-1509.
- [16] **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: sayfa 673-681.
- [17] **Bhattacharyya, A., Mohapatra, P.K., Basu, S., Manchanda V.K.,** (2004) Role of Ligand Structure and Basicity on the Extraction of Uranyl Isoxazolonate Adducts, *Solvent Extraction and Ion Exchange* , Vol. 22, No. 1, sayfa 13–29.
- [18] **Boulet, B., Bouvier-Capely, C., Cossonnet, C. and Cote, G.,** (2006) Solvent Extraction of U(VI) by Calix[6]arenes, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24:3, sayfa 319 – 330.
- [19] **Morais, C.A., Gomiero, L.A., Scassiotti, Rangel JR., H,** (2005) Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide, *Minerals Engineering* 18 sayfa 1331–1333.
- [20] **Raut, D.R., Mohapatra P.K., Ansaria S.A., Sarkar A., Manchanda V.K.,** (2008) Selective transport of radio-caesium by supported liquid membranes containing calix[4]crown-6 ligands as the mobile carrier, *Desalination* 232 sayfa 262–271.
- [21] **Jin-xin, G., Sunxuan, Wu xu, Li ming-xia, Pang hua, Sun si-xiu,** (2008) Wang ai-hua, Uranium(VI) extraction from chloride solution with benzyloctadecyldimethyl ammonium chloride (BODMAC) in a liquid membrane process, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 275, No.2 sayfa 365–369.
- [22] **Sharma, J.N., Ruhela R.,, 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: sayfa 173- 177.
- [23] **Awwad, N. S.** (2004) Equilibrium and kinetic studies on the extraction and stripping of uranium(VI) from nitric acid medium into triphenylphosphine oxide using a single drop column technique, *Chemical Engineering and Processing* 43 sayfa 1503–1509.
- [24] **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: sayfa 203-210.
- [25] **Ansari, S.A., Mohapatra P.K., Prabhu D.R., Manchanda V.K.,** (2008) Transport of lanthanides and fission products through supported liquid membranes containing N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the carrier, *Desalination*, 232 sayfa 254–261.
- [26] **El Reefy S. A., Selim Y. T. and Hisham F. ALY,** (1997) Equilibrium and Kinetic Studies on the Separation of Uranium and Thorium from Nitric Acid Medium by Liquid Emulsion Membrane Based on

- Triethylphosphine Oxide Extractant, Analytical Sciences June ,Vol. 13.
- [27] **Abbas-Ali Zamani ve diğ.** (2004): Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent, Separation and Purification Technology 40 , sayfa 115–121.
- [28] **Dale D. Ensor** (1995) Solvent extraction of Thorium(IV), Uranium(VI) and Europium (III) with LIPOPHILIC ALKYL Substituted PYRJDINIUM salts, Tennessee Technological University Chemistry Department Cookeville, TN 38505.
- [29] **Vinod K. JAIN ve diğ.** (2005): Selective extraction, preconcentration and transport studies of thorium (IV) using octa –functionalized calix[4]resorcinarene-hydroxamic acid, Analytical Sciences February Vol:21 sayfa 129-135.
- [30] **Kamal Saberyan ve diğ.** (2007): Liquid-liquid Distribution of the Tetravalent Zirconium, Hafnium and Thorium with a New Tetradentate Naphthol-derivative Schiff Base, Bull. Korean Chem. Soc. , Vol. 29, No. 1.
- [31] **Sohair A. El-Reefy ve diğ.** (2003) : Assesment of liquid emulsion membrane for clean up of aqueous waste effulents from hazardous elements, Hot Laboratories center, Atomic Energy Authority, 13759, Egypt.
- [32] **Zhang Feng-jun ve diğ.** (2000): Extraction and separation of thorium and ytterbium with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid using a hollow fiber membrane extractor, Journal of Rare Earths Vol.18 No.4.
- [33] **S. Panja** (2010): Transport of Thorium(IV) Across a Supported Liquid Membrane Containing N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the Extractant , Separation Science and Technology, Volume 45, Issue 8.
- [34] **MS Gasser** (2001): Effect of an electric field on the transport of Th(IV) in the presence of Eu(III) and U(VI) through supported liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid, Journal of Chemical Technology and Biotechnology Hot Laboratory Centre, Atomic Energy Authority, 13759 Cairo, Egypt.
- [35] **S. A. EL-REEFY ve diğ.** (1996): Recovery of ²³⁴Th from natural uranium using liquid emulsion membrane based on HDEHP-HCl system, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 207, No. 1 sayfa 129-136.
- [36] **P. Hassanzadeh, M. R. Yaftian,** (2006), A Coated Graphite Thorium-Ion Selective Potentiometric Sensor Based on a Calix[4]arene Bearing Phosphoryl Groups, Journal of the Chinese Chemical Society, 53, sayfa 1113-1118.
- [37] **World Nuclear Association,** (2003) Thorium-August
- [38] **Kokadkar A.**(2002) "Nuclear Power in India: An Inevitable Option for Sustainable of a Sixth of Humanity", World Nuclear Association Annual Symposium, London.
- [39] **Innovative Nuclear Reactor Development,** (1997). Kaplan. H., Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Bastnasit-Barit-Florit Kompleks Cevher Yatağı Nihai Etüt Raporu.
- [40] <http://enginsalli.blogcu.com/toryumun-kullanim-alanlari/2612899>
- [41] **Benedict, M., Pigford, H., T.,Levi, H.W.,** (1981), Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, Newyork, sayfa 1008.

- [42] **Hongxia, Z., Zheng, D., Zuyi, T.**, (2006), Sorption of Thorium (IV) Ions on Gibbsite: Effects of Contact Time, pH, Ionic Strength, Concentration, Phosphate and Fulvic Acid, *Colloids and Surfaces A*,13534, sayfa 1-7.
- [43] **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 TiO₂ Nanoparticles, *Appl. Radiat. Isotopes*, 65/4: sayfa 375-81.
- [44] **Hunter, K.A., Hawke, D.J. ve Chao, L.K.**, (1988), Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolites, *Journal of Geochemistry et Cosmochimica Acta*, 52: sayfa 627-636.
- [45] **Talip Z.** 2007, Toryumun sulu çözeltilerden perlit üzerine adsorpsiyonu, Ege üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim dalı, Yüksek lisans Tezi,
- [46] **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.
- [47] **Puvvada, G.V.K.**, (1999), Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, sayfa 9-19.
- [48] **Li, D., Zuo, Y., Meng, S.**, (2004), Separation of Thorium(IV) and Extracting Rare Earths from Sulfuric and Phosphoric Acid Solutions by Solvent Extraction Method, *Journal of Alloys and Compounds*, 374, sayfa 431-433.
- [49] **İpekoglu, B.**, (1983), Eskişehir– Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,102.
- [50] **Kislik V, Eyal A.** (1996) . Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation technologies. *J. Membr. Sci.* 1996; 111: sayfa 259-272.
- [51] **Majumdar S, Sirkar KK.** (1992). Hollow-fiber contained liquid membrane. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold: New York, NY, 1992: sayfa 764-808.
- [52] **Schlosser S, Sabolova E.**(2002). Three-phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow-fibers for pertraction. *J. Membr. Sci.* 2002; 210(2): sayfa 331-347.
- [53] **Zhivkova S, Dimitrov K, Kyuchoukov G, Boyadzhiev L.**(2004). Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier. *Sep. Purif. Technol.* 37: sayfa 9-16.
- [54] **Wodzki R, Szczepanska G, Szczepanski P.**(2004). Unsteady state pertraction and separation of anions in a liquid membrane system: Simple network and numerical model of competitive M²⁺/H⁺ + counter-transport. *Sep. Purif. Technol.* 36: sayfa 1-16.
- [55] **Teramoto M, Takeuchi N, Maki T, Matsuyama H.** (2002). Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution. *Sep. Purif. Technol.* 2002; 28: sayfa 117-124.
- [56] **NACHTRIEB, N.H., FRYXELL, R.E., J.** (1949) *Am. Chem. Soc*, 71, 4035,
- [57] **Wright, J.H. Roffman, H.K.**, (1976). Coal Ash- A Potential Mineral Source, *Proceedings of the Institute of Environmental Sciences 22nd Annual Meeting*, Philadelphia, April 26-28, sayfa 163-173.
- [58] **Mulder, M.** (1990) *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Netherlands, sayfa 1-363.

- [59] **Kumrić K., Trtić-Petrović T., Koumarianou E., Archimandritis S., and Čomor Jožef J.**, (2006), Supported liquid membrane extraction of ¹⁷⁷Lu(III) with DEHPA and its application for purification of ¹⁷⁷Lu-DOTA-Ianreotide, Separation and Purification Technology, Volume 51, Issue 3, sayfa 310-317.
- [60] **Pattillo, C.** (1995) Membranes: Liquid Membranes in Particular, Rensselaer Polytechnic Institute.
- [61] **J.A. JONSSON, L. MATHIASSEN**, (1999) Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. I. Principles, Trends Analyt. Chem. 18 318.
- [62] **PUVVADA, G.V.K.**, (1999) Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, Hydrometallurgy, 52, sayfa 9-19.
- [63] **LI, N. N.**, (1968) US Patent No. 3416194, Nov. 12.
- [64] **GEFVERT, D.L.**, (1989). Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114.
- [65] **SHEICA, I. A., CLANS, I. S. MITYUREVA, T. T.**, (1996) The Chemistry of Gallium, Elsevier, Amsterdam.
- [66] **KIRGIOS, L, SCHÜGERL, K., DEGENER, (1994) W.**, Process for Separating and Concentrating Gallium From an Aqueous Solutions Containing Gallium, Together with Aluminum, Zinc and Copper, US Patent No. 5, sayfa 326-441.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Emrah Tavşan

Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli 01/02/1988

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü