

## MAZIDAĞ FOSFAT CEVHERLERİNDEKİ URANYUMDAN YARARLANMA OLANAKLARI«

Güven ÖN AL\*\*

Özet

Bu tebliğin konusu, Mazıdağ Bölgesi fosfat yataklarındaki uranyumun mevcudiyetini ve Batı-Kasık cevherindeki uranyumun, fosforik asit üretimi sırasında, yan ürün olarak değerlendirilmesi olanaklarını, kapsamaktadır.

Sülfürikasit ile yapılan üç deneylerinde; asit konsantrasyonu, üç süresi, pülp ısı ve pülp yoğunluğunun, uranyum çözünme verimine etkileri incelenmiş, optimum koşullarda elde edilen fosforik asit çözeltisindeki uranyum, organik çözüldürme ile ayrılarak, sarı-pasta halinde çöktürülmüştür.

Sonuç olarak, Batı-Kasık cevherindeki uranyumun, fosforik asit üretimi sırasında, %60.5 verimle, %63  $U_3O_8$  tenörlü sarı-pasta halinde elde edilebileceği, anlaşılmıştır.

### Abstract

The subject of this paper deals with the uranium present in the phosphate ores of Mazıdağ District and the possibilities of recovery of uranium, found in Batı-Kasık ore, as a by-product, during the production of phosphoric acid.

- (\*) Bu araştırmanın bir kısmı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunca desteklenmiştir.  
(\*\*) Dr. Maden Yük. Müh., İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Kürsüsü.

**Leaching tests with sulphuric acid were carried out in** order to find the affects of acid concentration, leaching time, pulp temperature and pulp density, on the uranium recovery. By solvent extraction, uranium was recovered from the phosphoric acid solutions, obtained under the most favorable leaching conditions and than precipitated as a yellow-cake.

As a conclusion, it was established that during the production of phosphoric acid. Uranium found in Batı-Kasrik ore could be recovered as a yellow-cake with  $63 \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{U}_2\text{O}_5$  and a recovery of 60.5 %

## 1 – GİRİŞ

İkinci Dünya Savaşını izleyen yıllarda gerçekleşen ve hızla artan nükleer enerji üretimi, halen büyük bir enerji bunalımı ile karşı karşıya bulunan insanlık için gelecekteki en önemli umut kaynaklarından biri olarak görülmektedir. 1972 yılında 60.000 Megavat olan nükleer enerji üretiminin, 2.000 yıllarında 500.000 Megavat'a ulaşacağı, buna bağlı olarak; 1970 yılında 22.000 ton civarında olan uranyum konsantresi üretiminin, 1980 yıllarında 100.000 ton'u aşacağı tahmin olunmaktadır (9, 10).

Artan uranyum ihtiyacı, bilinen klâsik yatakların dışında, yeni rezervlerin bulunmasını zorunlu kıldığından; özellikle, geniş alanlara yayılan fosfat ve linyit yataklarındaki düşük tenörlü uranyumdan, yan ürün olarak yararlanma olanaklarının saptanması, geniş ölçüde araştırma konusu olmaktadır. (1).

Konunun, enerji sorunu üe karşı karşıya bulunan ülkemiz açısından da önemi açıktır. Enerji eksikliğinin giderilmesi, büyük ölçüde nükleer enerji üretimine bağlı görüldüğünden, önümüzdeki yıllarda bu yola gidilmesi, Dünya koşullarının zorunlu bir sonucu olmaktadır. Bu durumda, nükleer yakıtın öz kaynaklarımızdan sağlanması olanaklarının araştırılması ayrı bir önem kazanmaktadır.

Ayrıca fosfat cevherleri içindeki uranyumun değerlendirilmesi ancak fosfatlarla birlikte düşünüldüğünde, ekonomik olduğundan, bu çalışma, fosfatların değerlendirilmesi konusunda

yıllardır süren tartışmalara yeni bir görüş açısı kazandırabilecektir.

Yukarıdaki görüşlerden hareketle, Mazıdağ Bölgesindeki çeşitli fosfat yataklarının uranyum muhtevaları saptanarak, bu yataklara ait ortalama numuneler üzerinden, yaş yöntemle fosforik asit üretimi sırasında, uranyumun yan ürün olarak kazanılması olanakları özellikle sülfürik asit liçi koşulları incelenerek, araştırılmıştır.

Tebliğde, işletme yönünden ilk çalışmaların Etibank'ça başlatıldığı, Batı-Kasrık yatağına ait numune ile yapılan deneyler ve sonuçları kısaca verilmektedir.

## 2 — MAZIDAO FOSFATLARINDA URANYUMUN BULUNUŞU

### **Taşıt Fosfat Yatağı:**

Taşıt fosfat yatağına ait çeşitli numuneler, Royal School of Mines (Londra)'da Geoscan cihazı ile incelenmiş, ancak herhangi bir uranyum minarali tesbit edilememiştir.

Farklı  $P_2O_5$  tenörlü numuneler üzerinde yapılan uranyum analizleri (2),  $UaOa/PgOs = 3$  gibi sabit bir oranın varlığını ve yantaş kalkerin uranyum taşımadığını gösterdiğinden, fosfat mineralleri ile uranyum arasında yakın bir ilişki bulunduğu ortaya çıkmakta ve uranyumun, ionik yer değiştirme ile, karbonat-fluor apatit strüktüründeki bir kısım  $Ca^{+2}$  yerine  $U^{+4}$  olarak geçtiği sanılmaktadır (4).

Taşıt yatağının çeşitli seviyelerinden alınan ve  $P_2O_5$  tenörleri %7-18 arasında değişen numunelerin, 20-60 ppm  $U_3O_8$  içerdikleri, ortalama olarak hazırlanan %12,9  $P_2O_5$ 'H numunesinin ise. 40 ppm  $U_3O_8$  içerdiği saptanmıştır.

M.T.A, Enstitüsünce belirtilen (3) fosfat rezervlerine göre, Taşıt Fosfat yatağında, 5640 ton  $U_3O_8$  görünür ve 4140 ton  $U_3O_8$  mümkün ve muhtemel olmak üzere, toplam 9780 ton  $U_3O_8$  (3) rezervi bulunabileceği hesaplanmıştır.

### **Batı-Kasrık Fosfat Yatağı**

$U_3O_8/P_2O_5 = 3$  oranının, Batı-Kasrık cevheri için de geçerli olduğu ve gang minerallerinin uranyum taşımadıkları, yapılan analizlerle saptandığından, uranyumun, Taşıt cevherinde olduğu gibi, iyonik yer değiştirme ile, fosfat minerallerinin strüktürüne girdiği söylenebilir.

Batı-Kasrık Yatağının çeşitli seviyelerinden alınan, %10-31.5  $P_2O_5$  tenörlü numuneler üzerinde yapılan uranyum analizleri, bunların 30-100 ppm arasında  $U_3O_8$  içerdiklerini göstermiş, ortalama olarak hamlanan %22.5  $P_2O_5$  tenörlü numunenin, 60 ppm  $U_3O_8$  taşıdığı saptanmıştır.

Batı-Kasrık yatağının kesin fosfat rezervi henüz bilinmemekle beraber, çeşitli kaynaklardan (5) elde edilen bilgilere dayanılarak yapılan hesaplar, bu yatakta, 4800 ton  $U_3O_8$  görünür ve 5800 ton  $U_3O_8$  mümkün ve muhtemel olmak üzere, toplam 10.600 ton civarında  $U_3O_8$  (5) rezervi bulunabileceğini göstermektedir.

### **3 — MAZIDAG FOSFATLARINDAKİ URANYUMUN YAN ÜRÜN OLARAK KAZANILMASI**

Gerek Taşıt ve Gerekse Batı-Kasrık cevherleri ile, fosforik asit ve fosfatlı gübreler üretimi için elverişli konsantreler sağlamak için, yapılan zenginleştirme deneyleri, uranyumun da fosfatla birlikte zenginleştiği ve uranyumla fosfatın zenginleşme verimlerinin eşit olduğunu göstermiştir.

Uranyumun, yaş yöntemle fosforik asit üretimi sırasında, yan ürün olarak kazanılması düşünüldüğünden, Taşıt ve Batı-Kasrık cevherlerinden elde edilen konsantreler, ayrı ayrı sülfürik asit liçine tâbi tutulmuş ve liç değişkenlerinin uranyum çözünme verimine etkileri incelenmiştir.

#### **3.1. — Batı-Kasrık Konsantresi He Yapılan Deneyler**

Esasen yüksek tenörlü olan Batı-Kasrık cevherinin zenginleştirilmesi M.T.A. Enstitüsünde gerçekleştirilmiş ve % 22-24

$P_2O_5$  tenörlü cevherden, tamburla aktarma, yıkama ve boyutlara göre sınıflandırma ile %30.6  $P_2O_5$  tenörlü fosfat konsantresi %80 civarında verimle elde edilmiştir. (1) (6) Ancak, Batı-Kasrık cevherleri farklı tabakalarda değişik özellikler gösterdiğinden, yüksek silisli ve düşük  $P_2O_5$  tenörlü cevherlerin flotasyon, yüksek kalkerli cevherlerin ise flotasyon veya kalsinasyon yöntemleri ile zenginleştirilmeleri gerekecektir.

### 3.1. 1 — Deneylere Esas Olan Batı-Kasrık Fosfat Konsantresinin özellikleri

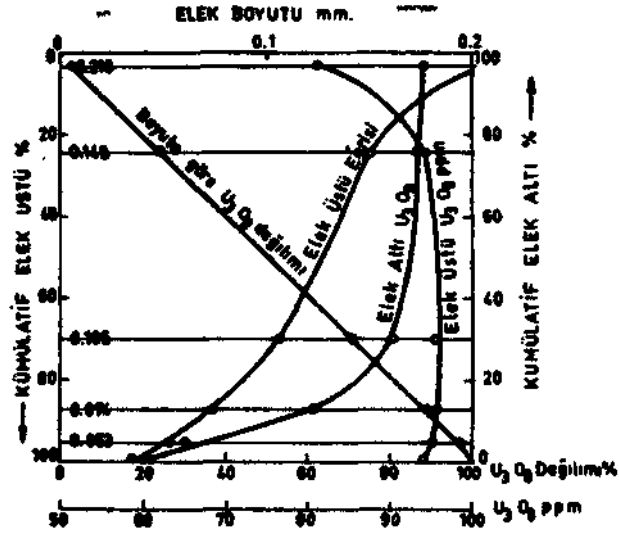
M.T.A. Enstitüsünden sağlanan Batı-Kasrık konsantresinin 94 ppm  $U_3O_8$  içerdiği saptanmış olup, komple kimyasal analizi Tablo 1'de görülmektedir.

**TABLO 1 — Batı-Kasrık Konsantresi  
Komple Analizi Sonuçları.**

Madde	Miktar %
$P_2O_5$	30.60
CaO.	<b>49.34</b>
MgO.	1.51
$SiO_2$	2.40
$R_2O_3$	1.96
$SO_3$	2.74
F.	2.30
Cl	Eser
$U_3O_8$	94 ppm
Kızdırma kaydı	8.56
Toplam.	99.41

Şekil 1'de verilen elek boyutuna göre, uranyum tenor ve dağılımı incelendiğinde,  $U_3O_8$  tenorunun, 0.105 mm'ye kadar lineer olarak, daha küçük boyutlarda ise hızla azaldığı, boyuta göre  $U_3O_8$  dağılımının lineer karakterli olduğu görülmektedir.

Batı-Kasrık konsantresinin ortalama tane boyutu 0.105 mm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1 — Fosfat konsantrisinde, elek boyutuna göre  $V_2O_5$  Tenoru ve Dağılımı.

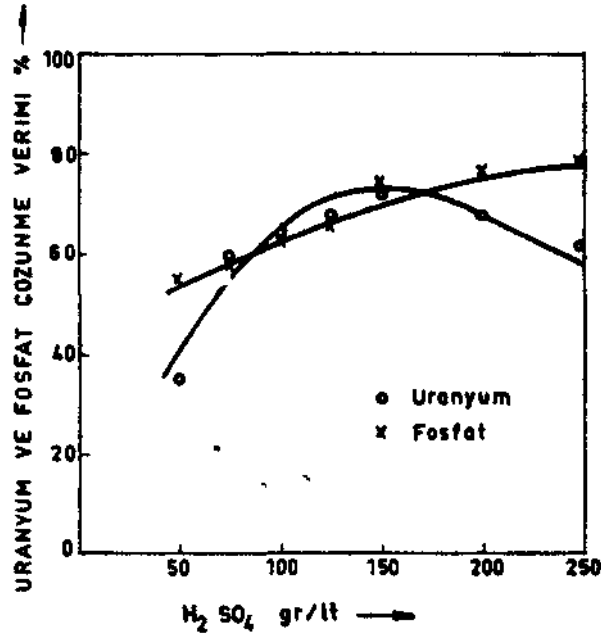
### 3.1. 2 — Liç Deneyleri

Liç deneyleri, laboratuvar tipi mekanik karıştırıcılar kullanılarak, 250 cc'lik beherler içinde yapılmış, karıştırma hızı bütün deneylerde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda, katı-sıvı ayırması filtrasyon ile gerçekleştirilmiş ve uranyum analizleri çözeltiler üzerinden yapılarak, sonuçlar değerlendirilmiştir.

#### Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Oda sıcaklığında ( $20^\circ\text{C}$ ) yapılan deneylerde, liç süresi 60 dakika, pülp yoğunluğu %10 katı olarak sabit tutulup, sülfürik asit konsantrasyonu 50-300 gr/lt arasında değiştirilmiştir.

Şekil 2'de gösterilen sonuçlar incelendiğinde, maksimum bir değerden geçen (125-150 gr/lt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uranyum çözünme veriminin, (7) sülfürik asit konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Bu durum, asit konsantrasyonunun artması sonucunda dört değerlikli uranyumun çözünürlüğünün azalması (7) ile açıklanabilir.



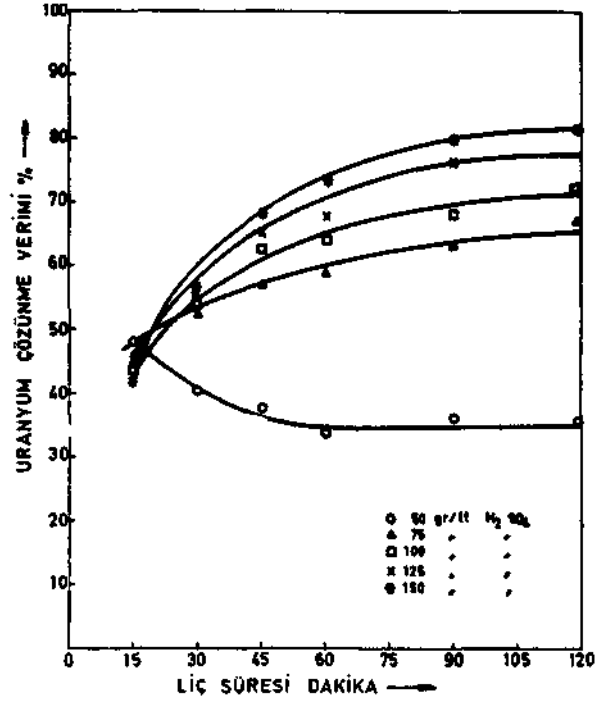
Şekil 2 — Uranyum ve fosfat çözünme verimlerinin sülfürik asit konsantrasyonu ile değişimi.

#### Liç Süresinin Etkisi

Oda sıcaklığında yapılan deneylerde pülp yoğunluğu %10 kaü olarak sabit tutulmuş, 50, 75, 100, 125, 150 gr/lit sülfürik asit konsantrasyonlarında liç süresi, 15-120 dakika arasında değiştirilmiştir.

Şekil 3'de görülen deney sonuçları incelendiğinde, 50 gr/lit sülfürik asit konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, sürenin uzaması ile, çözünen uranyumun tekrar çökelediği görülmektedir (8). Bu duruma pH yükselmesinin neden olduğu, deneyler sırasındaki pH ölçmeleri ile saptanmış ve çözünen uranyumun, pH: 1.2 nin üstüne çıktığı zaman, fosfat kompleksleri halinde çökelediği anlaşılmıştır (7).

Ortamda yeterli asidin bulunduğu deneylerde ise, uranyum çözünme veriminin 60 dakikaya kadar hızla arttığı, bundan sonra yavaşladığı görülmektedir. Ayrıca, liç süresinin da-



Şekil 3 — Uranyum çözünme veriminin çeşitli sülfürik asit konsantrasyonlarında, Uç süresi ile değişimi.

ha fazla uzatılmasının aşırı derecede kalsiyum sülfat teşekkülüne yol açtığı saptanmıştır.

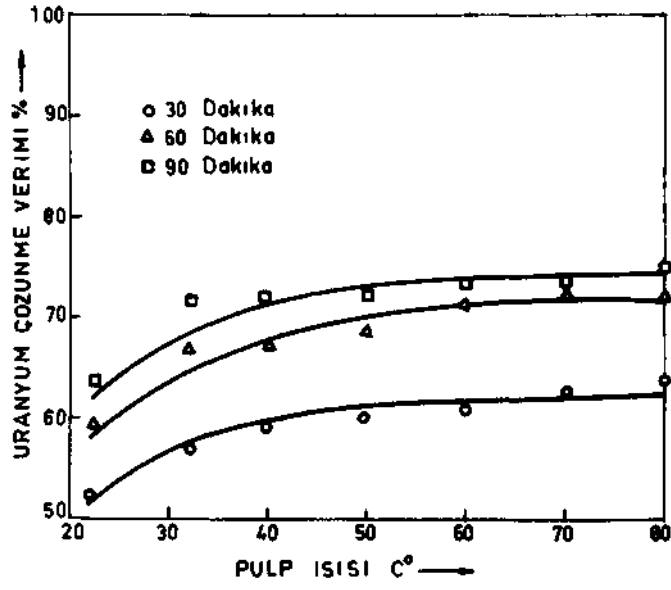
#### Pülp Isısının Etkisi

Liç süresi ile de yakın ilişkisi bulunan pülp ısı, pülp yoğunluğu %10 katı olarak sabit tutulup, 75, ve 125 gr/l asit konsantrasyonlarında, 30, 50, 90, 120 dakikalık liç sürelerinde, ısı 20-80°C arasında değiştirilerek incelenmiştir.

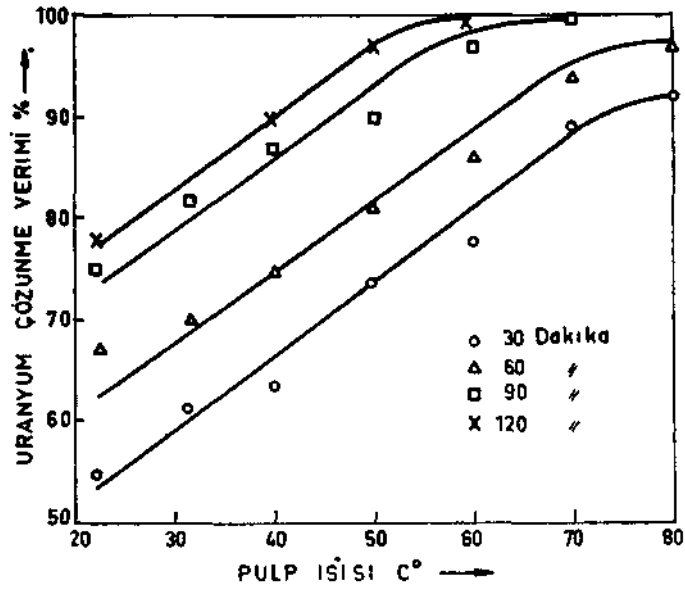
75 gr/l asit ile yapılan deneylerde (Şekü 4), sülfürik asit miktarı yetersiz olduğundan, ısı artışına rağmen, uranyum çözülme veriminin %70 civarında kaldığı görülmektedir.

100 gr/l sülfürik asit konsantrasyonunda (Şekü: 5), 60°C ısı ve 120 dakikada, 125 gr/l asitde ise (Şekil: 6), 69°C ısı fakat 90 dakikada, %95'e varan uranyum çözünme verimlerine erişilmektedir.

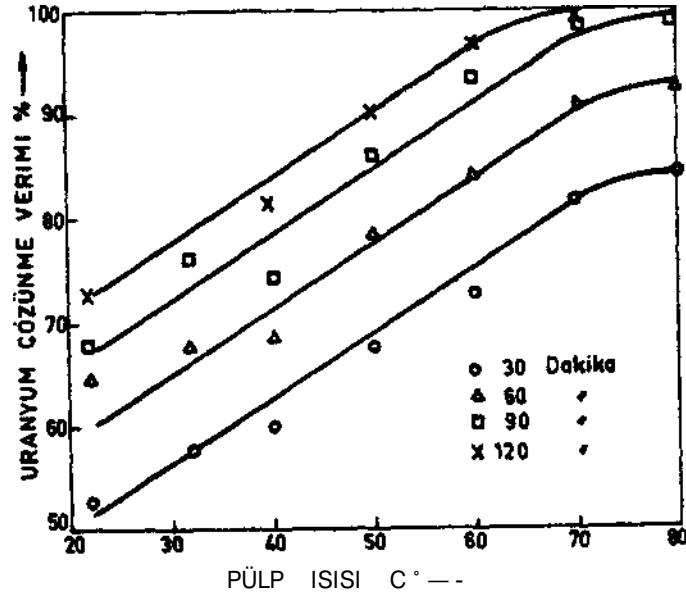




Şekil 4 — 75 gr/lit sülfürikasit konsantrasyonunda, Uranyum çözünme veriminin, lie süresine bağı olarak, PULP ısısı ile değışimi.



Şekil 5 — 100 gr/lit sülfürik asit konsantrasyonunda, Uranyum çözünme veriminin, lie süresine bağı olarak, PULP ısısı ile değışimi.



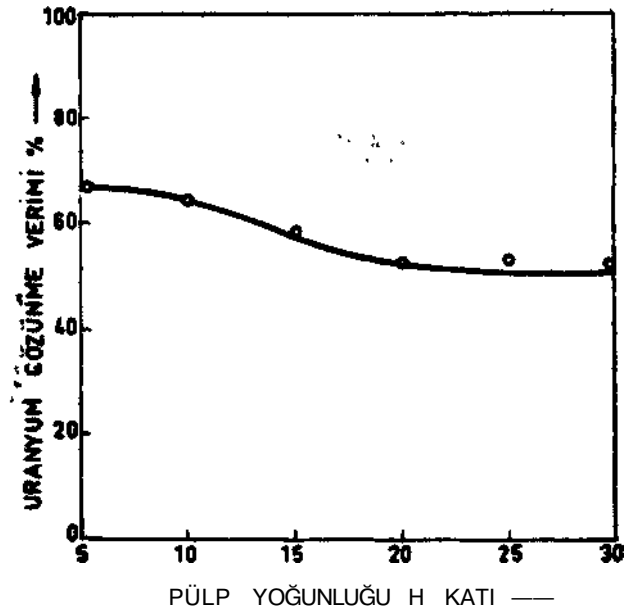
Şekil 6 — 125 grit Sülfürik asit konsantrasyonunda. Uranyum çözünme veriminin, Liç süresine bağlı olarak, Pülp ısısı ile değişimi.

Ayrıca, pülp ısısı yükselişinin, kalsiyum sülfat teşekkülü ile artan pülp yoğunluğunu etkilediği, özellikle, 50" - 60°C ısı-larda fütasyon işleminin çok kolaylaştığı görülmüştür.

#### Pülp Yoğunluğunun Etkisi

Pülp yoğunluğunun etkisini incelemek üzere oda sıcaklığında yapılan deneylerde, liç süresi 60 dakika, sülfürik asit miktarı da 800 kg/ton olarak sabit tutulup, pülp yoğunluğu %5-30 katı arasında değiştirilmiştir. Kalsiyum sülfat teşekkülü nedeni üe l%30 dan yüksek pülp yoğunluklarına çıkmak mümkün olmamıştır.

Şekil: 7'de verilen deney sonucu, pülp yoğunluğu artışının, uranyum çözünme veriminde azalışa neden olduğunu ve % 10-15 katılık bir pülp yoğunluğunun uygun olacağını, göstermektedir.



Şekil i — Uranyum çözünme veriminin Pltip yoğunluğuna bağı olarak değışimi.

### 3.1. 3 — Fosforik Asit içindeki Uranyumun Kazanılması Ticari Fosforik Asitin Elde Edilmesi

Liç deneylerinin ortaya çıkardığı uygun koşullar altında, Batı-Kasrık konsantresinin liğı yapılmış ve uranyum üretimine esas olacak ticarî fosforik asit, katı-sıvı ayırmasından sonra, buharlaştırma ile elde edilmiştir. %5 civarında uranyumun katı-sıvı ayırması sırasında kaybedildiğı anlaşılmıştır.

Deney koşulları ve sonuçları Tablo: 2 de, elde edilen fosforik asitin özellikleri Tablo: 3'de görülmektedir.

#### Organik Çözündürme (Solvent-extraction)

Fosforik asitteki uranyumu almak için, daha çok organik çözündürme yöntemi kullanılmakta olup, en selektif organik çözündürücüler de alkil pirofosfatlar olarak bilinmektedir (5,6).

**TABLO Z — Batı-Kasrik Fosfat Konsantresinin Hiçinde Kullanılan Koşullar ve Elde Edilen Sonuçlar.**

Fosfat konsantresi miktarı . . . . .	500 gr
Fosfat konsantresinin uranyum tenörü . . . . .	94 ppm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Fosfat konsantresi içinde uranyum miktarı . . . . .	47 mg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Fosfat konsantresinin tane boyutu . . . . .	0.210 mm altı
Sülfürik asit konsantrasyonu . . . . .	100 gr/lit
Pülp ısısı . . . . .	60°C
Liç süresi . . . . .	120 dakika
Pülp yoğunluğu . . . . .	%12 katı
Sülfürik asit sarfiyatı . . . . .	800 kg/ton
Nihai pH . . . . .	1.0
Lig sıvılarında uranyum miktarı . . . . .	44.7 mg
Liç (uranyum çözme) verimi . . . . .	%95.1

**TABLO 3 — Batı-Kasrik Fosfat Konsantrelerinden Elde Edilen Fosforik Asitin özellikleri.**

Fosforik asit miktarı . . . . .	400 cc
Fosforik asitin rengi . . . . .	kahverengi
Yoğunluk . . . . .	1.28
Uranyum muhtevası . . . . .	106 mg/lit U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Vanadyum " . . . . .	42 mg/lit V
P <sub>0</sub> . . . . .	522 gr/lit
S <sub>0</sub> . . . . .	60 gr/lit
Fe . . . . .	1.5 gr/lit
F . . . . .	.6 gr/lit
Si . . . . .	1.3 gr/lit
Uranyumun fosforik asite geçme verimi . . . . .	%90.2

Deneyleerde, laboratuvarıda hazırlanan oktil pirofosforik asitin (ticarî ismi OPPA dır) kerosen içindeki %2 lik çözeltisi kullanılmıştır.

OPPA-fosforik asit oram 1: 10 alınıp, 5 dakikalık çalkalama ile 4 etapta gerçekleştirilen organik çözündürme işlemi sonunda, uranyumun %98'imn organik faza alındığı ve uranyum konsantrasyonununun 250 mg/lit U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>'e eriştiği saptanmıştır.

### **Sıyırma (Stripping)**

10 M HCl kullanılarak ve OPPA - HCl oram 1: 1 alınarak, 45 dakikalık çalkalama ile uranyumun %90'ı tekrar sulu faz içine alınmıştır. Ancak çalkalama süresinin artışı üe, % 97-98 civarında uranyumun HCl fazına geçebileceği anlaşılmıştır.

Sıyırmadan sonra HCl buharlaştırılarak, uranyum muhtevası 5 gr/lt  $U_3O_8$  yükseltilmiştir.

### **Çöktürme**

5 gr/lt  $U_3O_8$  içeren HCl, amonyum karbonat ile nötralleştirilerek pH: 3-4 arasında, uranyum san-pasta halinde çöktürülmüştür. Elde edilen uranyum konsantresinin %63  $U_3O_8$  ihtiva ettiği ve çöktürme veriminin %95 civarında olduğu saptanmıştır.

## **4 — SONUÇ**

Yapılan deneylerin sonuçları açıkça göstermektedir ki, Mazıdağ fosfat konsantrelerinden uranyum üretimi, fosforik asit üretimi için izlenmesi gerekli işlemlerde küçük çaplı bazı değişikliklerle mümkün olabüecektir. Ancak uranyum üretiminin mümkün en yüksek verimle yapılabilmesi, en önemlileri; sülfürik asit konsantrasyonu, lig sırasındaki ve nihai pH değeri, pülp ısı ve pülp yoğunluğu olmak üzere, bazı etkenlere bağlı bulunmaktadır. Söz konusu etkenlere bağlı koşullar, fosforik asit üretiminde kullanılan fosfat kayacının veya fosfat konsantresinin özellikleri ile yalandan ilişkili olmaktadır.

Baü-Kasrık fosfat konsantresi üe yapılan deneyler, maksimum uranyum çözünme verimine ulaşabilmek için, sülfürik asit konsantrasyonunun 125-150 gr/lt civarında olmasını, pH nm deneyler sırasında ve sonuçta 1.2 nin üstüne çıkmaması gerektiğini, liç süresinin 2 saati, pülp ısısının da 60°C'yi geçmemesi gereğini ve pülp yoğunluğunun % 10-15 arasında olabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Uygulanan çeşitli işlemlerin sonucu olarak, Batı-Kasrık konsantresindeki uranyumun %75.6' sının san-pasta halinde

kazanılabileceği, cevherden konsantre üretimi sırasındaki verim kaybı da gözönüne alındığında, uranyum konsantresi üretimi veriminin %60.5, konsantre tenorunun de %63  $U_3O_8$  civarında olabileceği anlaşılmaktadır.

1 kg %75  $U_3O_8$  ihtiva eden sarı-pastanın, fosforik asitten kazanılması maliyeti 30.— TL civarında olmaktadır (5).

#### BİBLİYOGRAFİK TANITIM

- 1 — AYIŞKAN, ö.: "Beneficiation of Turkish Mazıdag Phosphates". Cento Symposium of the Mining and Beneficiation of Fertilizer Minerals. Istanbul, November, 19-24, 1973.
- 2 — BERKER, E.: "Türkiye Fosfat Yatakları". Madencilik Dergisi, Cilt. 6, Sayı. 4, 1972.
- 3 — ERAY, N.: "Mardin Mazıdag Fosfat Yataklarının Rezerv Hesaplan, işletme imkânları ve Kıymetlendirilmesi Hakkında Rapor". M.T.A. Arşivi, 1966.
- 4 — HEINRICH, E. Wn.: "Mineralogy and Geology of Radioactive Raw Materials". Mc. Graw-Hill Co., Newyork, 1958.
- 5 — HURST, F.J., CROWE, D.J.: "Recovery of Uranium From Wet-Process Phosphoric Acid by Extraction with Octylphenylphosphoric Acid". Ind. Eng. Chem., Process Des. Decelop. Vol. 13, No. 3, 1974.
- 6 — LONG, R.S., ELLIS, D.A., BAILES, R.H.: "Recovery of Uranium From Phosphates by Solvent-extraction". In pro. of the Int. Cong, on Peaceful Uses of At. Energy. Genava 1955, Pub. United Nations N.Y., Vol. 8.
- 7 — MERRIT, R.G.: "The Extractive Metallurgy of Uranium" United States Atomic Energy Som. 1971.
- 8 — ÖN AL, G.: "Mazıdag Fosfat Cevherlerinin Petrografik Etüdü ve Zenginleştirilmesi". 1970, İT.Ü. Maden Fakültesi yayını.
- 9 — WILLIAMS, R.M.: "Canada's Future in Uranium Supply". C.I.M. Bulletin December, 1969.
- 10 — "Minerals Yearbook" 1972, Vol. 1, Bureau of Mines.