

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

URANYUMUN CEVHER HAZIRLAMA
METODLARI İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Deniz DAĞAŞAN

Temmuz, 2007

İZMİR

URANYUMUN CEVHER HAZIRLAMA METODLARI İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

Deniz DAĞAŞAN

Temmuz, 2007

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DENİZ DAĞAŞAN tarafından **DOÇ. DR. EROL KAYA** yönetiminde hazırlanan
“**URANYUMUN CEVHER HAZIRLAMA METODLARI İLE**
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği
açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Erol KAYA başta olmak üzere, Sayın Prof. Dr. İlknur CÖCEN hocama, Sayın Doç.Dr. Bülent Önay hocama ve bana sonuna kadar destek olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, numune alımı konusunda bana yardım eden Hüseyin DÜNYA Bey'e ve Mebrure DÜNYA Hanım'a, gerekli araç gereçleri ve teorik bilgileri bulmam konusunda bana yön gösteren Nükleer Bilimler Enstitüsünün değerli üyelerine ve laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardım eden bütün hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Deniz DAĞAŞAN

URANYUMUN CEVHER HAZIRLAMA METODLARI İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu alıőma temel olarak teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım teorik çalışma olup, ikinci ve üçüncü bölümlerde anlatılmıőtır. İkinci bölüm; uranyumun fiziksel ve kimyasal yapısı, tarihi, kullanım alanları, cevherin mineralleri ve orijini, Dünyadaki ve Türkiye’deki rezerv durumları, üretim süreçleri ile üretim yapan önemli kuruluşları ve ürün fiyatlarını kapsamaktadır.

Üçüncü bölüm ise deneyi destekleyecek bilgilerle donatılmıőtır. Kavurma, asidik liç, bazik liç ve katı sıvı ayırımı hakkında geniş bilgiler verilmiő ve deneysel çalıőmalarda kullanılan parametrelerin belirlenmesinde bu bölümden yararlanılmıőtır.

Dördüncü bölümde deneysel kısım yer almaktadır. Araziden numune alınan cevhere yapılan elek analizleri, minerolojik yapının incelenmesi, ICP testi, cevherin mikrodalga sonrası ve kavurma sonrasındaki liç testleri bu bölümün konusu dahilindedir.

Anahta Kelimeler: Uranyum, cevher hazırlama, liç, kavurma, mikrodalga

ENRICHMENT OF URANIUM WITH MINERAL PROCESSING METHODS

ABSTRACT

This study is composed of two parts which are theoretical and experimental. First part, including theoretical knowledge was told in the second and third chapters. Second chapter is comprised mainly of physical and chemical structure of uranium, uranium history, utilizations of uranium, uranium minerals and their origins, uranium deposits in the World and Turkey, production processes and companies producing uranium and related products.

Third chapter was equipped with the knowledge which would back up the experimental part. Information was given about roasting, acidic leaching, alkaline leaching and liquid-solid separation and due to this section, experiment parameters were clarified.

The results of the experiments are presented in the fourth chapter. This chapter includes sampling, sieve analysis tests, determination of uranium ore mineralogy, ICP tests and leach tests after roasting and microwave irradiation of the ore.

Keywords: Uranium, mineral processing, leach, roasting, microwave

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BİRİNCİ BÖLÜM – GİRİŞ.....	1
İKİNCİ BÖLÜM – URANYUM CEVHERİ VE MİNERALLERİ.....	2
2.1 Giriş.....	3
2.1.1 Uranyum Tarihi.....	3
2.1.2 Uranyum ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	5
2.2 Uranyum Kaynakları.....	5
2.2.1 Uranyum Cevherinin Orijini ve Mineralleri.....	6
2.2.2 Uranyumun Dünyadaki ve Türkiye'deki Rezerv Durumları.....	7
2.3 Uranyum Üretimi.....	10
2.3.1 Üretim Süreçleri.....	10
2.3.2 Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar.....	11
2.3.3 Uranyum Sarı Pasta Fiyatları.....	12
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM – EKSTRAKSİYON.....	13
3.1 Giriş.....	13
3.2 Kavurma.....	13
3.2.1 Oksitleyici Kavurma.....	13
3.2.2 Fiziksel Yapıyı Geliştirici Kavurma.....	14

3.3 Liç.....	15
3.3.1 Asit Liç.....	15
3.3.1.1 Proses Değişkenleri.....	16
3.3.1.1.1 Cevherin Boyutu.....	16
3.3.1.1.2 Asit Konsantrasyonu.....	16
3.3.1.1.3 Oksidasyon.....	17
3.3.1.1.4 Liç sıcaklığı ve zamanı	19
3.3.1.1.5 Pulp Yoğunluğu.....	20
3.3.2 Karbonat Liçi.....	20
3.3.2.1 Karbonat Liçinin Prensipleri ve Kimyası.....	21
3.3.2.1.1 Proses Kimyası.....	22
3.3.2.1.2 Çözünme Mekanizması.....	22
3.3.2.1.3 Sistem Değişkenleri.....	22
3.4 Sınıflandırma ve Katı Sıvı Ayırımı	24
3.4.1 Genel.....	24
3.4.2 Flokülasyon.....	24
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
4.1 Numune Alma.....	27
4.1.1 Araziden Numune Alma.....	31
4.1.2 (Araziden Alınan Numunenin İçinden Numune Alma	33
4.1.2.1 Numune Miktarının Belirlenmesi.....	33
4.1.2.2 Numunenin Hazırlanması.....	34
4.2 Elek Analizleri.....	36
4.2.1 Besleme Malına Yapılan Elek Analizi.....	37
4.2.2 Öğütülmüş Malın Elek Analizi.....	38
4.3 Cevher Karakteristiğinin İncelenmesi.....	39
4.3.1 Cevherin XRD Sonucu.....	41

4.3.2 Cevherin SEM Sonuçları.....	42
4.4 Liç Testleri.....	44
4.4.1 Cevherin Direkt Liçi.....	46
4.4.2 Cevherin Kavurma Sonrasındaki Liçi.....	46
4.4.3 Cevherin Mikrodalga Sonrasındaki Liçi.....	47
4.5 Deney Verilerinin Değerlendirilmesi.....	48
4.6 Genel Bakış.....	51
BEŞİNCİ BÖLÜM – SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	53

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Uranyumun nükleer yakıt olarak kullanımı 1960'ların başında başladı. Günümüzde ise bir çok gelişmiş ülke ve bazı üçüncü dünya ülkeleri uranyumu enerji hammaddesi olarak değerlendirmektedir. Hatta bazı devletler kendi ülkelerindeki rezervi tespit etmiş olup, uranyumu başka topraklarda aramaya başlamışlardır. Sonuç olarak, dünya devletleri barışçıl amaçlarla uranyumun enerji sektöründeki payını günbegün arttırmışlardır. Son olarak Çin'in Avusturalya ile yaptığı uranyum anlaşması, bu oranın ilerki yıllarda daha da artacağına bir kanıtıdır. Türkiye, geçmiş yıllarda, bu enerji üzerine defalarca eğilmiş olmasına rağmen o an ki dünya konjonktürü nükleer reaktörlerin kurulmasına müsaade etmemiştir. Ancak yapılan son çalışmalar ışığında, bir adet nükleer tesisin Sinop'a kurulması kararlaştırılmıştır.

Enerji sektöründeki son gelişmeler, dışarıya bağımlı bir enerji politikası izlemenin bir ülke için son derece büyük sakıncalar doğurduğunu bir kez daha göstermiştir. Bu bağlamda yapılacak en akıllıca hareket, Türkiye'nin kendi öz kaynaklarını tekrardan gözden geçirip, eğer bir nükleer tesis kurulacaksa, derhal uranyum arama faaliyetlerine başlaması olur. Türkiye'nin şuan ki görünür uranyum rezervlerinin tahmini olarak 20 yıl yeteceği söylenmektedir. Ne var ki bu yatakların ekonomikliği düşük seyreden uranyum fiyatları yüzünden sorgulanmaktadır ama neticede değerlendirilmeyi bekleyen bir potansiyeldir.

Gerek mevcut olan enerji kaynaklarının ileriye dönük kaygı verici tüketim hızı, gereksede çağımıza damgasını vuran uzay yarışı, söz konusu metalin artık Türkiye'de de mercek altına alınmasını zorunlu kılmıştır. Binaenaleyh, bu alanda, cevher hazırlama mühendislerinin ve bilim adamlarının şimdiden atacağı adımlar ülkemiz için çok yararlı olacak ve gelecek zamanlarda Türkiye'yi diğer ülkelerle boy ölçüşebilecek düzeye getirecektir.

BÖLÜM İKİ

URANYUM CEVHERİ VE MİNERALLERİ

2.1 Giriş

Atom numarası 92 olan uranyum, radyoaktif bir element olup α ve β ışınlarını içeren bir çok kademedен geçtikten sonra, kararlı element olan kurşuna dönüşür. Uranyumun elektronik konfigürasyonu $(Rn)5f^3 6d^1 7s^2$ dir ve uranyum aktinit serisinin bir üyesidir (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996).

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 2.1 Lantanit ve aktinit serileri

Doğal uranyum üç izotoptan meydana gelir. ^{238}U , 99,2762 % , ^{235}U , 0,7182 % , ^{234}U , 0,0056 %. Bu oranlar Gabondaki bir rezerv haricinde (Oklo madeni) her yerde 4 haneli basamağına kadar aynıdır. Uranyum'un bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

Atom numarası: 92

Simge: U

Kütle numarası: 238,0289

Kaynama Noktası (°C): 3818

Erime Noktası (°C): 1132

Yogunluk (gr/cm^3): 19,07

Buharlaşma Isısı ($\text{kcal}/\text{g-atom}$): 110

Kaynaşma (Füzyon) Isısı ($\text{kcal}/\text{g-atom}$): 2,7

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

Özgül Isı Kapasitesi (cal/g): 0,028

Manyetik Suseptibilitesi (cm^3/g): 298 K'de $1,66 \cdot 10^{-6}$

Termal Geçirgenlik ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$): 298 K'de 27,60'dır.

Oklo'daki ^{235}U nun çok daha az olan ağırlıkça yüzdesi, doğal reaktörlerin keşfine ve ilk nükleer fizyon zincir reaksiyonunun 1942 yılında insanlar tarafından değil de bundan çok önce doğa tarafından gerçekleştirildiğini ortaya çıkardı. Keşfinden bu yana, Oklo fenomeni oldukça geniş bir biçimde araştırılmış ve hakkında yaklaşık 100 makale yazılmıştır. Bu sayede Oklo'daki 10 değişik reaktör bölgesi tanımlanmıştır. Her bir reaktör 100.000 ila 800.000 yıl arasında aktif durumdaydı. $1,8 \cdot 10^9$ yıl önce olan bu aktivite $100 \cdot 10^9$ kw.h termal enerjinin açığa çıkmasını sağlamıştır. Bu enerji çok büyük kapasiteli bir güç reaktörünün 3 yılda ürettiği enerjiye eş değerdir. Bu doğal reaktörler dünyada keşfedilen tek doğal reaktörlerdir. Jeokimyasal süreçlerden geçen uranyum %30 artmış ve bu doğal rezervlerin kalınlığı 50 cm'ye ulaşmıştır. Su oluşan tepkimeleri yavaşlatıp soğutarak kritik durumun altında tutmuştur. Oluşan nükleer fizyon suyun yatıştırıcı özelliği tarafından kontrol altına alınmıştır. Tepkimelerden çıkan yüksek enerji suyun buharlaşmasına sebep olmuştur. Buharlaşan su daha sonra yoğunlaşmıştır. Daha önceki fizyon ürünlerinden ve doğal Oklo reaktörünün aktif bölgesinde oluşan plütonyumdan gelen bozunma ürünleri kayıpsız olarak hala durmaktadır. Buda bu elementlerin dağılmadan bir arada durduklarını fakat basit jeolojik engeller tarafından hareketsiz hale getirildiklerini göstermektedir (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996).

2.1.1 Uranyum Tarihi

Uranyum 1789 yılında **MARTİN HEINRICH KLAPROTH** tarafından peşblend adlı mineralinden elde edilmiştir. Bu işlemde, sarı uranat çöktürüldü ve mangal kömürü ile indirgenmiştir, fakat büyük bir ihtimalle siyah oksit (UO_2) elde edilmiştir. 1790 yılında, 1781 de **HERSCHEL** tarafından keşfedilmiş olan Uranüs gezegenine uranyum metalinin ismi verilmiştir. **E.M. PELİGOT**, platin bir kapta potasyumla, anhidrit uranyum tetra klorürü indirgeyerek, uranyum elde ettiğini duyurmuştur. 1856 yılında, havasız bir ortamda, sodyumlu uranyum tetra klorürü indirgeyerek saf metal elde etmeyi başarmıştır. Görülmeye değecek kadar çok uranyum metali 1867 yılında, Paris dünya sergisinde gösterildi. 1890'lı yıllarda **H. MOISSAN** metalik uranyum üretmek için yeni bir yol bulmuştur. Sodyum uranil klorür elektrolizi ile en saf metali (> 99 % uranyum) elde etti. 19. yüzyılın sonunda, uranyumun cam ve

seramik endüstrisinde bazı kullanım alanları keşfedilmiştir (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996).

1 Mart 1896'da uranyumla yapılan bir deneyin sonucunda, **A.H. BECQUEREL** radyoaktiviteyi keşfetmiştir. Becquerel potasyum uranil sülfatı doğrudan güneş ışığına maruz bırakmıştır ve yayılan ışınların fotoğrafik tabakayı kararttığını gözlemlemiştir. Bulutların bu deneye müdahalesi sonucu ışığa maruz bırakılmayan uranyum tuzlarının güneş ışığı ile ilgisi olmayan bir çeşit radyasyon ürettiği kanısına varmıştır.

Uranyum tarihi, 1898 yılında, **P.** ve **M. CRUIE** tarafından piçblendin içindeki radyum ve polonyum keşfi ile yakından ilgilidir. 1938 de **O. HAHN** ve **F. STRASSMANN** tarafından ^{235}U izotopunun fizyon reaksiyonu keşfedilmiştir. Bu keşfi yoğun araştırmalar, ve akabinde ilk olarak insan yapımı zincirleme nükleer reaksiyon, Şikago'da **E. FERMI** tarafından, 2 aralık 1942 de gerçekleştirilmiştir. İkinci dünya savaşının yaşanması, nükleer araştırmalara ve dolayısıyla nükleer silah yapımı için yapılan araştırmalara hız vermiştir. 1943'te elektromanyetik proses ile Oak Ridge'de, bir yıl sonrada Tennessee'de gaz difüzyon prensibi ile bir başka uranyum zenginleştirme tesis açılmıştır.

İkinci dünya savaşından sonra, nükleer enerjinin barışçıl amaçlarla kullanılması için araştırmalar yapıldı ve geniş ölçekli rezervler keşfedilmiştir. 1960'lı yıllarda, askeri kullanım ön plandaydı. 1970'li yılların sonunda nükleer enerji barışçıl amaçlar için önem kazanmaya başlanmıştır. Hafif su reaktörleri için zenginleştirilmiş uranyum gerekmektedir. Böylece araştırmalar zenginleştirme başlığı altında toplanmıştır. Gaz difüzyon prosesleri ile zenginleştirme, Amerika ve Fransa tarafından kullanılırken, Hollanda, Almanya ve İngiltere ultrasantrifuj tekniğini kullanarak üç zenginleştirme tesisi geliştirmiştir. Almanya tarafından geliştirilen jet nozzle ayrıştırma tekniği, Brezilya'da ve Güney Afrika'da pilot tesiste kullanılmıştır. Literatür araştırmaları açığa çıkarmıştır ki 1980'li yıllarda batı, nükleer enerji üretimi ve ona bağlı teknolojileri geniş ölçüde tamamlamıştır. Fakat, lazer ve kimyasal proses zenginleştirme teknolojileri devam etmektedir.

2.1.2 Uranyum ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bütün durumlarda, orta ürün “Sarı Pasta” uranyum cevherinden üretilir. UO_2 ye kıyasla yüksek termal iletkenliği ve daha yüksek yoğunluğu nedeni ile UC (uranyum karpit) bazen sodyum soğutmalı hızlı beslemeli reaktörlerde kullanılmasına rağmen, endüstriyel olarak en önemli uç ürün sadece güç istasyonu reaktörlerinde kullanılan nükleer yakıt UO_2 ’dir.

Uranyum metali test ve magnox reaktörlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Son derece yüksek yoğunluğundan dolayı, geniş aircraftlarda ağırlığı düzenlemek için seyreltilmiş uranyum kullanılmaktadır. Bir Boeing Jumbo Jet, 360 kg seyreltilmiş uranyum metali içerir. Ayrıca yine yüksek yoğunluğu sebebi ile seyreltilmiş uranyumdan, radyoaktiviteye karşı kalkan olarak faydalanılmaktadır.

U-Zr alaşımları marine reaktörlerinde, araştırmalarda ve test reaktörlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Hidrojenli U-Zr alaşımı ($UZrH_x$) yakıt olarak kullanılır (uzay aracı reaktörleri içindeki moderatör sistemler). Uranyum silikatlar, prensipte hafif su reaktörlerinde kullanılabilsede su ile girdikleri tepkime yüzünden kullanılmazlar. U-Al alaşımları materyal testleri ve araştırma reaktörleri için kullanılmaktadır.

Eskiden uranyum tuzları, parlak renkleri dolayısıyla seramiğin içine katılırdı. Fakat günümüzde radyasyon sebebi ile pek tercih edilmemektedir.

2.2 Uranyum Kaynakları

2.2.1 Uranyum Cevherinin Orijini ve Mineralleri

Uranyumun dünya kabuğu içindeki ortalama konsantrasyonu 2-4 ppm arasındadır. Kobalt, kurşun ve molibden için de bu değer aynıdır. Uranyum, esas olarak dünya kabuğunun silikatlarının içinde oluşan, tipik lithofilik bir elementtir. Gerek granit, gneiss ve pegmatit gibi asidik kayalarda gereksede şiş ve fosforik cevherlerde

sediment kayaçlardaki uranyumun çoğu geniş bir alana küçük konsantrasyonlarda yayılmıştır. Bazik kayaçlar (Bazalt) örnek vermek gerekirse granitten daha az uranyum içerir. Uranyum yüzden fazla mineralin içinde bulunur. Endüstriyel olarak önemli olan mineraller Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Endüstriyel olarak önemli olan Uranyum mineralleri (Ullman’s Encyclopedia, 1996).

MİNERALLER	KİMYASAL FORMÜL	ORİJİN
Oksitler, hidratlar, basit silikatlar		
<i>Peşblend</i>	$x\text{UO}_3.y\text{UO}_2$	Kanada,Kongo,Avrupa
<i>Uranitit</i>	$\text{UO}_2\text{-UO}_3$	Kanada, Kolarado Platosu, Arjantin
<i>Koffinit</i>	$x\text{USiO}_4.y\text{U}(\text{OH})_4$	Kolarado Platosu
<i>Uranotorit</i>	$x\text{ThSiO}_4.y\text{USiO}_4$	Kanada, Madagaskar
Nadir toprak elementli uranyum oksitlerin kompleks rezervleri		
<i>Brannerit</i>	$(\text{U,Ca,Fe,Y,Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$	Kanada
<i>Betafit</i>	$(\text{U,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})_3\text{O}_9.x\text{H}_2\text{O}$	Madagaskar
<i>Davidit</i>	$(\text{Fe,rare earths, U, Ca, Zr, Th})_x(\text{Ti, Fe}^{+3},\text{V,Cr,Y})_y\text{O}_z$	—
6 değerlikli uranyum içeren ikincil mineraller		
<i>Gummit</i>	$\text{UO}_3.x\text{H}_2\text{O}$	
<i>Uranophane</i>	$\text{CaO}.2\text{UO}_3.3\text{SiO}_2.6\text{H}_2\text{O}$	Kolarado Platosu , Arjantin
<i>Şroekingerit</i>	$\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.\text{UO}_3.3\text{CO}_2.\text{SO}_3 .\text{F}.10\text{H}_2\text{O}$	Almanya,Kolarado Platosu, Arjantin
<i>Karnotit</i>	$\text{K}_2\text{O}.2\text{UO}_3.\text{V}_2\text{O}_5.3\text{H}_2\text{O}$	Kolarado Platosu, Arjantin, Avusturalya
<i>Autinite</i>	$\text{CaO}.2\text{UO}_3.\text{P}_2\text{O}_5.12\text{H}_2\text{O}$	Fransa,Portekiz, Kolarado platosu,Arjantin
<i>Tyuyamunit</i>	$\text{CaO}.2\text{UO}_3.\text{V}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$	Türkistan, Kolarado Platosu,Arjantin

Gerçek uranyum minerali olmayıp içinde uranyum olan mineraller mevcuttur ve bunlar kalm (İsveç), tukolit (İsveç, Kanada,Güney Afrika) ve asfalt veya asfaltit (Kolarado ,Arjantin). Endüstriyel olarak en önemli iki mineral uranitit, peşblend olup monazit bu minerallere eşlik etmektedir (Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996).

2.2.2 Uranyumun Dünyadaki ve Türkiye'deki Rezerv Durumları

Dünyadaki nükleer enerji üretim programları paralelinde, nükleer hammadde potansiyeli ve yakıt çevrimleri konusundaki çalışmalar ve araştırmalar sürdürülmektedir. Nükleer gücün uzun süreli enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi, bu santrallerde yakıt olarak kullanılan ve stratejik bir madde olan uranyumun yeterince sağlanabilmesine bağlıdır. Bunların ışığı altında, Dünyada yapılan uranyum rezerv hesapları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Dünyadaki uranyum rezervleri (Zararsız, S., 2005)

Ülkeler	Görünür Kaynaklar			Muhtemel Kaynaklar I		
	80 \$/kgU altı -rezerv-	80-130 \$/kgU arası	130\$/kgU altında Toplam	80 \$/kgU altı	80-130 \$/kgU arası	130\$/kgU altında Toplam
Arjantin	4880	2200	7080	2860	5700	8560
Avustralya	702 000	33000	735000	287000	36000	323000
Cezayir	19500	b	19500	-	-	-
Çin	35060	0	35060	14690	0	14690
Brezilya	86190	0	86190	57140	0	57140
Kanada	333834	0	333834	104710	0	104710
Bulgaristan	1665	4205	5870	6300	0	6300
Finlandiya	0	1125	1125	-	-	-
Fransa	-	-	-	0	9510	9510
Gabon	0	4830	4830	0	1000	1000
G. Afrika Cum.	231664	83666	315330	0	2550	2550
Yunanistan	1000	0	1000	6 000	0	6 000
Almanya	0	3000	3000	0	4000	4000
Endonezya	320	4300	4620	0	1155	1155
Hindistan	b	b	40980	b	b	18995
İtalya	4 800	0	4800	-	1300	1300
Danimarka	0	20250	20250	0	12000	12000
Japonya	b	b	6600	-	-	-
Meksika	0	1275	1275	0	525	525
Namibya	139297	31235	170532	73650	13525	87085
Nijerya	102227	0	102227	125377	0	125377
Peru	1215	0	1215	1265	0	1265
Portekiz	7470	0	7470	1450	0	1450
Çek Cum.	830	0	830	90	0	90
Kazakistan	384625	145835	530460	237780	79380	317160
Malavi	8775	0	8775	-	-	-
Mongolia	46200	0	46200	15750	0	15750
Romanya	0	3325	3325	0	03608	03608
Şili	b	b	560	b	b	885
Slovenya	2 200	-	2 200	5 000	5000	10000
İran	0	370	370	0	700	700
Somali	0	4950	4950	0	2550	2550
Rusya Fed.	124050	18970	143020	34260	86960	121220
Ukranya	34630	30030	64660	4735	6675	11410
İsveç	0	4 000	4 000	0	6 000	6 000
Orta Afrika	6000	6000	12000	-	-	-
İspanya	2 460	2 465	4 925	0	6 380	6 380
ABD	102000	243000	345000	-	-	-
Tayland	0	5	5	0	5	5
Türkiye	9130	-	9130	-	-	-
Özbekistan	61510	18110	79620	31760	7080	38840
Vietnam	-	-	1005	820	4615	5435
Zaire(Kongo)	1350	0	1350	1275	0	1275
Zimbabve	1350	0	1350	-	-	-
Toplam	2458152	661941	3169238	1078762	320868	1419450

Türkiye'nin MTA tarafından yapılan arama çalışmaları sonucu bulunmuş olan uranyum yatakları mevcuttur. Bu yataklar Aydın, Yozgat, Manisa, ve Uşakta olup toplam rezervin yaklaşık olarak 9000 ton olduğuna inanılmaktadır. (MTA).



Şekil 2.2 Türkiye'nin uranyum yatakları

Ülkemizde uranyum aramaları, MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1953 yılından bu yana sürdürülmektedir. 1960'lı yıllarda öncelikle gnays, şist ve granitler içinde oluşabilen damar tipi yatak oluşumları aranmıştır. Bunun nedeni o dönemde uranyum tüketiminin azlığı, bu tür yatakların tenörlerinin yüksek, dolayısıyla birim maliyetinin düşüklüğüdür. 1970'li yılların başında, hem hızla gelişen teknolojinin ve artan nüfusun gerektirdiği enerji talebinin büyük boyutlara varması, buna karşın petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların hızla tükenmesi, su potansiyelinin hemen tamamından yararlanılma durumuna gelinmiş olması, ülkeleri yeni ve ucuz enerji kaynaklarının kullanımını artırmaya yöneltmiştir. Nükleer reaktör teknolojisinin giderek gelişmesi ve büyük kapasiteli reaktörlerin yapımına geçilmesi ile birim enerji maliyeti çok daha ucuz hale gelmiştir. Uranyum fiyatlarının yükselmesiyle, ülkemizde genelde düşük tenörde yatak oluşabilen sedimanter kayaçlar içinde de aramalar yoğunlaştırılmıştır. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen aramalar sonucunda: Salihli-Köprübaşı, Yozgat-Sorgun, Uşak-Fakılı, Aydın-Demirtepe ve Küçükçavdar sahalarında ekonomik olabilecek 9.129 ton uranyum ve diğer bölgelerde çok sayıda uranyum anomalisi bulunmuştur. Araştırma

sürecinde 317.620 km² havadan prospeksiyon yapılmış ve bir çok noktada anomali elde edilmiştir. Bu anomalilerin tetkiki için 146.226 km² yaya prospeksiyon ve 337.733 m sondaj yapılmıştır.

Tablo 2.3 Türkiye’de ki uranyum sahaları ve rezervleri (MTA).

No	Saha Adı	Ortalama Tenör % U ₃ O ₈	Rezerv U ₃ O ₈ (Ton)
1	MANİSA - KÖPRÜBAŞI	0,04-0,05	2852
2	UŞAK - FAKILI	0,05	490
3	AYDIN - KÜÇÜKÇAĞDAR	0,04	208
4	AYDIN - DEMİRTEPE	0,08	1729
5	YOZGAT - SORGUN	0,10	3850
	Toplam		9129

Ülkemizde belirlenmiş uranyum sahalarında, uranyum tenörlerinin düşük ve üretim maliyetlerinin yüksek olması günümüzde ekonomik olarak işletilmelerini olanaksız kılmaktadır. Bugüne kadar sınırlı alanlarda gerçekleştirilen havadan prospeksiyon çalışmaları -Kırşehir masifi dolayında 1987 yılında gerçekleştirilen dışında- eski teknoloji kullanılarak yapıldığından bilimsel bir sonuca ulaşılmasını sağlayacak güvenilirlikten uzaktır. Bu nedenle, uranyum aramalarında, jeolojik yapısı açısından önemli görülen alanlar başta Kuzeybatı Anadolu ve Doğu Karadeniz bölgeleri olmak üzere öncelikle havadan prospeksiyonla önümüzdeki yıllardan başlayarak taranacak; bu çalışma sonucunda daraltılan hedef alanlarda yaya prospeksiyon çalışmalarıyla kontrol edilerek, ümitli görülen alanlar projelendirilecektir (MTA).

2.3 Uranyum Üretimi

2.3.1 Üretim Süreçleri

Dünyada uranyum cevherleri genellikle Liç (Leach) ve takiben solvent ekstraksiyon (SX) yöntemleri uygulanarak işlenmekte olup, genel akış şeması Şekil 2.3’de verilmiştir. Uranyum üretimi, nükleer reaktörlerin gereksinimleri paralelinde değişiklik göstermekte ve bu gereksinimin bir kısmı önceki yılların nükleer hammadde stoklarından karşılanmaktadır.

Nükleer enerjinin temel yakıtı olan uranyum, ağır sulu reaktörlerde kullanıldığında zenginleştirme işlemine gerek duyulmamaktadır, ancak hafif sulu reaktörlerde fisil izotop olan U-235 miktarı artırılarak yani uranyum U-235 bakımından zenginleştirilerek yakıt olarak kullanılır.

Halen dünyada kullanılmakta olan uranyum madenleri, U_3O_8 cinsinden %0,1–%1 oranında zengindir. Bu sebeple çıkarılan maden yerinde bir ön zenginleştirme işlemine tabi tutulmaktadır.



Şekil 2.3 Uranyum sarı pasta üretim akım şeması *

Open cut mine : Açık işletme
Ore stockpile : Cevher döküm sahası
Crusher : Kırıcı
Ball mill : Bilyalı değirmen
Thickener: Tikiner
Leaching Tank : Liç Tankı

Sand filter : Kum filtresi
Solvent extraction : Solvent ekstraksiyon
Precipitation Tank : Çöktürme Tankı
Centrifuge : Santrifuj
Dryer : Kurutucu
Product Drum : Sarı pasta bidonu

Ön zenginleştirme sonucu %50 ile %70 U_3O_8 'den oluşan uranil nitrat elde edilir, TBP (tri-n-butyl phosphate) kullanılarak solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılır ve nükleer saflıkta uranyum bileşiği olarak çöktürülür. Çökelti kavrularak UO_3 elde edilir. UO_3 kullanılış amacına göre UO_2 veya UF_6 'ya dönüştürülmektedir. UF_6 'ya dönüştürmenin amacı hafif sulu reaktörlerde kullanılan zenginleştirilmiş uranyum yakıtı elde etmektir. Doğal uranyumdaki U-235 oranını yaklaşık %0,71'den daha yüksek oranlara çıkarmak için zenginleştirme işlemi gerekmektedir (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996).

2.3.2 Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar

Tablo 2.3 Üretim yapan şirketler (Australia's Uranium,2005)

Şirket	Cameco (Kanada)	Cogema (Kanada)	ERA (Avustralya)	KazAtomProm (Rusya)	WMC	Rossing	Priargun sky
Ton U/yıl	8038	5317	4356	3718	3706	3038	3000

Tabloda gösterilen yedi şirkete ilave olarak Navoi adlı firma yıllık 2050 ton üretim yapmaktadır. Böylelikle, bu sekiz şirket Dünya üretiminin %80'ini karşılayabilmektedir.

2.3.3 Uranyum Sarı Pasta Fiyatları

Dünya piyasasındaki uranyum fiyatları, piyasadan temin edilme şekline bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bunlar;

- Uzun vadede bir kontrata bağı olarak yapılan anlaşmalarda belirlenen uranyum fiyatları,
- Üretici ve tüketicilerin ellerindeki stokları dengelemek için yaptığı alım satımlardaki market fiyatları, olmak üzere iki sekildedir.

Uranyum fiyatlarında, ticari öneminin anlaşıldığı 1960'lı yılların sonlarından günümüze kadarki bazı dönemlerde değişiklikler olmuştur. 1972 yılında stokların oluşması nedeniyle 13 \$/kg U'nun altına düşen uranyum fiyatları 1974 yılı başlarında nükleer enerjiye ağırlık verilmesine paralel olarak artmış ve 1978 yılında 115 \$/kg U'ya yükselmiştir. 1979 yılı ortalarından itibaren düşmeye başlayan fiyatlar, 1984 yılı ortalarında 42 \$/kg U civarında olmuştur. 1986 yılında 70 \$/kg U'ya yükselen fiyatlar daha sonra tekrar düşmeye başlamıştır. 90'lı yılların başlarında 25 \$/kgU'ya kadar düşen fiyatlar daha sonraki yıllarda da düşüşe devam etmiş, arada görülen hafif yükseliş ve düşüşlerden sonra 2003 yılından itibaren artarak Mayıs 2005'de 75,4 \$/kgU, Ekim 2005'de ise 81,25 \$/kgU gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. 1990 – Ekim 2005 yılları arasında uranyum fiyatlarındaki değişimler Tablo 2.4'de verilmektedir (Zararsız, S., 2005).

Tablo 2.4 Sarı pasta ve uranyumun yıllara göre fiyatları (Zararsız, S., 2005)

YIL	\$/ lb U ₃ O ₈	\$ / kgU
1990	9,65	25
1991	8,75	22,75
1992	10	26
1993	9,9	25,75
1994	9,6	24,96
1995	12,75	33,15
1996	14,70	38,22
1997	12,15	33,15
1998	8,75	22,75
1999	9,60	24,96
2000	7,10	18,46
2001	9,60	24,96
2002	10,20	26,5
2003	14,50	37,7
2004	20,70	53,82
2005 Mayıs	29	75,4
2005 Ekim	31,25	81,25

BÖLÜM ÜÇ

EKSTRAKSİYON

3.1 Giriş

Uranyum, mineraline, ebadına, cevher lokasyonuna ve tenörüne bağlı olarak değişik kademelerden geçirilerek kazanılmaktadır. Kavurma yaparak ön zenginleştirmeden geçirmek, vanadyum-uranyum cevheri içindeki vanadyumun ekstrakte edilmesini kolaylaştıran bir yöntem olarak önem kazanmıştır. Hala bu amaç için kullanılmasına rağmen, ayrıca uranyum ekstraksiyonu süresince cevherin fiziksel karakteristiğini geliştiren bir yöntem olarak da kullanılmaktadır (Merri, R.C., 1971).

Uranyum cevherinin konvansiyonel prosesi, asit ve alkali liğine uygun ebatta cevher hazırlamak için, kırma ve öğütme ile başlar. Uranyum cevheri çözündürülür ve son basamakta atıktan ayrılır. Bu bölümde uranyumun çözeltiliye alınma kademeleri incelenecektir (Merri, R.C., 1971).

3.2 Kavurma

Uranyum cevheri için fırınlama yapılmasının iki temel nedeni vardır. İlki, çözünürlüğü arttırmak, ikincisi ise cevherin fiziksel yapısını geliştirmek. Uranyumun dışında, uranyum cevheri içindeki vanadyumun suda çözünebilir hale getirilebilmesi için tuz ile birlikte yapılan kavurma oldukça etkili bir yöntemdir.

3.2.1 Oksitleyici Kavurma

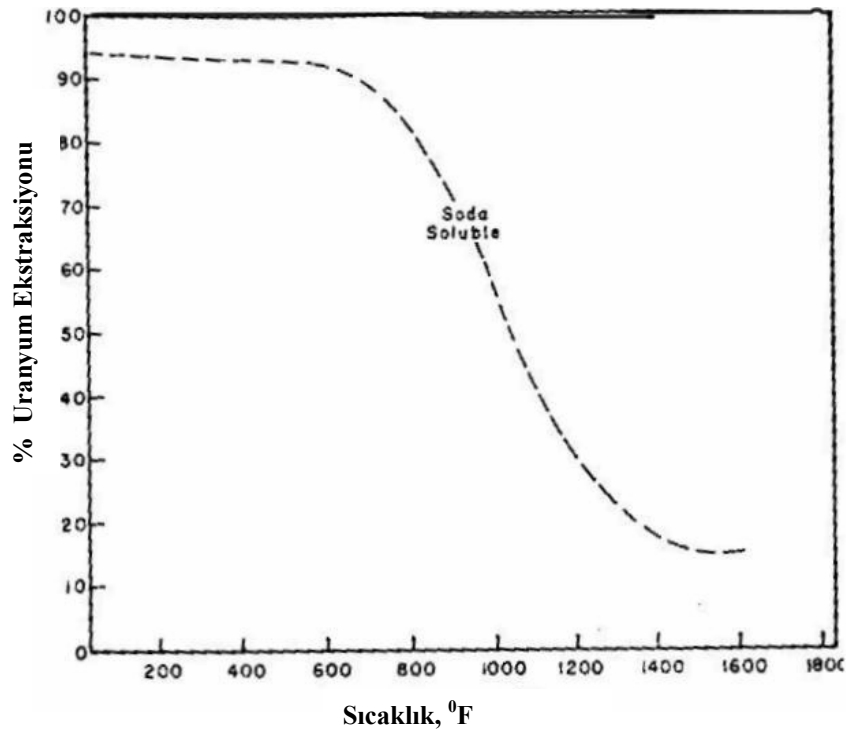
Uranyum doğada +4 değerlikli veya +6 değerlikli veya bu ikisinin kombinasyonu halinde bulunabilir. +4 değerlikli uranyumun asit ve alkali liğ teknikleri ile doğrudan çözündürülebilmesi mümkün değildir ve bazen +4 değerlikli uranyumu +6 değerlikli duruma getirebilmek için kavurma işlemi yapılır. Kavurma aynı zamanda cevherin

içindeki çözünürlüğe etki eden indirgen maddeleri cevherden uzaklaştırmak amacı ile yapılır. Bu indirgen maddeler karbon materyaller, bazı sülfürler ve demir oksitlerdir.

İndirgen maddeler ortamda mevcutsa çok dikkatli olunmalıdır. Aksi takdirde, uranyumun yükseltgenmesi gerçekleşmediği gibi cevherin kendi bünyesinde bulunan oksitli mineralide indirgemektedir (Merrit, R.C., 1971).

3.2.2 Fiziksel Yapıyı Geliştirici Kavurma

Hidratlanmış kil içeren cevherler, filtreleme, çökeltme ve liç kademelerinde oldukça güçlük çıkarmaktadır. Bu killerin dehidratlanması ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi 300 ila 600 °C arasında kavurma yaparak mümkün olabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda, filtrasyon ve çöktürme daha da iyi sonuçlar verse de, uranyumun çözünürlüğünü düşürmektedir (Merrit, R.C., 1971).



Şekil 3.1 Kavurma sıcaklığının uranyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (Merrit, R.C., 1971).

Kil minerallerinin dehidrasyonuna ilaveten, kavurma cevherin porozlanması (reaktif tüketimini azaltır) ince tanelerin kısmi sinterlenmesi veya aglomerasyonu

işlerine yarayabilir. Ayrıca kavurma cevherin boyut küçültülmesine de katkı sağlayabilir (Merrit, R.C., 1971).

3.3 Liç

3.3.1 Asit Liçi

Uranyumu cevherden çözmek için seçilen liç tekniği, mineral cinsi, serbestleşme derecesi ve bağlı bulunduğu diğer mineral grupları gibi cevherin fiziksel karakteristiğine bağlıdır.

Asit liçi çoğunlukla sülfürik asitle yapılır. Nitrik asitin güçlü yükseltgeme özelliği olsa da sülfürik asitten çok daha pahalıdır. Günümüzde nitrik asit sarı pastanın çözülmesi için kullanılıyor. Hidroklorik asit, tuz ile kavurma uygulanan proseslerde fırın gazından tekrar kazanılması sebebiyle, liçte kullanılabilir. Aksi takdirde HCl düzenli kullanım için çok pahalı ve koroziftir.

Sülfürik asit çözeltide iyonize olur ve sülfat, bisülfat ve hidrojen oluşur. +6 değerlikli uranyum ile reaksiyon sonucu aşağıdaki tepkimeler oluşur (Merrit, R.C., 1971).



+4 değerlikli uranyum, ortamda mevcutsa çözeltiye katalizör gibi davranan demirle birlikte bir yükseltgen ilave edilir (sodyum klorat veya mangan dioksit) (Ullman's Encyclopedia, 1996).



Yüksek pH'larda bisülfat en önemli anyonik iyonudur. Çok aşırı bisülfat iyonunun bulunması uranyum ekstraksiyonunu olumsuz yönde etkiler. Çünkü uranilbisülfat ekstrakte edilemez. Yüksek sülfat iyonu üreten pH'larda ise, amin sülfat, iyonlarını yeteri kadar oluşturamaz. Sonuç olarak, bu koşullar altında istenilen sistemi oluşturmak için kullanılacak pH oldukça sınırlıdır (Ritcey, G.M., 1984).

3.3.1.1 Proses Değişkenleri

3.3.1.1.1 Cevherin Boyutu. Liçten önce boyut küçültme işlemi yapılabilir. İlk olarak 1m çaplı cevher konik veya çeneli kırıcıdan geçirilerek 200 mm civarına gelir. İkinci aşamada ise sekonder bir kırıcı yardımıyla 65 mm civarına düşürülür. Son kademedede cevher -10 mm'ye düşürülerek işlem tamamlanır. Eğer liç işlemi için sülfirik asit kullanılacaksa bu ebat çoğu cevher için yeterlidir. Bazı liç için ise -0,5 mm'ye kadar öğütme şarttır (Ullman's Encyclopedia, 1996).

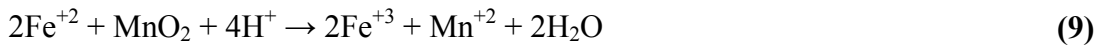
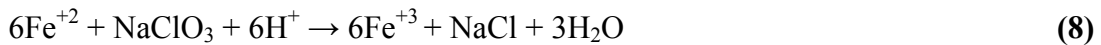
Aşırı öğütme ilerki kademeler için sorun çıkarabilir. Sıradan asit liçi işleminde besleme malı suda veya nötre yakın bir sıvıda öğütülür. Fakat, asit solüsyonu içinde öğütme, seramik kaplı çakmak taşlı değirmenlerle yapıldığı rapor edilmiştir (Merrit, R.C., 1971).

3.3.1.1.2 Asit Konsantrasyonu. Liç işleminde esas olan serbest asit miktarının, gang minerallerini çözmeden direk uranyum minerallerini çözecek kadar olmasıdır. Bunu başarmak için ilk olarak yeterli bir miktar asit, karbonat gang minerallerini nötralize etmek için eklenir. Bunun nedeni gang minerallerinin, uranyum minerallerinden daha önce asit ile tepkime vermesidir. Yüksek kireçli cevherlerde tonda 180 kg'a varan asit sarfiyatı olur. Amerikada, uranyum ekstraksiyonu için hazırlanan cevherlerdeki asit tüketimi 20 ila 60 kg/ton arasındadır. Vanadyum da kazanılıyorsa asit sarfiyatı 150 kg/ton'a kadar çıkar. Uranyum çözündükten sonra bir miktar asit çökmeyi engellemek için kalmalıdır (Merrit, R.C., 1971).

3.3.1.1.3 Oksidasyon. İstenen yükseltgenme koşullarının liç sırasında devam etmesi önemli bir konudur. Hava ile yükseltgenme olabilir ama atmosferik basınçta

oksijenin çözelti içerisindeki çözünürlüğü yetersiz olduğu için tercih edilmez. Pachuca(Oksijenle karıştırma yapan bir çeşit tank) tankında yüksek sıcaklıklarda oksijen ile yapılan karıştırmanın, demiri ferrik duruma getirdiği gözlemlenmiştir. Diğer bir alternatif klordür. Klor tehlikeli ve koroziftir. Isıtılmış bulamaçta sodyum nitrat elverişlidir. Potasyum permanganat güçlü bir oksidan olmasına rağmen birim maliyeti açısından kullanılmaya elverişli değildir.

Sonuç olarak, Sodyum klorat (NaClO_3) veya mangan dioksit (MnO_2) oksidan olarak kullanılır. Kimyasal oksidan olan NaClO_3 ve MnO_2 indirgenmiş demiri yükseltir. Yükseltgenmiş demirde +4 değerlikli uranyumu yükseltir (Eligwe, C.A., Torma, A.E., Devries F.W., 1982). Aşağıdaki reaksiyonlar oksidanların çalışma prensibini göstermektedir.



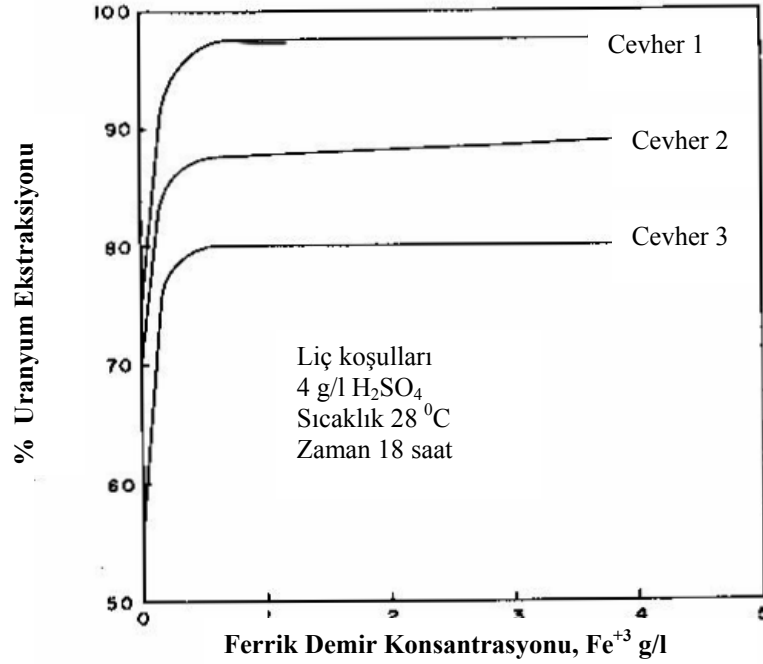
Demiri yükseltmek için kullanılan bir diğer yöntem ise bakteri liçidir. Bunun için iki bakteri türü vardır. Ferrobasilyus ferooksidan ve tiyobasilyus ferooksidan bakterileri ile volkanik kayalar gibi inört taşıyıcı materyaller içeren bulamaç karıştırılarak 15 ila 40 °C'de ve pH 0,8-3 arasında optimum koşullar sağlanarak liç işlemi gerçekleştirilir. Biyolojik oksidasyon uranyumun yığın liçinde aktif rol oynar.

Bunun yanında, bakteri liçi için direk bir mekanizmada rapor edilmiştir. Buna göre tepkime aşağıdaki gibidir (Lee, J. Ve diğerleri, 2004).



Serbest ferrik iyonu ile uranyum ekstraksiyonu arasındaki ilişki Şekil 3.2'de verilmiştir. Buna göre, minimum ferrik iyonu gereksinimi litre başına 0,5 gramdır. Cevherin içinde bulunan demir veya öğütme sırasında eklenen metalik demir sayesinde cevhere dışarıdan demir eklemeye hemen hemen gerek yoktur. Fosfat,

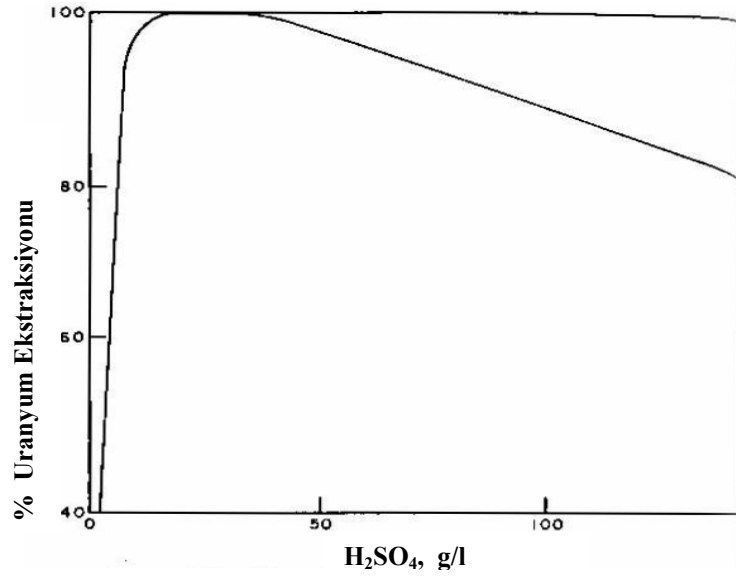
arsenat veya florit iyonları serbest Fe^{+3} 'ü indirgeyici etki yaparak demir kompleksleri oluşturabilirler. Oksidan, metalik demir ve sülfürlerle olan başlangıç reaksiyonları tamamlanana kadar liç pülpüne eklenmez.



Şekil 3.2 Fe^{+3} konsantrasyonunun uranyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisi (Meritt, R.C., 1971).

H_2S ve H gibi indirgeyici gazların oluşumu veya metalik demirle ferrik demiri arasındaki reaksiyonlar oksidan tüketimini gereksiz ölçüde arttırabilir. Afrikada ortalama MnO_2 tüketimi 5 kg/ton olup cevherde pirolusit mevcuttur. Amerika ve Avusturalyada MnO_2 oksidanını tercih eden firmalar bulunmaktadır.

Bu şirketler ton başına 1,5 kg ila 3 kg arasında MnO_2 tüketirler. NaClO_3 ise Kanadada ve Amerikadaki firmalar tarafından 1,5 kg/ton cevhere kadar kullanılıyor. Genel olarak bakılırsa, H_2SO_4 miktarının maksimum ekstraksiyon verimi için olması gereken miktarı 20 ila 35 g/l'dir. Aksi takdirde uranyum kazanımı düşer. H_2SO_4 ile uranyum kazanımı arasındaki ilişki Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 H₂SO₄ konsantrasyonunun uranyum kazanımına etkisi (Merrit, R.C., 1971)

3.3.1.1.4 Liç Sıcaklığı ve Zamanı. Zaman ve sıcaklık uranyumun asit liçindeki önemli değişkenlerden iki tanesidir. Sıcaklık artışı reaksiyon zamanını düşürür ve böylece kapasite ve kazanılması istenen refrakter minerallerin ekstraksiyonu artar. Amerikadaki bir çok tesis yüksek asit konsantrasyonunda 80 °C’de vanadyumuda çözeltiye alabilmek için liç işlemi yaparlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışmanın dezavantajları artan asit sarfiyatı, uranyumun yanında diğer minerallerin çözünmesi, artan sülfür, fosfat, molibden ve bazı silikat mineralleridir (Merrit, R.C., 1971).

Liç süresi; asit konsantrasyonu, mineral tipi, karıştırma miktarı gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak ekonomik olan, sıcaklığı minimum alıp zamanı daha geniş tutmaktır (Merrit, R.C., 1971).

Amerikadaki uygulamalara göre liç süresi 80 °C sıcaklıkta 4-24 saat arası değişir. Kanada ve Güney Afrikada en uzun liç süresi 48 saate kadar olup pek genel bir uygulama değildir (Merrit, R.C., 1971).

3.3.1.1.5 Pülp Yoğunluğu. Amerikadaki uygulamalarda kullanılan pülp yoğunlukları %50-60 katı oranı arasında değişir. Yüksek kil barındıran cevherlerde %40'a inen katı oranlarına ihtiyaç duyulabilir.

3.3.2 Karbonat Liçi

Demir, aliminyum, titanyum gibi elementlerin bileşikleri karbonat çözeltisinde hemen hemen hiç çözünmez ve uranyumdan liç sırasında ayrılır. Liç çözeltisinde çok küçük miktarlarda molibden, silikat, fosfat, alimünat ve bazı kompleks metal karbonatlar kalır.

Karbonat liçi, karbonat minerallerinin yüksek oranda bulunduğu cevherler için belirgin olarak daha avantajlıdır. Böyle cevherler için karbonat ve uranyum minerallerinin yakın ilişkisi sebebiyle iyi bir liç oranı yakalamak için ince öğütme istenir. Oksitlenmiş uranyum mineralleri karbonat çözeltisi içerisinde kolayca çözünebilir ama +4 değerlikli uranyum içeren mineraller genellikle yüksek sıcaklıklarda, yükseltgenerek muamele edilir. +4 değerlikli uranyum genelde basınç liçi ile istenilen oksidasyon seviyesine ulaştırılır.

Selektif olmasının yanında karbonat liçinin birkaç avantajı daha vardır. Göreceli olarak kabul edilebilir uranyum ürünü çökeltiler. Karbonat liçinin tercihi, asit liçinin aksine kapalı devre olur. Bu ekonomik kazanım ve reaktiflerin tekrar kazanımı için gereklidir. Uranyum cevheri, litre başına 10-20 gram sodyum bikarbonat ve 40-50 gram sodyum karbonat içeren, içerden hava verilen pülp içinde kazanılır. Çözünme işleminden sonra artık ile uranyum yüklü çözelti ayrılır ve uranyum bikarbonatı nötralize eden kostik soda (NaOH) tarafından çökeltilir. Sodyum üranat ürünü filtrelenip, yıkanır ve geriye kalan kostik sodyum karbonat çözeltisi, karbonat-bikarbonat konsantrasyonu tekrardan ayarlanıp CO₂ ile rejenere edilir. Alkali devresindeki karbonat tüketimi sülfür ve sülfat içerikli cevherlerle artar ve bazen kimyasal sarfiyatı kabul edilemez ölçülerde olur. Ayrıca, bikarbonat tüketimi, uranyum çözünürken gerçekleşir ama sülfür ve karbonat arasındaki

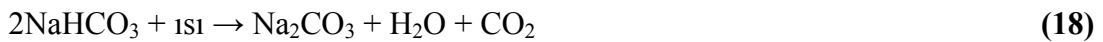
reaksiyonlar sayesinde tekrar üretilir. Amerikadaki uranyum şirketlerinin üçte biri karbonat liçi tercih ediyor (Merri, R.C., 1971).

3.3.2.1 Karbonat Liçinin Prensipleri ve Kimyası

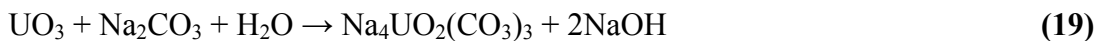
3.3.2.1.1 Proses Kimyası. Karbonat-bikarbonat çözeltisi içindeki toplam tepkime aşağıdaki gibidir.



Sodyum karbonat, sülfatlar ve sülfürler tarafından tüketilirler. Yüksek sıcaklık ve basınçta silika ve alümina gibi asidik içerikli bileşiklerle tepkime verirler. Bu tepkimeler sonucunda, sodyum, sülfat, bikarbonat, silikat ve alimünat bileşikleri oluşur. Sodyum bikarbonat, yüksek sıcaklıklarda sodyum karbonat ve CO_2 'ye bozunur. Tepkimeler aşağıdaki gibidir.

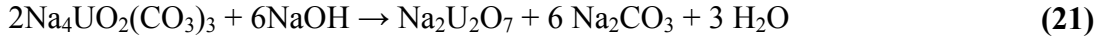


Çözeltiye bikarbonat katılmasının sebebi uranyumun tekrardan çökmemesini sağlamaktır. Bikarbonatsız tepkime aşağıdaki gibidir.



Çökeltme basamağında bikarbonat fazlası ilk kostik soda ile nötrale edilir ve daha sonra yeterli kostik eklenerek çökeltme sağlanır. Buna göre;





3.3.2.1.2 Çözünme Mekanizması. Bir çok araştırma +4 değerlikliden +6 değerlikliye uranyum oksidasyonunun 3 temel aşaması olduğunu gösterdi. Gaz haldeki oksijen ilk olarak çözelti içinde çözünür ve UO_2 yüzeyine adsorbe olur. Bu iki reaksiyonda görece olarak hızlıdır. Bu üç reaksiyon aşağıdaki gibidir:

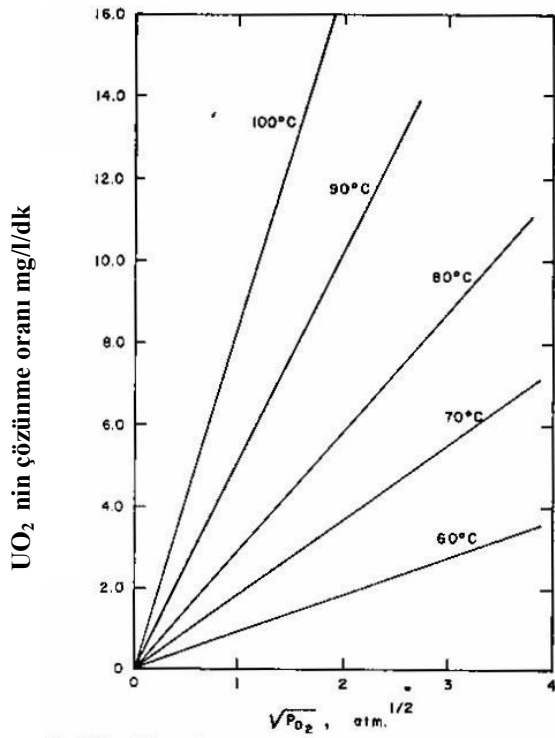


+6 değerlikli uranyumda karbonat-bikarbonat liç sisteminde, pH 7,5'in üzerinde kompleks oluşturur. Tepkimeler aşağıda verilmiştir (Leaching of uranium ores with the H_2O_2 - NaSO_4 - H_2SO_4 system, 1982).

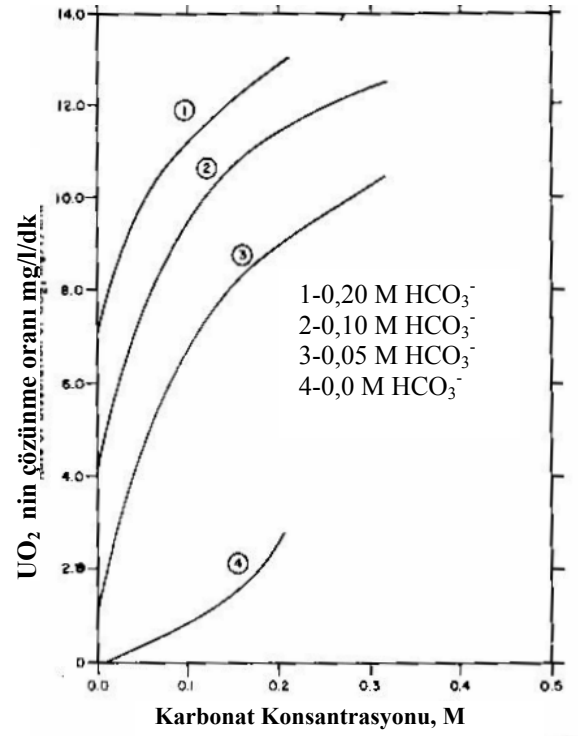


3.3.2.1.3 Sistem Değişkenleri. 0,5 M Na_2CO_3 ve 0,5 M NaHCO_3 çözeltisi içindeki uranyum dioksitin çözünme oranına basınç grafiği Şekil 3.4 te verilmiştir. Birçok çalışmada belirtildiği üzere, minimum bikarbonat iyonu konsantrasyonu, liç çözeltisinde uranyumun çökmesini engellemek için bulunmak zorundadır (Merrit, R.C., 1971).

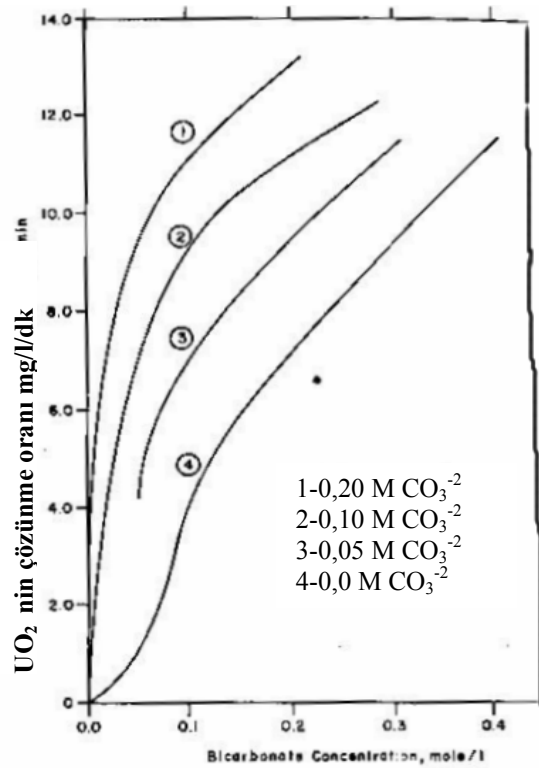
Yaklaşık 75 $^{\circ}\text{C}$ 'de litrede 80 gram NaHCO_3 içeren çözeltinin içinden hava geçirildiğinde, sodyum bikarbonatın üçte biri 1,5 saat içinde bozunmaya uğradığı görüldü. Bu etki çözeltiye gönderilen havaya %1 lik CO_2 gazı ilave edilerek dengelenebilir. Ayrıca, eklenen CO_2 gazının liç esnasında ekstraksiyona yardımcı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.5 ve 3.6'da sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat konsantrasyonlarının 7 atm basınçta, 95 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta UO_2 'nin çözünme oranı üzerindeki etkisi gösterilmiştir (Merrit, R.C., 1971).



Şekil 3.4 Oksijen basıncının UO_2 çözünürlüğüne etkisi (Merrit, R.C., 1971)



Şekil 3.5 Sabit bikarbonat konsantrasyonundaki karbonat konsantrasyonunun etkisi (Merrit, R.C., 1971)



Şekil 3.6 Sabit karbonat konsantrasyonundaki bikarbonat konsantrasyonunun etkisi (Merrit, R.C.)

Bu iki şekil göstermiştir ki, bikarbonatın karbonata oranı veya karbonatın bikarbonata oranı toplam reaktif konsantrasyonunda bir farklılık göstermemiştir. Buradan pH 9-10,5 arasında bikarbonatın karbonata oranı bağımsız olup, her iki iyonda uranyum kompleksini eşit derecede çözer. Ph 10,5 ten sonra ortamdaki hidroksil iyonları artması nedeniyle sodyum diürenat çökmeye başlar (Merrit, R.C., 1971).

2.4 Sınıflandırma ve Katı Sıvı Ayırımı

2.4.1 Genel

Liç işleminin son aşaması, uranyum yüklü çözelti ile katı artığı birbirinden ayırmaktır. Buna istisna olarak, pülp içerisinde reçine ile kazanma verilebilir. Çünkü iki fazı ayırmak gereksizdir. Yığın ve yerinde liç işlemi sıvı-katı ayırımı gerektirmez. Çünkü birçok durumda cevherin kendisi filtre görevi görür. Perklosyon liçide aynı şekilde filtrelenmez (Merrit, R.C., 1971).

Günümüz katı-sıvı ayırım teknikleri çökmeyi hızlandırmak için flokülant kullanımına dayanır. Aslında, polyakrilamid polimerler ve çam sakızı gibi katkı maddelerinin kullanımı ve gelişimi uranyum proses teknikleri bakımından çok etkili oldu. Sıvı-katı ayırımı, konvansiyonel dizayn tiknerler içinde, disk ve varil tipi vakum filtrelerinde yapılır (Merrit, R.C., 1971).

2.4.2 Flokülasyon

Uranyum kazanımının ilk yıllarında, katı-sıvı ayırımı gerçektende büyük bir problemdi. Etkili flokülantların gelişimi ve bunların katı-sıvı ayırımında kullanımı bu problemleri büyük ölçüde çözdü (Merrit, R.C., 1971).

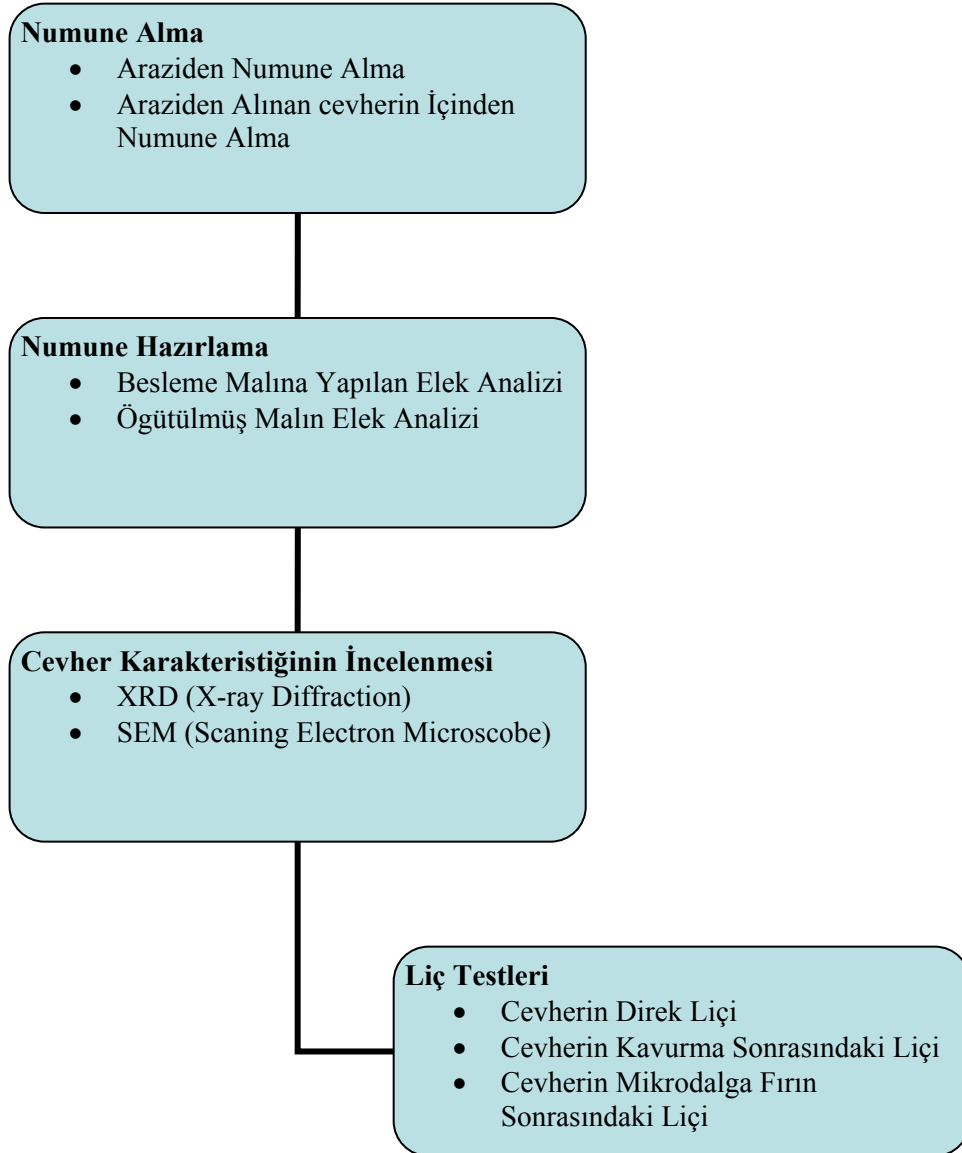
Uranyum prosesinde kullanılan flokülantlar; polyakrilamidler (Aerofloc, separan,...) çam sakızı (Jaguar, Guartee, Burtonit) ve hayvan tutkalıdır. Literatürde daha birçokları rapor edilmiştir (Merrit, R.C., 1971).

Polyakrilamidler genellikle asit ve alkali devrelerinde kullanılır. Amerika'daki tesislerde kullanılan maksimum flokülant miktarı 90 gr/ton olup genelde 20-50 gr/ton civarında kullanılır. Guar gum (reçine) alkali filtrasyonunda ön plana çıkar (Merrit, R.C., 1971).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar numune alma, numune hazırlama, cevher karakteristiğinin incelenmesi ve liç testleri olmak üzere 4 ana bölümden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar sırasında yapılan işlemler kısaca akım şeması olarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Deneysel çalışmanın akım şeması

4.1 Numune Alma

İzmir'in 120 km kuzeydoğusundaki Salihli-Gördes bölgesinde yer alan Köprübaşı uranyum zuhurları, penekonkordan kumtaşı tipine dahil edilebilen, toplam rezervi yönünden Türkiye'nin günümüze dek bulunmuş en önemli yataklarıdır (Nakoman, E., bt, s. 373).



Şekil 4.2 Salihli-Köprübaşı uranyum yataklarının bulunduğu bölge

Salihli-Köprübaşı bölgesinde jeolojik durumları ve oluşum koşulları birbirine çok benzeyen 10 yatak bulunmaktadır. Bunlar Kasar, Taşharman, Kocadüz, Çetinbaş, Topallı, Yardere, Kayran, Tomaşa, Kocaboğaz ve Tüllüce yataklarıdır.

a. Kasar yatağı : Köprübaşı bucağının yaklaşık 6 km güneybatısında yer alan bu yatakta, gnays üzerine doğrudan gelen flüvyo-karasal serideki gevşek yapılı, kumlu, gnays çakıllı ve killi çökellerde, çatlak boşluklarının ve çakılların yüzeyine sıvanmış durumda uranyum mineralleşmesi görülür. Bulunan mineraller otünit, meta-otünit ve

torbernittir. Tuvenan cevher % 0,052 U_3O_8 , % 73,90 SiO_2 , % 12,41 Al_2O_3 , % 2,71 Fe_2O_3 , % 1,10 CaO , % 0,84 MgO , % 2,65 Na_2O , % 2,65 K_2O , % 0,15 P_2O_5 eser halde sülfatlar, TiO_2 ve V içermektedir (Nakoman, E., bt).



Şekil 4.3 Kasar Köyü, Göktepe Mevkii (Uranyum bakımından en zengin bölge)

b. Taşharman Yatağı : Bu yatak Kasar sektörünün yaklaşık olarak 25 km kuzeydoğusunda bulunmaktadır. Burada temeli teşkil eden gnaysların üzerine bazen mesozoyik kristalin kalkerleri bazen ise konglomera, kumtaşı ve siltler gelmekte, daha üstte marn, killi ve kumlu kalker, çörtlü ve tüfitli kalker düzeyleri bulunmaktadır. Yataktaki uranyum yığılmasını iki tiptedir.

- Flüvyo-karasal seri içinde yer alan konglomera, kumtaşı ve siltlerde Kasar tipi cevhere benzeyen otünit yığılması : Bu tip cevherde (tuvenan) analiz sonuçları şöyledir. % 0,04 U_3O_8 , % 67,32 SiO_2 , % 14,76 Al_2O_3 , % 3,32 Fe_2O_3 , % 8,08 CaO , % 0,15 TiO_2 , % 2,63 P_2O_5 eser halde MgO (Nakoman, E., bt).
- Göl kalkerlerinin killi ve tüflü arakatıklarında dahlite bağlı mineralleşmeler: Bu tip yığılmalarda gözle görülür bir uranyum minerali yoktur. Cevher

tüvenan analiz sonuçlarına göre, % 0,041 U_3O_8 , % 45,28 SiO_2 , % 21,65 Al_2O_3 , % 0,45 Fe_2O_3 , % 7,75 CaO , % 0,95 MgO , % 0,60 Na_2O , % 8,15 K_2O , % 5,09 P_2O_5 , % 4,15 sülfür, iz halinde sülfat ve TiO_2 içermektedir.

c. Kocadüz Yatağı : Taşharman sektörünün yaklaşık 2 km güneyinde yer alır. Burada da temeli Paleozoyik metamorfikleri hasıl etmektedir. Bu temel yer yer Mesozoyik kristalize dolomitik kireçtaşları ve silislenmiş breşlerle örtülür. Fakat genellikle karasal konglomera, çakıl, kum ve siltler ile gölsel kil, marn, tüfit ve kalkerlerle kaplıdır (Nakoman, E., bt).

Bu yataktaki uranyum mineralleşmesi Taşharman sektöründeki gibi dahlite bağlıdır. Tüvenan cevherin % 0,022 U_3O_8 , % 32,43 SiO_2 , % 14,84 Al_2O_3 , % 0,40 Fe_2O_3 , % 16,15 CaO , % 8,03 MgO , % 0,90 Na_2O , % 4,20 K_2O , % 2,85 P_2O_5 , % 0,77 sülfür, eser halde TiO_2 ve sülfat içerdiği bilinmektedir (Nakoman, E., bt).

d. Yardere Yatağı : Killik yerleşme merkezinin kuzeyinde, Köprübaşı'na 15 km uzaklıkta bu küçük yataktaki stratigrafik dizilim, ana hatlarıyla Kocadüz yatağındakine benzemektedir. Uranyum, Taşharman ve Kocadüzde olduğu gibi dahlite bağlıdır. Tüvenan cevherin analiz sonuçları şöyledir : % 0,038 U_3O_8 , % 64,85 SiO_2 , % 16,57 Al_2O_3 , % 0,38 Fe_2O_3 , % 1,83 CaO , % 0,99 MgO , % 1,37 Na_2O , % 1,24 K_2O , % 1,24 P_2O_5 , % 2,74 sülfür, eser halde TiO_2 ve sülfatlar

e. Çetinbaş Yatağı : Bu yatak Bozburun köyünün doğusunda olup, Köprübaşı'na 8-10 km uzaklıktadır. Uranyum yığılması, gnaysların iki fayla sınırlanmış olan çökmüş bir zonunu dolduran konglomera, çakıl, kum, silt ve tüfler içinde yer alır. Rastlanan mineraller meta-otünit ve torbernittir (Nakoman, E., bt).

f. Topallı Yatağı : Topallı köyünün güneybatısında bulunan bu yatak Köprübaşı'na yaklaşık olarak 6 km uzaklıktadır. Neojen çökellerinin ortasında kalmış bantlı gnaysların oluşturduğu büyükçe bir kütlenin çevresinde yer alır.

Cevher mineralleşmesi Tomaşa ve Çetinbaş sektörlerinde olduğu gibi Neojenin alt düzeylerini temsil eden iyi çimentolanmış konglomera, çakıl, kum, silt ve tüfitlerde

meta-otünit halinde bulunmaktadır (Nakoman, E., bt).

g. Kayran Yatağı : Topallı'nın 1 km batısında, Köprübaşı'na yaklaşık 8 km uzaklıktadır. Bu yatakta cevher, Paleozoyik metamorfik temel üzerine doğrudan gelen gevşek yapılı kum ile gnays çakıllı konglomeralar içinde dissemine olarak dağılmış meta-otünitten ibarettir (Nakoman, E., bt).

h. Tomaşa Yatağı : Bu küçük yatak Salihli-Köprübaşı sahasının en başında yer alır. Köprübaşı'ndan yaklaşık olarak 12 km uzaklıktadır (Nakoman, E., bt).

Uranyum yığılması gnaysları örten Neojen yaşlı karasal klastik çökeller içindedir. Bu yatakta dissemine halde bir dağılım gösteren otünit mineralinin varlığı bilinmektedir (Nakoman, E., bt).

i. Kocaboğaz Yatağı : Kasar köyünün kuzeybatısında bulunan bu yatakta uranyum mineralleşmesi Kasar tipinde olup, metamorfik temel ile Neojen göl sedimentleri arasına sıkışmış karasal detritikler içindedir (Nakoman, E., bt).

Tablo 4.1 Değerlendirilebilir Köprübaşı uranyum rezervi (ANAÇ, S. bt)

Yer	Cevher Rezervi			Atık (m ³)	Sıyırma Oranı (m ³ /ton)
	Ton	%U	Uranyum İçeriği (ton)		
Kasar	1.140.000	0,036	416	1.000.000	0,9
Çetinbaş	330.000	0,027	91	660.000	2,0
Topallı	310.000	0,037	114	470.000	1,5
Taşharman	510.000	0,040	312	1.900.000	3,7
Toplam	2.290.000	0,040	933	4.030.000	1,75

j. Tüllüce Yatağı : Kocaboğaz yatağına bitişik olan bu alandaki cevher de Kasar tipinde olup, flüvyatil karasal serinin üst düzeylerinde yer alır. Mineralleşme Kasar tipindedir (Nakoman, E., bt, s. 376-378).

4.1.1 Araziden Numune Alma

Bu çalışmada kullanılan bütün numuneler Salihli-Köprübaşı'nda bulunan Kasar köyünün Göktepe mevkiinden alınmıştır. Merkeze oldukça yakın olan Kasar köyünün içinden geçilerek araziye ulaşmak mümkündür. Arazi engebeli bir yapıya sahip olmasına rağmen traktör ve iş makinaları kolaylıkla arazide hareket edebilir. Yol üzerinde MTA'nın eskiden açmış olduğu sondaj kuyuları kolaylıkla göze çarpmaktadır. Aşağıdaki resim MTA'nın uranyum rezervlerini tespit etmek için açtığı bir sondaj kuyusunu göstermektedir.



Şekil 4.4 MTA'nın G31BE4 kodlu sondaj kuyusu, Salihli Köprübaşı Mevkii

Numunelerin alındığı yer eskiden MTA tarafından işletilen pilot çaptaki tesise hammadde sağlayan yerdir. Bugün bile makinaların kepçe izleri rahat bir şekilde gözlemlenebilir. Numune alınırken dikkat edilmesi gereken husus yüzeydeki

uranyumun yağmur suları ile çözünmüş olabileceğidir. Bu nedenle toprak biraz kazıldıktan sonra üstten alta doğru, mümkün olan en homojen şekilde numune alınmaya çalışılmıştır. Şekil 4.5 numunelerin alındığı yeri göstermektedir.



Şekil 4.5 MTA'nın eski pilot tesise hammadde sağladığı yer (Salihli, Kasar köyü, Göktepe mevki)

Numune alınırken dikkat edilecek bir diğer husus ise numunenin γ -survey meter (sintrometre) adlı cihaz eşliğinde alınmasıdır. Ortamdaki radyasyonu ölçen bu cihaz araziye girdiğimiz andan itibaren büyük bir artış göstermiş ve numune alacağımız yerde ise 2000 ila 2700 c/s (saniyedeki bozunma miktarı) arasında bir değerde seyretmiştir. Arazide daha önce çalışma yapmış olan mühendisler bu rakamın yer yer 8000 ps/c ya kadar çıktığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.6 γ -survey meter (Sintrometre).

4.1.2 Araziden Alınan Numunenin İçinden Numune Alma

Numune alırken 2 önemli faktör göz önünde bulundurulmalıdır:

1. Numunenin alınış şekli / seçilişi –Numunenin kalitesi bakımından önemlidir. Numune alındığı yeri temsil etmelidir.
2. Numunenin miktarı – İstatistiksel olarak ne kadar numune alınmalıdır?

4.1.2.1 Numune Miktarının Belirlenmesi

Genel kural olarak numune miktarı istatistiksel olarak bütün tane boyutlarını içerecek büyüklükte olmalıdır. Büyük tane boyutları daha fazla numune miktarı gerektirmektedir.

Alınacak numune miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$M_i = 4/\varepsilon^2 [(1/q_i - 2)w_i + w]$$

M_i = Tane boyutu “i”yi içeren numune ağırlığı.

q_i = “i” boyutunu içeren ağırlık yüzdesi

ε = Kabul edilen hata miktarı

w_i = Tane boyutu “i”nin ortalama ağırlığı [$w_i \approx (\pi/6)\rho_i x_i^3$].

x_i = Tane boyutu, yani, çap (Boyut çap ile belirlenir. Tanelerin küre şeklinde olduğu kabul edilir).

ρ_i = yoğunluk (g/cm³).

w = Genel tane ağırlığı [$=\sum q_i w_i$ bütün boyutlar için].

“i” = Boyut yada boyut aralığı (1, 2, 3,i)

Numune miktarı M_i 'nin maksimum olduğu değerdir. Denklem (1) $q = 0,1$ (% 10) olarak kabul edilip basitleştirilirse, numune miktarı :

$$M \approx [20 * (\text{özgül ağırlık}) * (\text{en iri tane (cm)})^3 / (\text{kabul edilen hata miktarı})^2], (\text{gram})$$

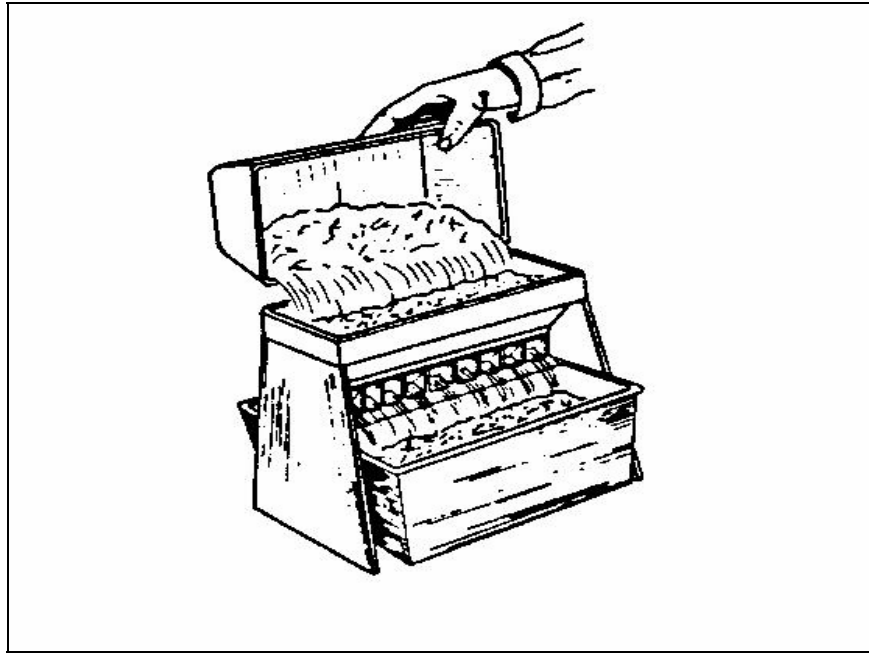
şeklini alır (Gy, P., 1982; Allen, T., 1990).

Araziden yaklaşık olarak alınan numune 80 kg civarındadır. Kasar Köyü, Göktepe mevkiinden, sintrometre (γ -survey meter) cihazının sırasıyla 2700 ps/c, 1700 ps/c, ve yine 2700 ps/c olarak okuduğu 3 ayrı yerden alınan numuneler harmanlanmıştır. Bu harmanın ağırlığı yaklaşık olarak 27 kg dır.

Liç işlemi için istenilen en büyük tane iriliği 1mm olduğundan, hata oranı % 3,5 olarak kabul edildiğinden ve cevher özgül ağırlığı 2,7 olduğundan formülde bu parametrelerin yerine konması ile 45 gr cevherin bize yeterli olacağı anlaşılmaktadır.

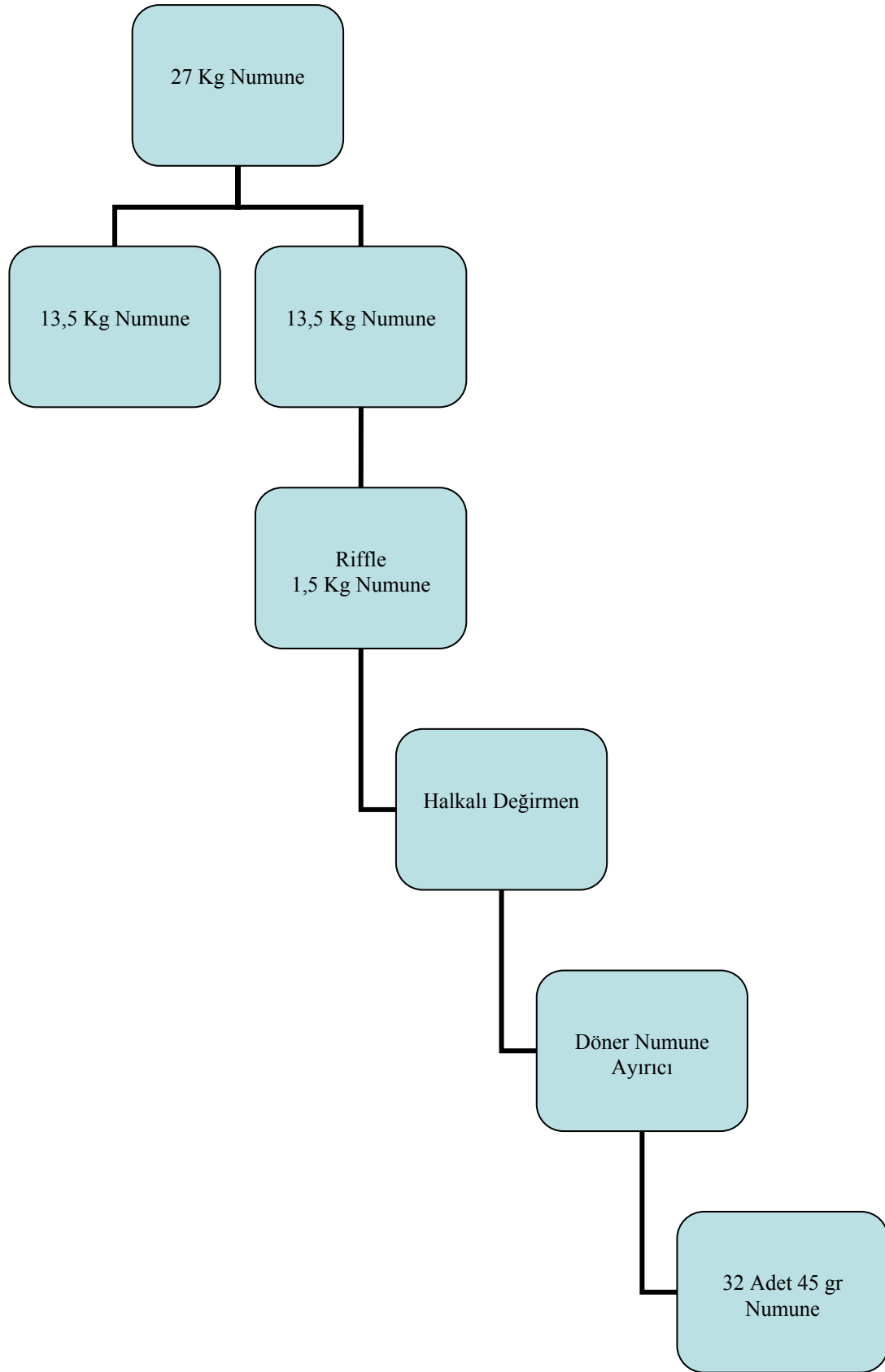
4.1.2.2 Numunenin Hazırlanması

Araziden alınmış ve harmanlanmış 27 kg'lık numune öncelikle riffle denen ayıraçla bölünmek suretiyle 1,5 kg'a kadar indirgenmiştir.



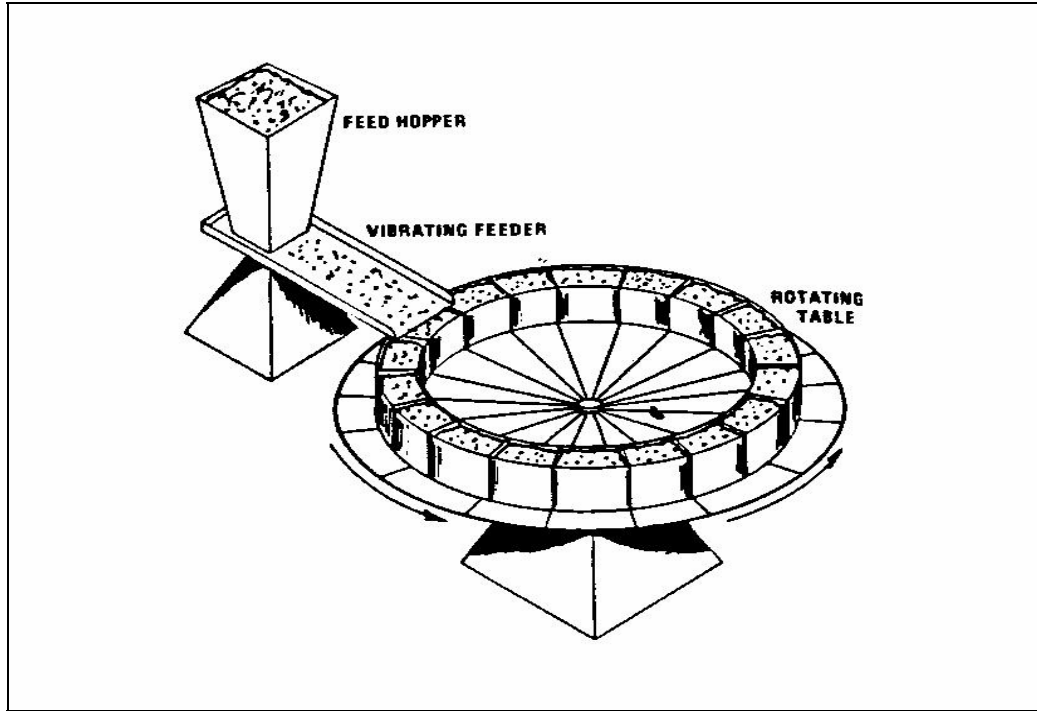
Şekil 4.7 Riffle

Şekil 4.8’de numune hazırlama akım şeması verilmiştir.



Şekil 4.8 Numune hazırlama akım şeması

1,5 kg'a indirilen malzemeye elek analizi yapılarak +1 mm tane ebadının üstü halkalı değirmende 4 saniye boyunca öğütülülerek -1 mm boyutunun altına geçirildi. Böylelikle bütün malzeme -1mm'nin altına yani liç işlemi için istenilen ebada getirildi. Daha sonra ERIEZ MAGNETİCS adlı titreşimli cihaz üzerine aktarılan numune RETSCH isimli döner numune ayırıcı ile 32 adet 45 ± 3 gr'lık numuneler halinde paketlenmiştir. Titreşimli cihaz ve döner numune ayırıcının şeması Şekil 4.9 da verilmiştir.



Şekil 4.9 Titreşimli besleyici ve döner numune ayırıcı

4.2 Elek Analizleri

Cevhere yapılan elek analizleri iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda besleme malına elek analizi yapılmıştır. Besleme malı +9,51-1 mm arasındaki elek serisinden geçirilmiştir. Daha sonra -1 mm tane boyutunun üstü, halkalı değirmen vasıtası ile öğütülüp bir önceki bölümde anlatıldığı gibi pakatlendikten sonra iki paket 45 ± 3 gr numune karıştırılarak +500-125 μ m elek serisinden geçirilip elek altı grafikleri çizilmiştir. Halkalı değirmende cevheri öğütürken dikkat edilmesi gereken husus

numunenin çok çabuk bir şekilde öğütölüp istenilen tane boyutunun yakalanamamasıdır. Bunu önlemek için öğütme süresi son derece kısa tutulmalıdır. Şekil 4.10’de halkalı değirmenin bir fotoğrafı gösterilmiştir.



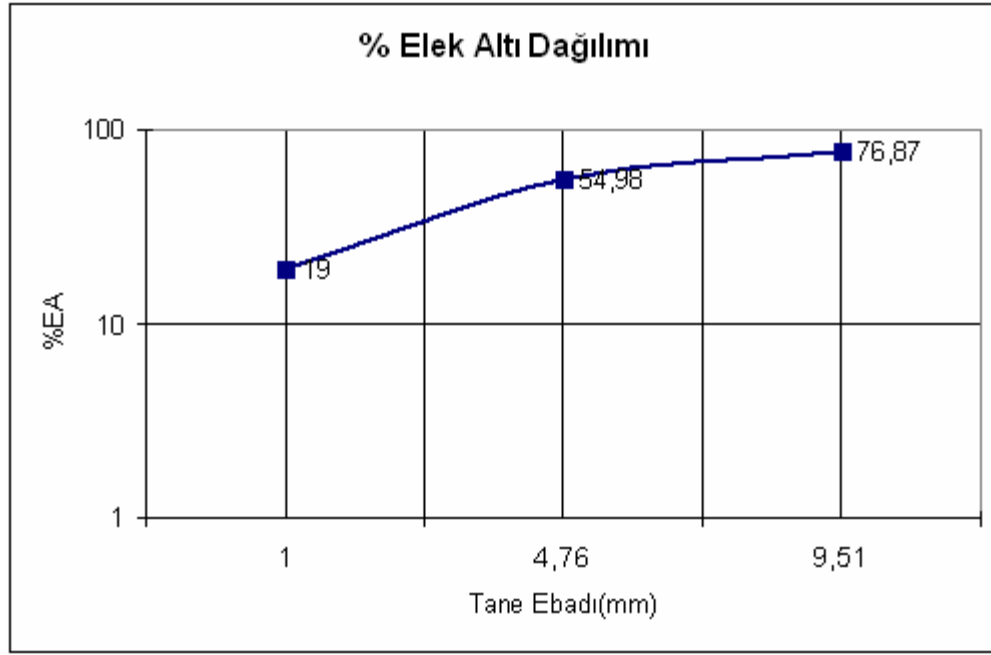
Şekil 4.10 Halkalı Değirmen

4.2.1 Besleme Malına Yapılan Elek Analizi

Yaklaşık olarak 1,5 kg olan besleme malı +9,51-1 mm elek serisinden geçirilip % ağırlıkları hesaplanmış buradan da elek altı miktarları hesaplanıp grafikleri çizilmiştir. Tablo 4.2 besleme malının elek analizi sonuçlarını göstermektedir. Tabloya göre besleme malının en fazla toplandığı yer 4,76-+1 mm arasındır. Besleme malının elek altı eğrisi Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Besleme malının elek analizi

Elek Serisi (mm)	Numune Ağırlığı (gr)	% Ağırlık	% Elek Altı
+9,51	344,00	21,89	-
-9,51+4,76	363,40	23,13	76,87
-4,76+1	565,20	35,8	54,98
-1	298,6	19,00	19,00
Toplam	1571,20	100,00	



Şekil 4.11 Besleme malının elek altı grafiği

Besleme malının elek altı grafiğine göre besleme malının % 75'ten fazlası -9,51 mm'lik elekten geçmiştir.

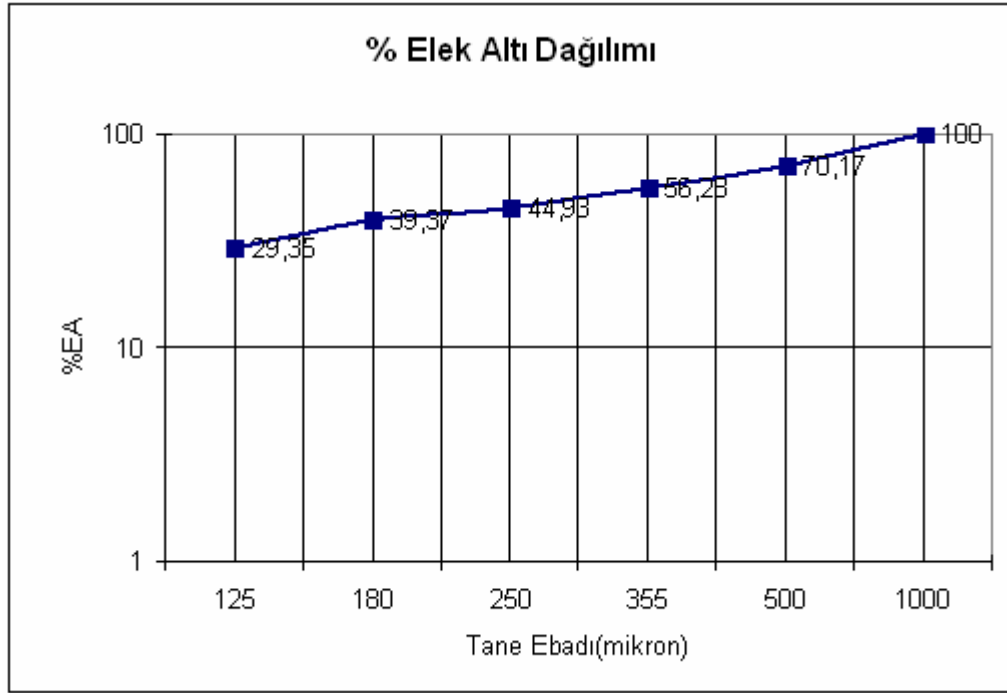
4.2.2 Öğütülmüş Malın Elek Analizi

Besleme malından gelen cevherin 1 mm ebadının üstü halkalı değirmende öğütülmüştür. Tablo 4.3 öğütülmüş malın elek analizini göstermektedir.

Tablo 4.3 Uranyum liç testlerinde kullanılmak üzere öğütülen numunenin elek analizi

Elek Serisi (mikron)	Numune Ağırlığı (gr)	% Ağırlık	% Elek Altı
-1000+500	24,7	29,83	100,00
-500+355	11,5	13,89	70,17
-355+250	9,4	11,35	56,28
-250+180	4,6	5,56	44,93
-180+125	8,3	10,02	39,37
-125	24,3	29,35	29,35
Toplam	82,80	100,00	

Toplam numune öncelikle titreşimli besleyici ve döner numune kullanılarak 32 adet yaklaşık 45 gramlık paketler halinde ayrılmıştır. Numunenin ikisi harmanlanıp, 500-125 mikron arası elek serisinden geçirilmiş ve numune ağırlıkları her bir fraksiyon için tartılmak suretiyle % ağırlıkları ve % elek altı miktarları hesaplanmıştır. Şekil 4.12 öğütülmüş numunenin elek altı eğrisini göstermektedir.



Şekil 4.12 Öğütülmüş malın elek altı grafiği

Grafikten de görüldüğü gibi öğütülmüş malın % 70'inin geçtiği elek açıklığı 500 mikrondur.

4.3 Cevher Karakteristiğinin İncelenmesi

Numune alma işlemi tamamlandıktan sonra yapılan besleme malının karakteristiğine yönelik çalışmalar büyük bir önem arz eder. Cevheri zenginleştirmek için uygulanacak yöntemin belirlenmesinde ilk olarak minerolojik yapının incelenmesi yerinde olur. XRD tekniği, ince tabakaların ve materyallerin fiziksel özellikleri, kimyasal içerikleri ve kristal yapıları hakkında bize bilgiler veren analitik bir tekniktir (WIKIPEDIA The Free Enclopedia, 2007). Cevherin minerolojik yapısı

XRD (x-ray difraksiyonu) cihazı yardımı ile belirlenmektedir. Şekil 4.13 da XRD cihazının bir resmi görülmektedir.



Şekil 4.13 XRD cihazı, DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Minerolojik yapının belirlenmesinden sonraki aşamada gerek minerallerin yapısını gerekse de cevherin içindeki elementlerin içeriklerinin ve miktarlarının tespiti için SEM (Scanning electron microscope) kullanılmalıdır. Göz önünde bulundurulması gereken husus SEM cihazının elementel olarak kesin fakat içerik olarak ortalama bir değer vereceğidir. Şekil 4.14 SEM adlı cihazın resmini göstermektedir.



Şekil 4.14 SEM (scanning electron microscope) Jeol JSM-6060
DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Cevher SEM cihazına girmeden önce nemi alınıp vakumlu bir ortamda 1 saat bekletildikten sonra analiz yapılır. Şekil 4.15 vakum cihazının bir resmini göstermektedir.

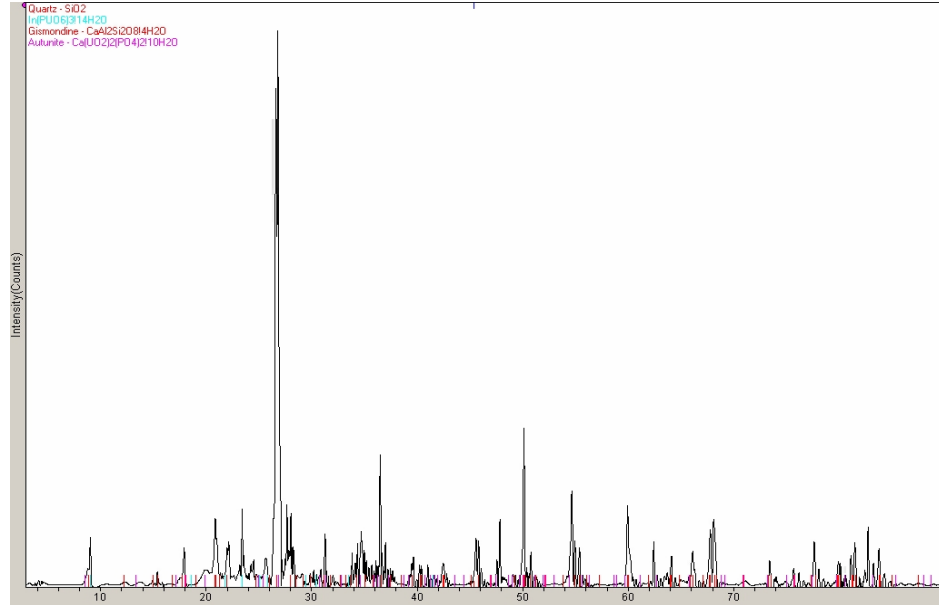


Şekil 4.15 Vakum cihazı, DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

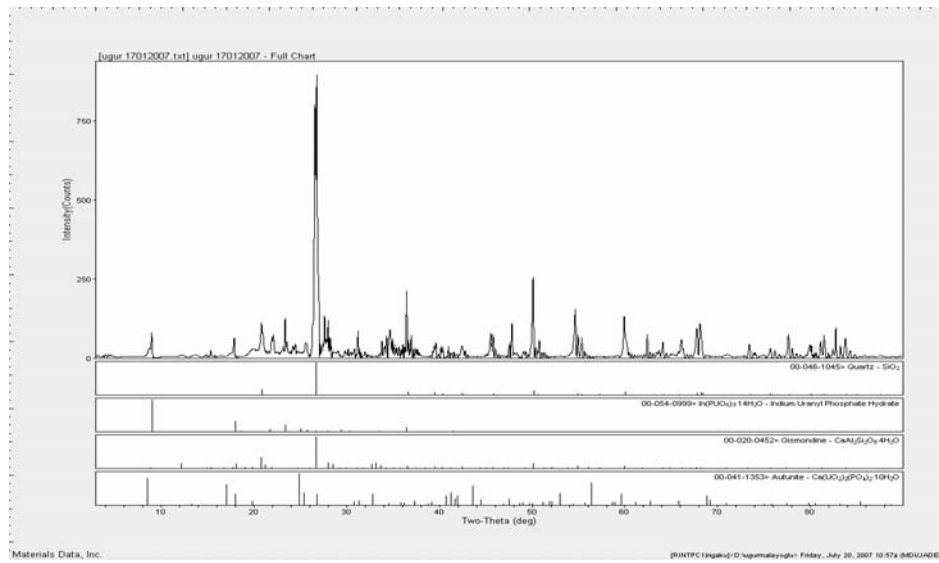
4.3.1 Cevherin XRD Sonucu

-1 mm paketlenmiş malzemelerden bir tanesi cevherin minerolojik yapısının saptanması amacıyla XRD ye gönderilmiştir. XRD den gelen verilerin grafiği şekil 4.16’da verilmiştir.

XRD grafiği incelendiğinde cevherin minerolojik yapısında dört ayrı mineral saptanmıştır. Cevherin çok büyük bir kısmı silikatlardan oluşmuştur. Şekil 4.16 ve 4.17 de görülen en büyük pik SiO_2 (Kuars) mineraline aittir. Cevherde bulunan bir diğer mineral ise $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Gismondine) adlı mineraldir. Bunun yanında Indium uranil fosfat hidrat $\text{In}(\text{PUO}_6)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve Otunit $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ minerallerine rastlanmıştır.



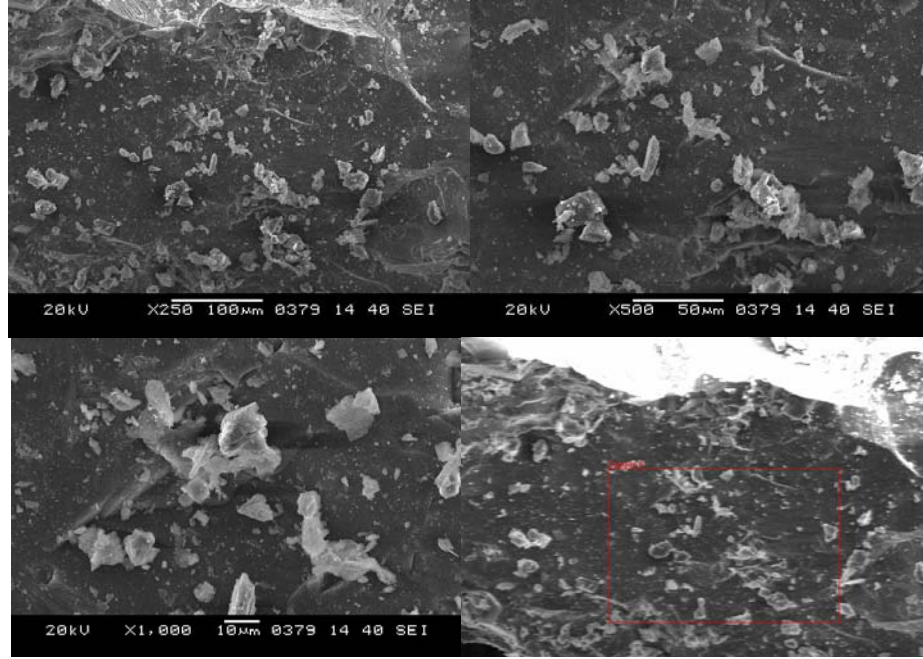
Şekil 4.16 -1 mm cevherin XRD sonucu



Şekil 4.17 -1 mm cevherin XRD sonucu

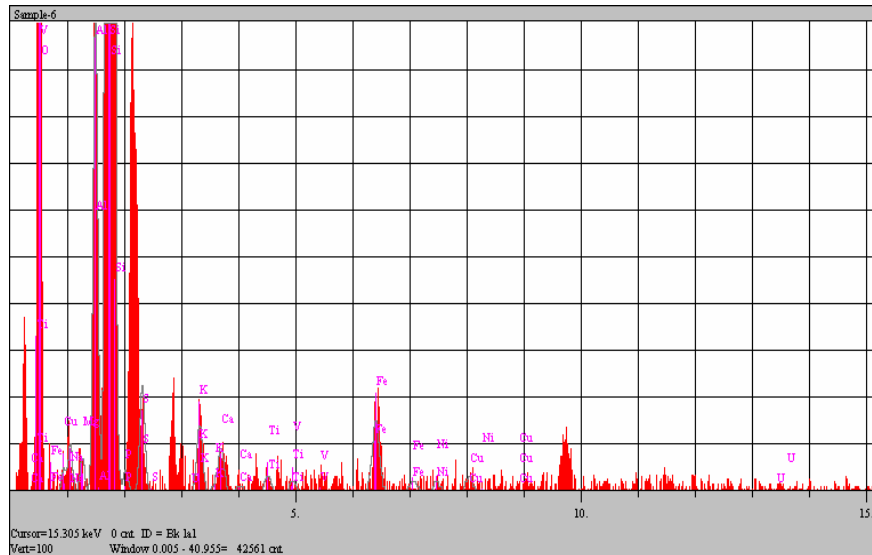
4.3.2 Cevherin SEM Analiz Sonuçları

Uranyum cevherinin SEM (scanning elektron mikroskobu) analizleri -1 mm cevhere yapılmıştır. Öncelikle -1 mm lik cevher yakından incelendi ve elementel olarak analizi yapıldı. Cevherin 4 ayrı yerinden alınan fotoğraflar Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18 -1 mm cevherin elektron mikroskobundaki görüntüleri

Bir yandan fotoğraflar çekilirken diğer yandan da elektron mikroskobu -1 mm tane boyutundaki numunenin elementel analizini yaptı. Yapılan elementel analizi sonucu oluşan pikler Şekil 4.19’da gösterilmektedir.



Şekil 4.19 -1 mm malzemenin oluşturduğu pikler

-1 mm malzemeye yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 4.4’te gösterilmiştir.

Tablo 4.4 SEM'in -1 mm malzeme için elementel analiz sonuçları

Element	% Miktar
Mg	0,212
Ca	0,560
Si	89,707
Al	2,637
K	0,865
Na	0,394
Cu	0,676
Fe	2,134
Ni	0,349
P	0,356
V	0,203
Ti	0,252
S	1,528
U	0,127
Toplam	100

Tablo 4.4 den de görüldüğü gibi -1 mm numunede silis ön plandadır. % 89 silisi %2'lik demir miktarı izler. -1 mm numuneye yapılan SEM analizi sonucunda % 0,127 Uranyuma rastlanmıştır.

4.4 Liç Testleri

Genel olarak -1 mm altındaki numunelere uygulanan liç testleri direkt liç, cevherin fırınlanmasından sonra gerçekleştirilen liç ve mikrodalgada kavrulduktan sonra gerçekleştirilen liç olmak üzere 3 farklı liç işlemi yapılmıştır. Bu işlemlerin sonunda elde edilen konsantre çözeltileri ICP-OES adlı cihaz yardımı ile içindeki istenen elementler tespit edilmiştir. Cevherin içindeki elementlerin miktarları ppm olarak hesaplanmıştır.

Bütün ICP ölçümleri Ege Nükleer Bilimler Enstitüsünde (Ege Üniversitesi, İzmir/Türkiye) yapılmıştır. ICP-OES cihazı Şekil 4.20 de gösterilmiştir.



Şekil 4.20 ICP-OES cihazı, Ege Üniversitesi nükleer bilimler enstitüsü

ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) elementel analiz için çok önemli bir tekniktir. Analiz edilecek numune eğer katı ise önce çözündürülür ve daha sonra su ile seyreltilerek plazma içine beslenir. Plazma içerisindeki atomlar herbiri kendine özgü bir dalga boyunda foton yayar. Bu fotonlar bir veya daha fazla optik spektrometre tarafından kaydedilir ve orjinal numune ile kalibre edilmiş olan verilerle karşılaştırılarak kuantatif analizi yapılır (ICP-OES.Net).

Liç işleminde uygulanan parametreler;

- **Cevherin ebadı** : -1mm
- **Sıcaklık** : Oda sıcaklığı
- **Asit miktarı** : 25 gr/L
- **Liç süresi** : 4 saat
- **Katı-sıvı oranı** : % 15
- **Karıştırma hızı** : Sabit

Deneylere başlamadan önce insan kaynaklı hata miktarını kontrol etmek amacı ile 0,10 gr $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 ml su içerisinde çözündürülüp nükleer bilimlere verilmiştir. Gelen analiz sonucuna göre uranyum için sapma miktarı yaklaşık % 3 civarındadır.

4.4.1 Cevherin Direkt Liçi

Daha önceden hazırlanmış olan yaklaşık 45 gr lık iki numune aynı şartlarda liç işlemine tabi tutulmuştur. Cevhere direkt olarak liç işleminin yapılmasının amacı hem ekstraksiyon verimi hakkında bir fikir elde etmek hem de aynı şartlarda iki numunenin bir birinden ne kadar saptığını bulmaktır. Sonuç olarak aradaki fark yapılan liç deneylerinin yorumlanmasında oldukça etkili bir rol oynayacaktır. Tablo 4.5 direkt liç sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 4.5 Direkt Liç Testleri (Tekrarlanabilirlik Analizleri)

	Ekstraksiyon (ppm)			
	Ca	Fe	K	U
Direkt Liç-1	1012	502	83	486
Direkt Liç-2	1021	490	38	490

500 ml'ye alınan çözelti ICP'ye gönderilmiş gelen sonuçlar ppm (gr/ton) üzerinden hesaplanarak tablo şeklinde verilmiştir. Tablo 4.5 den de görülebileceği gibi aynı şartlar altında yapılan iki direkt liçin sapma miktarları oldukça düşüktür. Buna göre uranyum için sapma miktarı 1 ton cevherde sadece 4 gr'dır.

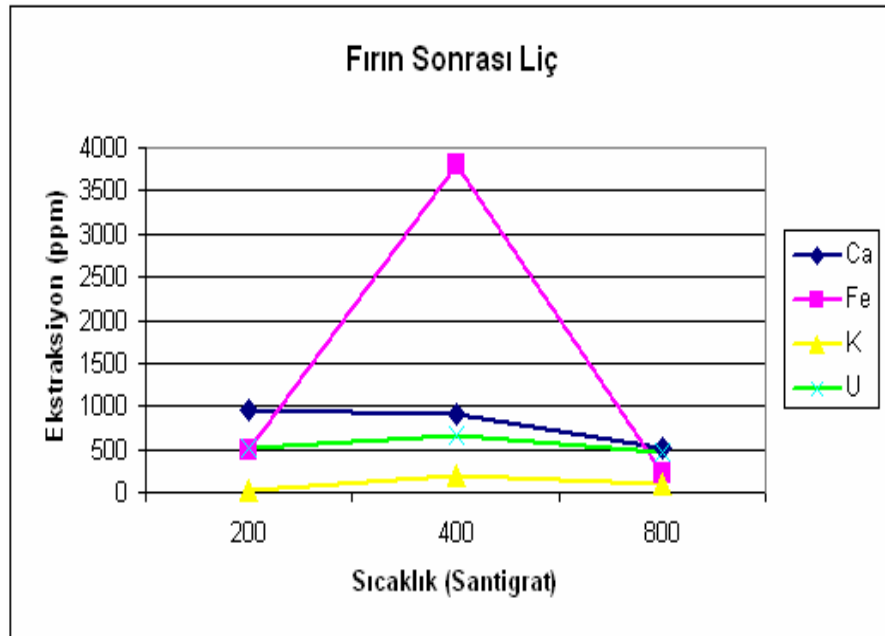
4.4.2 Cevherin Kavurma Sonrasındaki Liçi

Cevher liç işlemine tabi tutulmadan önce 45 gr lık 3 adet numune sırası ile 200, 400 ve 800 $^{\circ}\text{C}$ deki fırında 1 saat süre ile bekletildikten sonra liç işlemi gerçekleştirilmiştir.. Tablo 4.6 bu liç işlemi sonucundaki ekstraksiyon miktarını göstermektedir.

Tablo 4.6 Fırınlanan Cevherin Liç Testleri

	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon (ppm)			
		Ca	Fe	K	U
F-1	200	953	503	17	519
F-2	400	904	3796	191	658
F-3	800	527	230	107	457

Tablo 4.6 göstermiştir ki uranyum ekstraksiyonu 200 ve 400 °C sıcaklıkta yapılan kavurma işlemi sonucu artmıştır ama 800 °C sıcaklıkta ise göreceli olarak büyük bir düşme yaşanmıştır. Diğer göze çarpan nokta ise demir ekstraksiyonunun 400 °C sıcaklıkta yapılan kavurma işlemi sonrasındaki çözünürlüğünün çok yüksek miktarlarda arttığıdır. Ne var ki bu artış 800 °C de yerini önemli bir oranda düşüşe bırakmıştır. Ekstraksiyon-Sıcaklık grafiği şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21 Fırın sonrası liç ekstraksiyon-sıcaklık grafiği

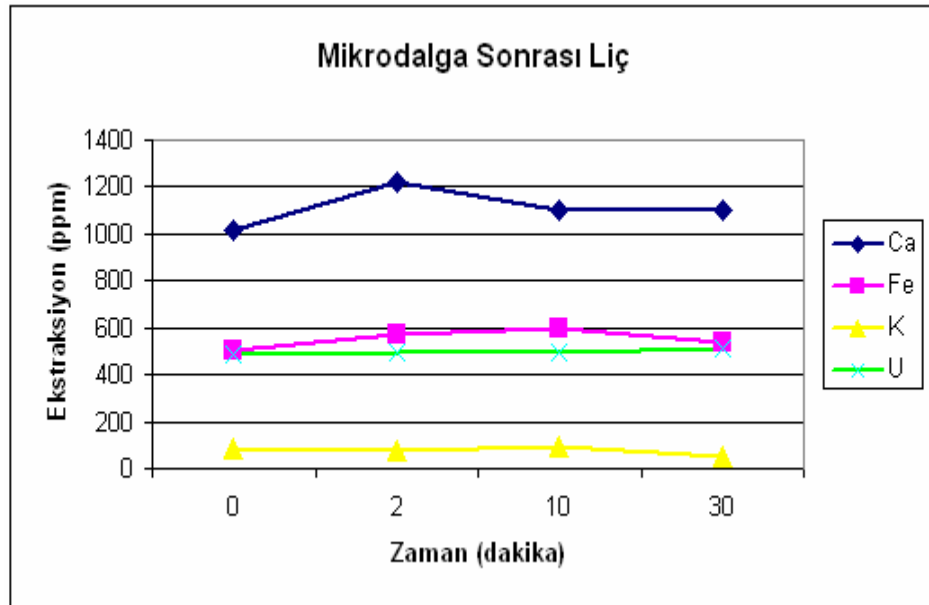
4.4.3 Cevherin Mikrodalga Sonrasındaki Liçi

45 gr lık 3 adet numune sırasıyla cam bir kabın içine koyup mikrodalga fırında 2, 10 ve 30 dakika boyunca kavrulup, belirlenen liç parametleri ile özütleme işlemi yapılmıştır. Tablo 4.7 mikrodalga kavurmasının ekstraksiyon sonuçlarını gösterir.

Tablo 4.7 Mikrodalga Sonrası Liç

	Zaman (dk)	Ekstraksiyon (ppm)			
		Ca	Fe	K	U
Direkt Liç-1	0	1012	502	83	486
M-1	2	1217	568	76	498
M-2	10	1105	594	98	498
M-3	30	1101	538	52	508

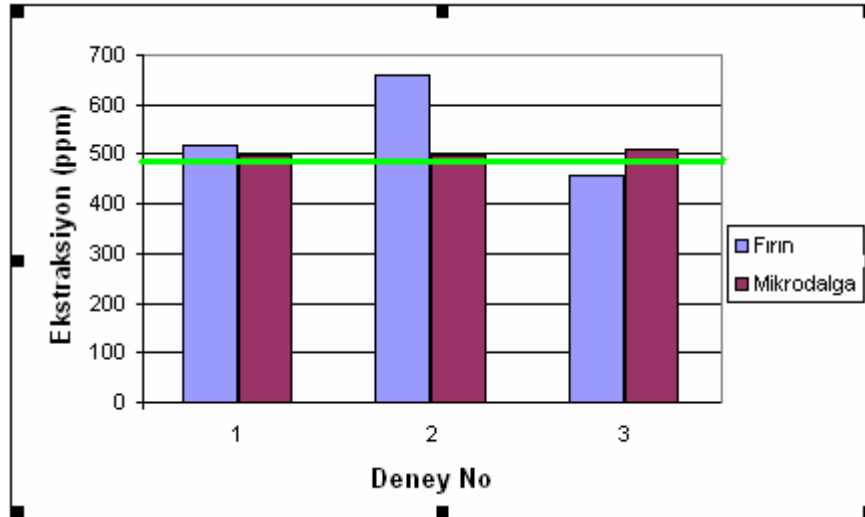
4 saat liç süresinin ardından alınan çözeltilerin ICP sonuçları hesaplanarak Tablo 4.7 oluşturulmuştur. Tablo 4.7’de anlaşılabacağı gibi mikrodalga ile yapılan kavurma işlemi sonucunda çok büyük bir artış veya azalış olmamıştır. Uranyum ekstraksiyonu direkt liçte 498 ppm iken 30 dakika mikrodalgada kavrulduktan sonra yapılan liç işleminde 508 ppm’e çıkmıştır. Ekstraksiyonun zamana karşı olan grafiği Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22 Mikrodalga sonrası sıcaklık-ekstraksiyon grafiği

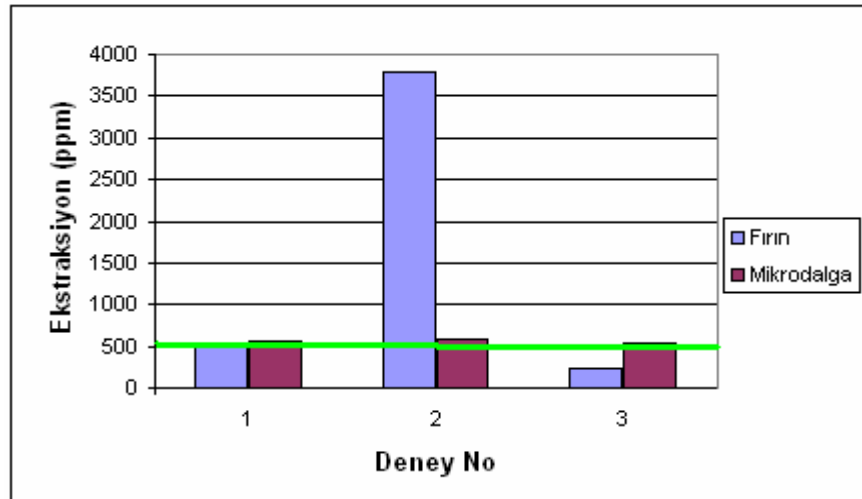
4.5 Deney Verilerinin Değerlendirilmesi

Mikrodalga ve fırında kavurma sonrası liç ekstraksiyonlarının karşılaştırılması ayrıca yapılmış ve grafiğe yansıtılmıştır. Buna göre, Şekil 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26 elementlere göre grup olarak ekstraksiyonları göstermektedir.



Şekil 4.23 U ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga karşılaştırması

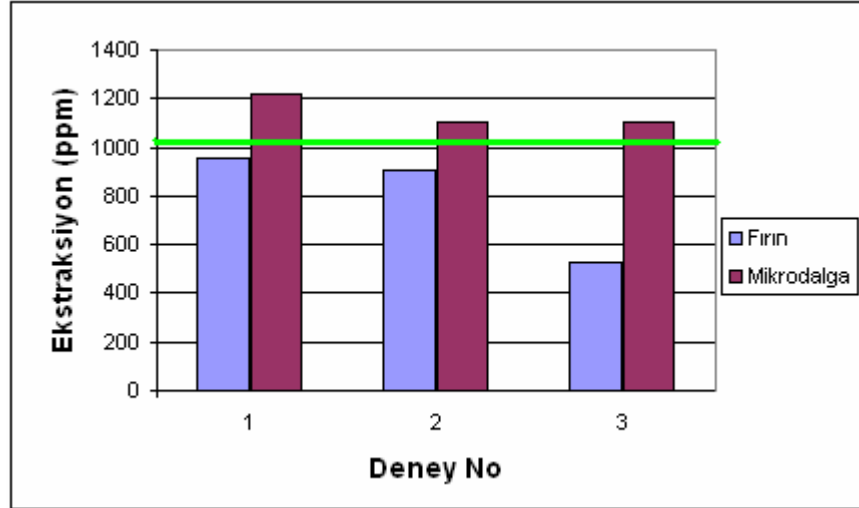
Şekil 4.23’de gösterildiği üzere Uranyum için fırın ve mikrodalga sonrası liç işlemleri karşılaştırılmıştır. Yeşil çizgi uranyumun direkt olarak liçini temsil etmektedir. Şekil 4.17 göstermiştir ki en yüksek ekstraksiyon oranı 400 °C sıcaklıkta yapılan fırın sonrası liçte yakalanmıştır.



Şekil 4.24 Fe ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga karşılaştırması

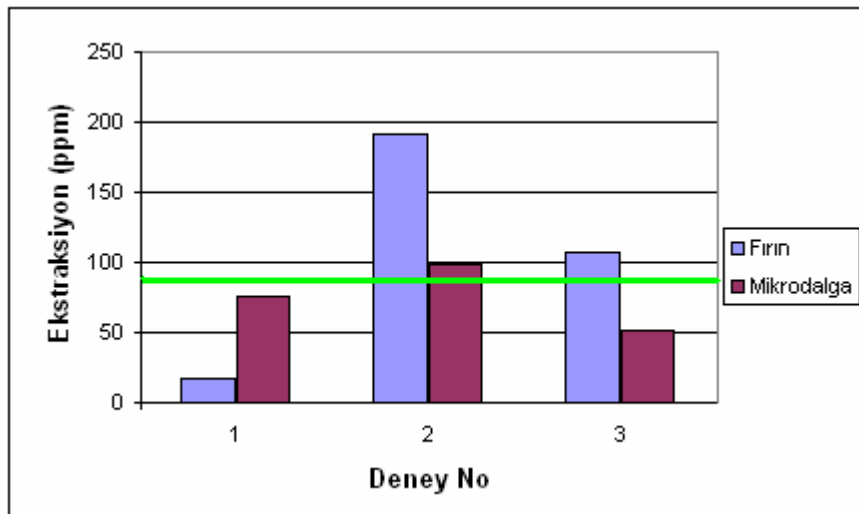
Şekil 4.24 Demir ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga sonrası liçini karşılaştırmaktadır. Mikrodalga kavurması demir ekstraksiyonunu pek etkilememekle beraber 400 °C fırında kavrulan numunenin ekstraksiyon oranı çok

yükselmiştir. Yeşil çizgi ile gösterilen kısım demirin direkt olarak liçini göstermektedir.



Şekil 4.25 Ca ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga karşılaştırması

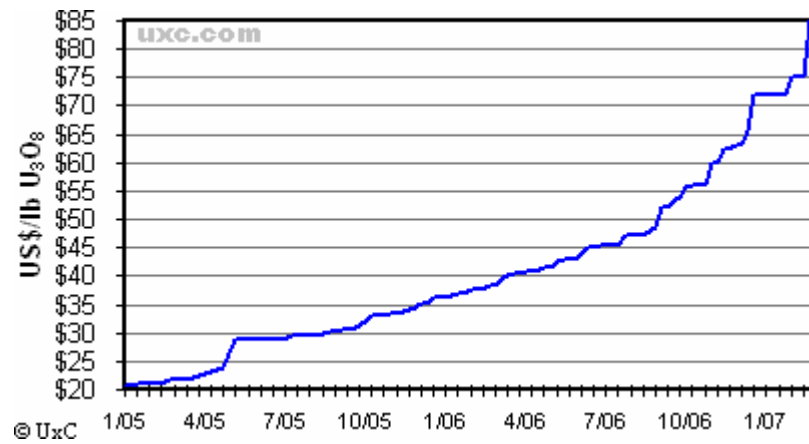
Şekil 4.25 Ca ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga karşılaştırmasını göstermektedir. Buna göre, Ca ekstraksiyonu Mikrodalgada 2 dakika yapılan kavurma işlemi sonucu en yüksek ekstraksiyonu vermiştir. Yeşil çizgi Ca ekstraksiyonunun direkt liçini temsil etmektedir. Son olarak K ekstraksiyonu fırın ve mikrodalga karşılaştırması şekil 4.20’de verilmiştir. K ekstraksiyonu 400 °C sıcaklıkta yapılan kavurma sonucu en yüksek miktara ulaşmıştır.



Şekil 4.26 K ekstraksiyonunun fırın ve mikrodalga karşılaştırması

4.6 Genel Bakış

Bilhassa son iki yıl olmak üzere metal fiyatlarındaki keskin yükselişler madenciliği oldukça karlı bir yatırım alanı yapmıştır. Madenciliğin altın çağını yaşadığı şu sıralarda uranyum fiyatları da oldukça yüksek değerlere çıkmıştır. Görünen o ki fiyatlardaki bu artış bir süre daha devam edecektir. Uranyumun son iki yıldaki fiyat artışı Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 Sarı pastanın son iki yıldaki fiyat değişimi (The Ux Consulting Company, 2002)

Şekilde lb birimi cinsinden ifade edilmiştir. Sarı pastanın 2007 Mayıs ayı fiyatı yaklaşık 190 \$/kg’dır. Oldukça yüksek olan bu fiyatlar karşısında mevcut yatakların değerlendirilmesi ve bir an önce arama faaliyetlerine başlanması büyük bir önem arz etmektedir. Bilhassa Manisa-Salihli yöresindeki uranyum yatakları son fiyatlar karşısında ekonomik bir hal almıştır. Gerek cevherin kazanımı gerekse de daha önce yapılmış olan çalışmaların ışığında Manisa’daki yatak değerlendirilip Türk ekonomisine kazandırılmalıdır.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇ VE ÖNERİLER

- Uranyum için en yüksek ekstraksiyon 400 °C fırında kavrularak elde edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıktaki demir ekstraksiyonunun oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Mikrodalga ile yapılan kavurma için uranyum ekstraksiyonu çok az bir miktar artmıştır. 2 dakika ve 10 dakika yapılan kavurma sonrası liç ekstraksiyonlarının aynı olduğu 30 dakika yapılan kavurmanın ise 2 ve 10 dakikaya göre sadece 10 ppm bir artış gösterdiği saptanmıştır.

Bütün bu çalışmaların ışığında, cevherin direkt olarak liçi en ekonomik yöntem olarak ön plana çıkmıştır. Fırın ve mikrodalga kavurmasının uranyum ekstraksiyonu üzerine bir miktar etkisi olsada bu etki ekonomik olmaktan uzaktır. Dolayısıyla liç zamanını biraz daha uzun tutup ekstraksiyon oranını yükseltmek en iyi yöntem olacaktır.

KAYNAKLAR

Allen, T., 1990, Particle Size Measurment, Chapman and Hall, Newyork.

Anaç, S., Birtek, N., Birsen, N., Kafadar, M.S,. (bt.) Exploations of uranium resources in Turkey- a short review in retrospect of the technical and economic aspects.

Australian Uranium Association. (2005). *Australia's Uranium*, 05.06.2005, <http://www.uic.com.au/ozuran.htm>

Eligwe, C.A., Torma, A.E., Devries F.W. (1982). *Leaching of uranium ores with H₂O₂-Na₂SO₄-H₂SO₄ system*. Hydrometallurgy, 9, 83-95, Elsevier.

Gy, P., 1982, Sampling of Particulate Materials, Theory and Practice, Elsevier, Newyork, 2nd ed. ASTM Standart (D2234-72).

ICP-OES.Net. (15.11.1999). Inductively coupled plasma. 11.01.2007, www.icp-oes.net/

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Tecnology, *Uranium and Uranium Compounds*, Vol 24.

Lee, J.,Kim, S.,Kim, K., Kim, I. (2004). *Microbial removal of uranium in uranium-bearing black shale*. Chemosphere, 59, 147-154. Elsevier.

Merrit, R.C. (1971). *The extractive metallurgy of uranium (1)*.USA: Colorado school of mines research Institute.

MTA. (bt.). *Radyoaktif Hammaddeler Birimi*. 11.01.2007, www.mta.gov.tr/mta/enerji/argekorrad.html

Nakoman, E. (bt). Radyoaktif Hammaddeler Jeolojisi. Maden Tetkik Arama Yayınlarından.

Ritcey, G.M. (1984). *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy (part 1)*. Netherland:Elsevier science publisher.

The Ux Consulting Company, LLC. (04/04/2002). UxU₃O₈ Prices. 15.01.2007, http://www.uxc.com/review/uxc_g_2yr-price.html

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Uranium, Uranium Alloys, and Uranium Compounds*, Vol.A27

WebElements. (01.09.1993). WebElementsTM Periodic Table. 13.01.2007, www.webelements.com

WIKIPEDIA The free Encylopedia. (February 2007). X-ray Scattering Techiques. 15.01.2007, http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_scattering_techniques#X-ray_diffraction_techniques

Zararsız, S. (2005). *Uranyum*. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu. www.taek.gov.tr/bilgi/pdf/uranyum.pdf

EKLER

Tablo 1. Eklenen asit, su ve numune ağırlıkları

ID	Net Numune Ağırlıkları (gr)	Eklenen su miktarı (gr)	Eklenen H ₂ SO ₄ (% 95) (gr)
Direkt liç-1	43,73	248	6,67
Direkt liç-2	45,4	250,5	6,5
M-1	45,55	258	6,79
M-2	44,95	255	6,71
M-3	46,62	264	6,95
F-1	45,84	253,16	6,91
F-2	45,97	253,16	6,84
F-3	43,97	242,45	6,65

500 ml'ye alınan çözeltiler nükleer bilimlere gönderilmiş ve gelen sonuçlar tablo halinde verilmiştir.

Tablo 2. Nükleer bilimler ICP-OES sonuçları

	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon (mg/l)			
		Ca	Fe	K	U
F-1	200	87,31	46,06	1,531	47,52
F-2	400	83,08	349	17,48	60,70
F-3	800	46,31	20,24	9,351	40,15
	Zaman (Dakika)	Ekstraksiyon (mg/l)			
		Ca	Fe	K	U
M-1	2	110,9	51,73	6,887	45,31
M-2	10	99,36	53,40	8,784	44,70
M-3	30	102,7	50,18	4,828	47,29
Tekrarlanabilirlik Testi					
		Ekstraksiyon (mg/l)			
		Ca	Fe	K	U
Direkt Liç-1		88,52	43,89	7,233	42,52
Direkt Liç-2		92,66	44,41	3,452	44,49

Tablo 1 ve Tablo 2 vasıtasıyla yapılan hesaplamalar Tablo 3 de gösterilmiştir.

Tablo 3. ICP sonuçlarının hesaplanmış değerleri

	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon (gr/ton)			
		Ca	Fe	K	U
F-1	200	953	503	17	519
F-2	400	904	3796	191	658
F-3	800	527	230	107	457
	Zaman (dk)	Ekstraksiyon (gr/ton)			
		Ca	Fe	K	U
M-1	2	1217	568	76	498
M-2	10	1105	594	98	498
M-3	30	1101	538	52	508
	Ekstraksiyon (gr/ton)				
	Ca	Fe	K	U	
Direkt Liç-1	1012	502	83	486	
Direkt Liç-2	1021	490	38	490	