

Toryum

AH AKAR* • Levent ÖZMERİH**

1. TARİHÇESİ :

Toryumun varlığı 1828 yılında İsveçli kimyacı Baron Jons Jakob Berzelius tarafından ortaya çıkarılmıştır, önceleri Torina veya Torya adını taşıyan bu mineral 1885 yıllarına kadar pek kullanılmamıştır. 1885 yılında Vlyana'nın Carl Auer von Weisbach, Toryum oksitini ısıtıldığı zaman akkor haline geçip parlak bir ışık verdiğini tespit etmiştir. Bundan sonra Welsbach başlığı adı altında, gaz ve kerosen lambalarında kullanılan başlıklar geliştirilmiştir.

Monazitten Toryum üretimi Karolina eyaletlerinde 1893 yıllarında başlamış, ancak 1895 yıllarında Brezilya ön plana geçmiştir. 1911'de de Hindistan litemine başlamıştır. Yine bu yıllarda Almanlar büyük Toryum Nitrat Endüstrisi kurmuşlar. I. Dünya Savaşı, kaynakların kesilmesi nedeniyle bu endüstrinin gelişmesini engellemiştir. 1920 yıllarında elektrik, aydınlatma kaynağı olarak kullanılmaya başlanınca, gaz lambaları, dolayısı ile Toryum önemini biraz kaybetmiş, ancak nadir toprak elementlerinin kullanımının süratle artması ile bunların yan ürünü olarak elde edilmesine başlamıştır.

Nükleer silahların ve santrallerin geliştirilmesinden sonra, 1946 yılında Th^{232} ve U^{235} e çevrilebildiği ve enerji kaynağı olduğu anlaşılmıştır. Bundan sonra, 1974 de Hindistan ve 1951 de Brezilya kaynaklarını millileştirmiştir. 1953-1963 arasında Güney Afrika, 1959 dan sonra da Kanada Toryum üretimini elinde tutmuştur. 1960 yıllarında da Fransa, Malaya'dan aldığı ham Uranotorianit ve Monazit'ten Toryum istihsaline geçmiştir.

2. KAYNAKLARI :

Toryum, torit ve torlanit'in esas bileşenidir. Toryum silikat olan Torit Zirkon'a benzer ve genellikle yeşil-siyah bir mineraldir. Ayrıca Orangit adını taşıyan turuncu - sarı şekli de vardır. Torit % 62 toryum ve ayrıca uranyum, demir, manganez, bakır,

magnezyum, kurşun, kalay, alüminyum, sodyum ve potasyumu silikatlardan meydana gelmiştir. Başlıca torit yatakları Yeni Zelanda, Kaliforniya ve A.B.D. nin batısındadır.

En zengin toryum minerali Torianit olup % 90 toryum oksit, uranyum ve nadir mineral ihtiva eder. Bilinen en ağır minerallerden biridir. Yoğunluğu 9.7 ye kadar çıkabilir. Madagaskar'da mevcuttur.

Mevcut en önemli toryum kaynağı Monazit'tir. Seryum'lu nadir minerallerin fosfatları ve toryum'dan oluşur. Monazit, pegmatit, granit ve gnaysların bir bileşenidir ve ticari üretim için küçük kaynaklar halindedir. Bu kaynakların alterasyonu ve suların taşınması sonucu, sahillerde ve nehir kenarlarında plaser yatakları oluşur. Bu yatakları Monazit, ilmenit, manyetit, granat ve zirkon ihtiva ederler. Plaser yataklarda monazit % 46'ya kadar çıkabilir fakat genellikle % 1 civarındadır. Monazit yataklarının ilk zenginleştirilmesi hafif bileşenlerin ayrılması ile yapılır. Bundan sonra yerçekimi, elektro manyetik ve elektrostatik ayırımlarla temiz konsantreler elde edilir, üründe % 5-8 toryum olabilir.

Monazit kumları beş büyük bölgede toplanır; Brezilya, Hindistan - Seylan, Endonezya-Malaya - Avustralya, Birleşik Devletler ve Güney Afrika. En zengin Monazit kumları Hindistan ve Seylan'dadır, (% 9.9). Brezilya kumları % 6.8, A.B.D. kumları ise % 3.4 toryum ihtiva ederler.

Toryum büyük ölçüde nadir minerallerin yan ürünü olarak elde edilmekte idi, fakat Bastnasit'in (Zengin nadir mineral ve çok az toryum ihtiva eden bir florokarbonat.) büyük yataklarının keşfi ile bu çeşit üretim azalmıştır. Ancak ileride toryum, atom enerjisinde kullanılırsa fiatlar sadece monazit madenciliği için bile tatmin edici olacaktır.

Aşağıdaki tabloda tipik Monazit kumlarının konsantr edilikten sonraki analizleri verilmiştir.

* Maden Yük. Müh. M.T.A. Enstitüsü, Teknoloji Şubesi — Ankara.

** Maden Yük. Müh. M.T.A. Enstitüsü, Teknoloji Şubesi — Ankara.

Bileşen	Brezilya	Hindistan ve Seylan	A.B.D.	Malaya ve Avustralya
ThO ₂	1.1-10.0	7.9-10.8	1.2- 7.0	3.4- 8.4
Ce ₂ O ₃	31.2-32.5	26.7-31.9	31.4-37.3	25.5 - 33.7
P ₂ O ₅	25.5-29.3	24.6-27.7	18.4-29.3	23.7-27.9
SiO ₂	0-10.1	0.9- 2.5	0.3- 6.4	0.9- 2.2
ZrO ₂	0- 5.7		0- 3.2	
TiO ₂	0- 2.6		0- 4.7	
FejOj	0- 4.2	0.8- 1.5	0- 7.8	0.4- 2.8
Al ₂ Oj	0- 0.8	0.1- 0.7	0- 2.5	0.03 - 0.8
(U, Dİ ^p ,	26.0-36.0	28.5 - 33.5	0-31.6	30;3-35.5
CaO	0- 1.1	0.1- 0.8	0-1.2	0.2- 0.9
H ₂ O	0- 0.9	0.2- 2.2	0- 0.2	0.5- 1.3
Diğerleri	OH 1.2	0- 2.7	0- 7.7	

Dünyadaki belli başlı Toryum rezervleri ise aşağıda gösterilmiştir :

ülke	metalik toryum (bin ton)	Yatak Tipleri
Hindistan	250	' P
Kanada	200	S,R
Birleşik Devletler	100	V,P
S.S.C.B. ve Doğu Avrupa	100	—
Brezilya	30	P,R
Batı Afrika	15	P,R
Avustralya	10	P,R
Malaya Cumhuriyeti	10	P,R
Güney Afrika Cumhuriyeti	10	P
Mısır	2 80	P
Türkiye	8	R

P = Plaser yatakları; V = Damarlar;

R = Volkanik ve metamorfik

S = Sedimanter kayalarda konsantrasyonlar; kayalarda konsantrasyonlar;

3. KULLANILDIĞI YERLER :

Toryum'un nükleer olmayan ve olan iki esas kullanıma sahası vardır.

3.1. Nükleer Ofnuyanlar :

Toryum metali ve bileşikleri düşük gerilim kuvveti, düşük elastiklik, yüksek yoğunluk ve korozyona dayanıksızlığı nedenleri ile yapısal mühendislikte kullanılmaz fakat alaşımları sağlam, dayanıklı ve çoğu halde yeri alınamayan malzemelerdir, özellikle toryumlu magnezyum alaşımları çok sağlam ve ısıya dayanıklıdır.

3.1.1. Gaz Başlıkları : Atom enerjisinin kullanılmasından önce toryum en çok gaz başlıklarında kullanılıyordu. 1885 de Avusturya'nın Baron Cari Auer von Welsbach nadir minerallerin ve oksitlerinin ışık saçma özelliklerini ve bu yolda gaz başlıklarında kullanılabildiklerini ortaya çıkarttı. İlk başlıklar Lantan, Zirkon oksitler ve az miktarda Seryum oksitten

yapıldı fakat çok başarılı olamadı. Saçtıkları ışığa göre fazla gaz kullanıyorlardı. Daha sonraki çalışmalar başlıkların toryum ve % 1 -2 diğer nadir mineral oksitlerinden yapılması halinde, kullandıkları gaza göre maksimum ışık verdiklerini göstermiştir. En iyi başlıklar şu yöntemlerle hazırlanır; Pamuk veya suni İpek elyafları boru veya tüp şeklinde örülür, ağırtılır, ve temizlenmesi için saf su ile yıkanır. Sıcak hava akımında kurutulduktan sonra toryum ve seryum oksite batırılırlar. Az miktarda berilyum nitrat ve magnezyum nitrat, çözeltiyi sağlamlaştırmak için kullanılır. Başlık, alüminyum ve alkali İhtiva eden toryum çözeltisinde sertleştirilip, kurutulduktan sonra şekillendirilir ve nitratların oksite dönüşmesi için ısıtılırlar.

3.1.2 Elektron Tüpleri : Toryum elektrotları saf olmayan inert gaz İhtiva eden deşarj tüpüne yerleştirilirse, metal süratle oksijen ve nitrojeni tüketir ve gaz temizlenmiş olur. Neticede tüpün potansiyel enerjisi sabit tutulmuştur. Böyle bir tüp sayesinde x- ışınları şiddeti da kontrol altına alınabilir. Toryum elektrotları ile aynı zamanda az enerji ile daha çok elektron neşri sağlanmaktadır. Bu elektrotlar, yüksek basınçlı civa ark lambalarında ve çeşitli düşük basınçlı katod lambalarında kullanılır.

Toryum kaplı Tungsten telinin saf platinden daha avantajlı çalışma özellikleri taşıdığı anlaşılmıştır. Bu tip bir tel az miktarda ve kısa dalga boyulu elektron neşri yapar, ve bu dalga boyunu emen bir cam tüp kullanılır, bu sayede ultraviyole dağılımı tesbit edilebilir.

X-İŞHM tüplerinde toryum metalinden kuvvetli monokromatik radyasyon elde edilir, bunların tungsten radyasyonundan % 25 daha fazla tesirli olduğu anlaşılmıştır. Aynı zamanda toryumdan çıkan radyasyonun daha derinlere tesir ettiği bilinmektedir. Ancak tungsten den daha düşük sıcaklıkta eridiği için bazı hallerde kullanılması problem yaratabilir.

3.1.3 Elektrik Lambaları Flamanlar! : Tungsten - Toryum alaşımları lamba flamanlarında kullanıldığı taktirde verim ve ömürleri artmaktadır. Sadece tungsten kullanılırsa kısa bir zaman sonra metal kristalleşir, buharlaşır ve ampülü karartır. % 0.8-1.2 toryum ilavesi ile bu önlenabilir. Bu alaşımlardan yapılan teller soğuk halde bile uzatılıp şekillendirilirler, ve kristalleşmeye uzun bir süre karşı koyabilirler.

3.1.4 Kaynak Malzemesi : Tungsten elektrodlarında toryum kullanılırsa devamlı bir ark elde edilebilir. Diğer bir kullanıma özelliği de oda sıcaklığında bile kolaylıkla tel haline getirilebilmesidir. % 10 Toryum - Molibden dolgusu ile sağlam kaynaklar yapılır.

Metalürji de ve seramikte toryum yüksek erime (3220 + 16 C) sıcaklığı ve kalıcılığı dolayısı ile kullanılır.

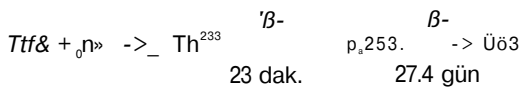
Refraktör sanayiinde ise yüksek stabilité özelliğinden dolayı kullanılır. Matritte kullanıma halinde erimesi çok güç malzemeler elde edilebilir.

3.1.5 Kimyasal Kullanılışı : Çok temiz toryum az miktarda, özel optik camlarda kullanılır. Ayrıca endüstride; sülfür dioksit'i sülfür trioksit'e, karbon monoksit'i su gazına, ammonyum'u nitrik aside oksitlemek için katalizör olarak kullanılır. İlâve olarak toryum, bir çok organik reaktifin bileşenidir.

3.1.6. Radyoaktif Toryum : Toryum'un bir bozunma ürünü olan Metzoryum (atom no, 88, atom ağı. 228) radyumdan daha şiddetli radyoaktiftir. Bazı hastalıklarda ve deri tedavilerinde kullanılır. Ancak-sihhi kullanma limitinde bir radyasyona sahip olduğu için en son çare olarak kullanılmasına izin verilebilir. Mezotoryum'dan oluşan radyotoryum kuvvetli bir alfa ışını yaymıştır. Bu özelliğinden dolayı statik elektrik dağıtılmasında kullanılır. Ayrıca radyoaktif toryum ve mezotoryum karışımı bazı özel boyalarda radyum yerine kullanılır.

3.2. Nükleer Kullanılışı : Toryumun ışık kaynağı olarak önemini kaybetmesine rağmen, atomik enerji kaynağı olarak kullanılması her gün yeni gelişmeler göstermektedir.

Atom enerjisinde, toryum'un (Th^{232}) bir izotopu olan (U^{233}) kullanılır. Radyoaktif bozunması şu şekildedir :



Bu şekilde, önemli bir enerji yakıtı olan IP^{233} ortaya çıkar. Ancak toryumun bu dönüşümünü sağlayacak reaktörler yeni yeni geliştirilmektedir. Reaktörd*

kullanılacak metalik toryum veya oksitli % 99.9 saf-lıkta olmalıdır, ayrıca yüksek nötron emicisi plan bor, kadmiyum gadolinyum, samaryum, dysprasiyum ve europium gibi elementlerin milyonda bir'den az olması gerekmektedir.

4. TORYUM METALİNİN ÖZELLİKLERİ :

Element numarası 90 olan Toryum'un fiziksel özellikleri şöyledir :

Atom ağırlığı	232.038
Yoğunluğu	11.72 gm/cm ³
Atom çapı	3.596 Å
Sistemi	Kübik
Erime noktası	1755 + 10 C"
Kaynama noktası	3500 — 4200 C
Isı kapasitesi (25 C°)	6.53 kal./C-mol.
Isı geçirgenliği (200 C°)	0.093 kol./san.-cm ² /cm
Elektrik resistliği	14 mlkro ohm/cm.
Elastikiyet katsayısı	
Young's modulus	10.6 X 10 ⁶ lb/in ²
Shear modulus	4.06 X 10 ⁶ lb/in ²
Poisson oranı	0.30

5. TORYUMLU MİNERALLER :

MİNERAL	TORYUM %
Ampangabeite	1.8
Brannerite	0.26-4.4
Calciosamarskite	1.9-2.9
Eschynite	9.9-15.4
Euxenite	4.3 e kadar
Fergusonite	0.7-2.5
Formanite	1.1
Khlopinite	1.9
Polycrase	4.7 ye kadar
Priorite	0.5-14.9
Samarskite	3.7 ye kadar
Thorianite	45.3-87.9
Allahite	3.2 ye kadar
Cheralite	25.9-27.7
Huttonite	71.6
Monazite	26 ya kadar
Pilbarite	27.4
Thorite	25.2-62.7
Thorogummite	18.2-50.8
Tscheffkinit	18.4 e kadar
Xenotime	2.2 ye kadar

Yukarıda belirtilen bu minerallerden ekonomik olarak toryum elde edileni monazitler.

MONAZİT; Lantan ve Seryum fosfatlarından oluşmuştur. Seryumun yerine, toryum ve İtrium geçer. Monazit için kabul edilen formül şöyledir; {Ce, La, Y, Th)PO₄. İlave olarak birçok analizde ferrik iyon, alüminyum, kalsiyum, magnezyum, silis, titanyum, ve zirkon tesbit edilmektedir. İz element olarak Uranyuma rastlanır. Monazit; granit, gnays, aplit ve pegmatitlerde ve siyenitik kayalar da bulunabilir. Genellikle yanında; rutil, zirkon, uraninit, torlt, fergusonit, samarskit, manyetit, apatit ve ilmenit mevcuttur. Yukarıda belirtilen kayalarda monazit, araştırma yapılmasına yeterli değildir. İşletilen yataklar, alterasyon ve erozyon sonunda konsantrite olan dere ve sahil kenarı yataklardır. Monazit hemen her zaman bir veya daha çok kıymetli mineral ile beraber elde edilir. Bunlar; ilmenit, altın, zirkon, kassiterit, rutil, manyetit, granat ve uranyum mineralleridir. Ana kayada monazit % 0.1 civarındadır, ancak bazı Hindistan yataklarında % 46 monazit ihtiva eden kayalar mevcuttur. Monazit, gevrek, değişik biçimlerde kırılan ve radyoaktif bir mineraldir. Yüksek alanlı bir manyetik ayırıcıda zenginleştirilebilecek kadar manyetiktir. Taneler yuvarlak, camsı görünümde olup renkleri kahverengi, kızıl kahve, sarı kahve, sarı, -balsarı ve yeşildir. Sarı-kahve ve balsarı en çok rastlanan renkleridir. Porselen üzerinde renksiz, soluk kahve veya sarımsı çizgi bırakır. Sertliği 5-5.5, özgül ağırlığı 4.6-5.3, kırma indisi 1.786-1.837 dir.

6. MADENCİLİĞİ ve CEVHERİN HAZIRLANMASI

6.1. MADENCİLİĞİ

Monazit, nehir ve deniz kumlarından plaser madencilik yöntemlerinden olan kovalar, emme boruları, ekskavatörler ve bazı halde kürekler ile çıkartılır. Ağır minerallerle birlikte konsantrite olması için malsalar, jikler ve Humprey spiralleri kullanılır. Bu ilk kaba ürüne siyah kum adı verilir ve diğer zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmak üzere tesislere gönderilir. Monazifin küçük bir kısmını teşkil ettiği ağır mineraller konsantresinde ayrıca; manyetit, ilmenit, rutil, zirkon, kassiterit, granat, stavroliit ve diğer bazı mineraller mevcuttur.

6.2. HAZIRLANMASI

Siyah kum kurutulduktan sonra manyetik, elektrostatik veya bunların kombinasyonu olan yöntemlerle zenginleştirilir. Malagazi'deki bir tesiste düşük alanlı, bir manyetik ayırıcıda ilmenit, yüksek alanlı bir diğesinde ise Monazit alınır ve non-manyetik ürün olarak ta zirkon elde edilir.

Brezilya'daki bir tesiste İse elektrostatik ayırıcı kullanarak, elektrik ileten ilmenit ve rutil, yalıtkan olan monazit ve zirkondan ayrılır. Bundan sonra elektro manyetik ayırıcı ile manyetik olan ilmenit ve monazit, non-manyetik rutil ve zirkondan alınır.

Nadir ve ağır minerallerin kazanılması ve zenginleştirilmesi için uygulanan genel akım şeması şekil (1) de gösterilmiştir.

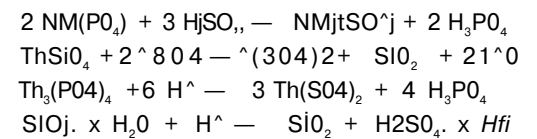
6.3 HIDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE TORYUM'UN KAZANILMASI :

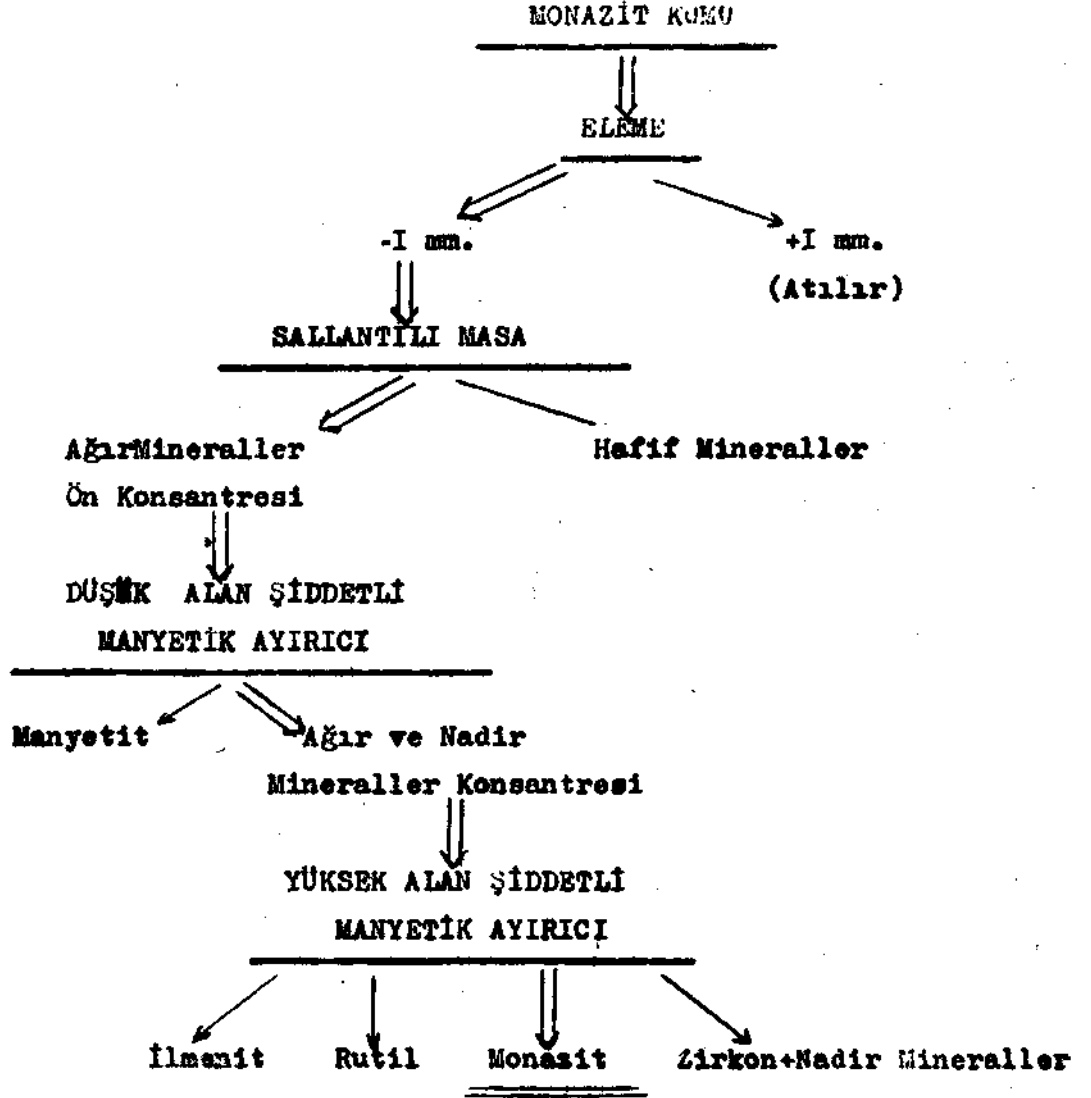
Monazit, kompleks kimyasal işlemler sonunda Toryum ve nadir mineraller + fosfatlar şeklinde ayrışır, ilk işlemler sıcak, konsantrite sülfirik asit veya sodyum hidroksit çözeltileri ile yapılır. Toryum genellikle çökelek olarak elde edilir, fakat kristallizasyon metodları da uygulanabilir. Amonyum hidroksit ile asit pH = 1 olana kadar nötralize edilir ve fosfat şeklinde Toryum'un büyük bir kısmı ve nadir toprak minerallerinin % 5 i sülfatlar halinde elde edilir. Nadir mineraller daha sonra çözeltilinin alkalizasyonu ile kazanılırlar.

Kaba toryum fosfat çözeltilisi nitrik asit içinde eritilir ve solvent ekstraksiyon metodu İle toryum kaşanılır.

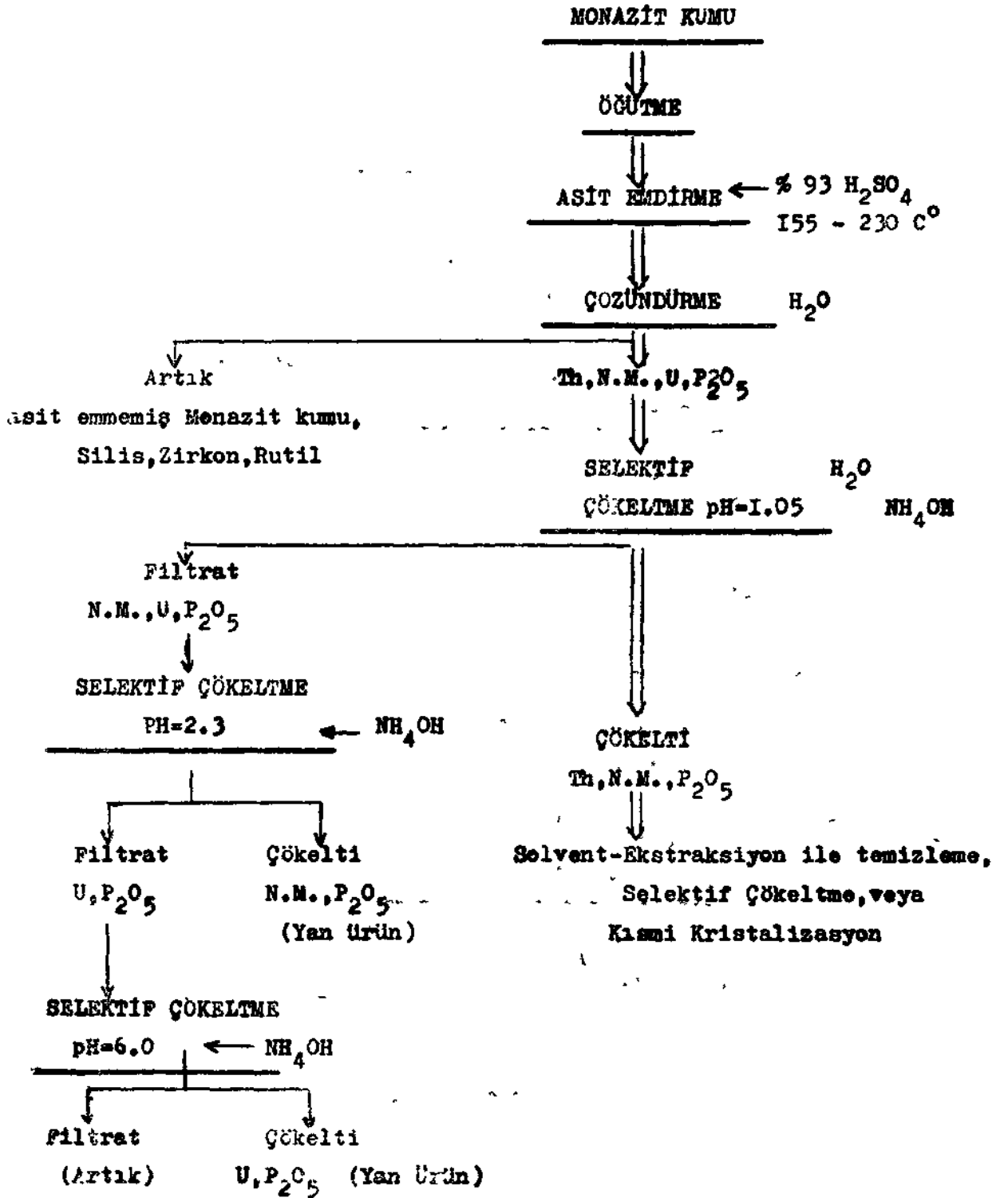
Toryum, Uranyum ve nadir Minerallerin, kuvvetli asit ve kostik soda ile kazanılmalarını gösteren hidro metalurjik akım şemaları, şekil (2) ve şekil (3) te verilmiştir.

Monazit kumu, sıcak sülfirik aside ilave edildiği zaman reaksiyon hızlıdır, ve ortam sıvı haldedir ancak 15 dakika sonra hız azalır ve 30 dakika içinde ortam katı hale gelir. % 60 asit ihtiva eden reaksiyon ürünü asit ve kum hacminin 1,5 misli bir hacim kaplar. Asit emdirilmesi 155-230° de, % 93 lük H₂SO₄ ile 5 saatlik bir zamanda yapılır. İstenilen; silis, zirkon ve rutil dışında kalanların suda çözünür hale gelmesidir. Gang, kolayca filtre edilir ve çözeltiliden ayrılırlar. Nadir minerallerin açılma reaksiyonu şöyledir :

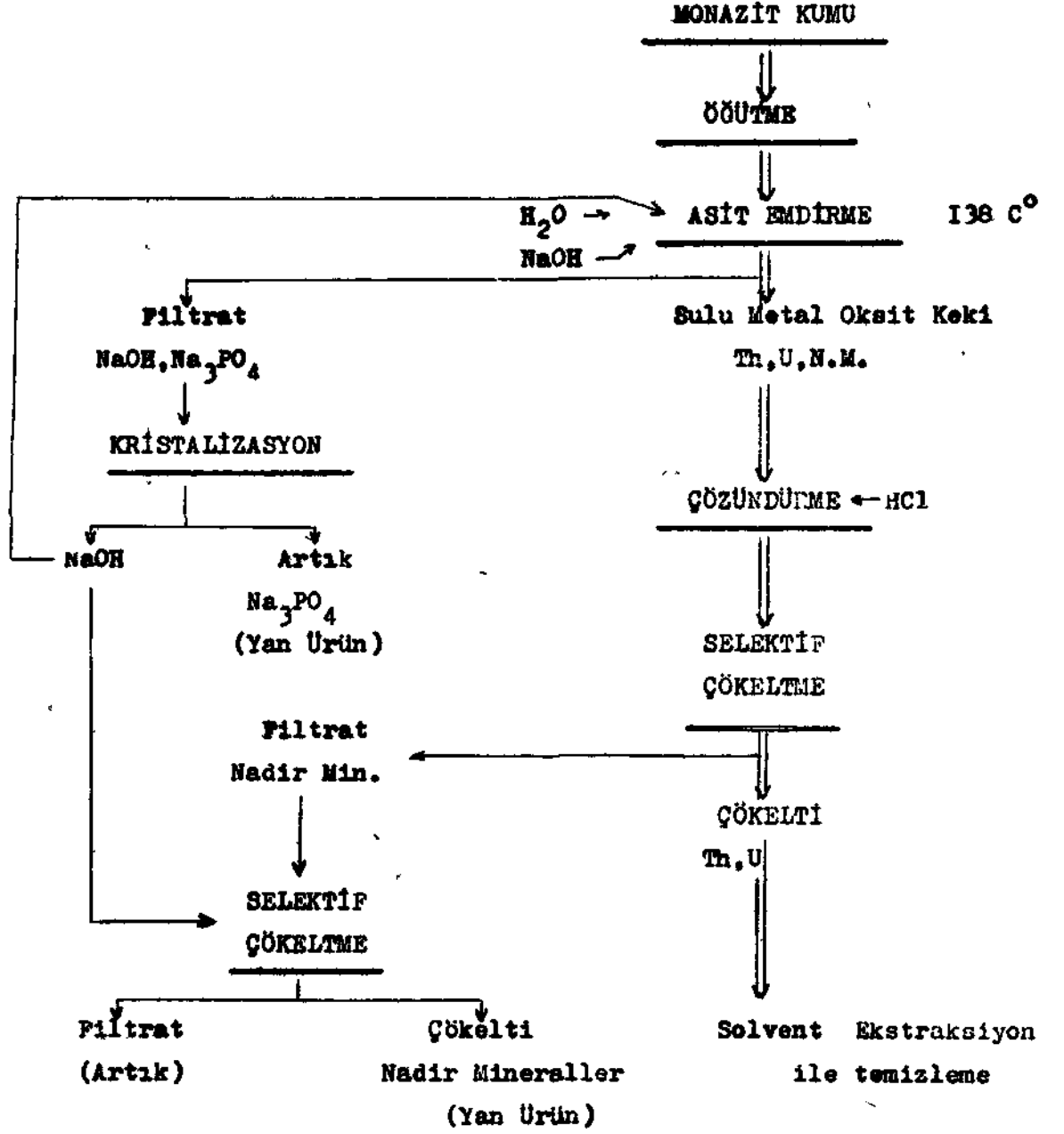




SEKİL (i) Monazit Kumları genel Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme akım şeması



ŞEKİL (1) Monazit kumlarından, kurve ti i asit emdirerek, toryum, uranyum
?s nadir mineraller kazanılma akın senası«



5EKİ1 (3) Man&zit Kumlarından, Kpistik Soda emdirerek, toryum, uranyum.
.ve¹nadir mineraller kazanılma akım seması.

7. DÖNYA ÜRETİMİ :

(Short ton olarak) monazit konsantre üretimleri :

ÜLKE	1954-58 ortalama	1959	<u>1960</u>	<u>1961</u>	<u>1962</u>	1963
Kuzey Amerika	1,364	770				
Brezilya	828	1,222	1,153	930	3,858	1,874
Asya:						
Seylan	90	94	370	239		
Hindistan	4.122					
Endonezya	67			111	153	
Kore	524	65	11	854		
Malezya (İhraç)	481	264	47	780	702	991
Tayland	28					
Afrika :						
Kongo (Leopoldville)	Z'					
Malagazi	114		471	503	702	756
Mozambik			1			
Nijerya	51	15	13	8	10	12
Güney Afrika Birliği	8,890	2,402			5,326	2,300
Birleşik Arap Cumhuriyeti	3	165				
Avustralya	337	401	405	1,733	912	2,300

8. SONUÇ:

Dünyada mevcut enerji kaynakları, çok büyük bir hızla tükenmektedir. Su, kömür ve petrol gibi klasik kaynaklar hem azalmakta hem de azalmasa bile bu günkü ihtiyaca cevap vermeyecek miktardadır. Netice de atom enerjisinin en önemli kaynak haline geleceği kesindir. Bu gün için atom enerjisi, yakıt olarak uranyum kullanılmaktadır, fakat yapılan istatistikler 1985-1990 yıllarında uranyumun tükeneciğini göstermiştir. Bu durumda başka bir atom enerjisi yakıtının bulunması gerekmektedir. Uranyumun yerini alabilecek mineral ise toryumdur. Reaktörlerin geliştirilmesi ile toryum direkt olarak yakıt olabilecektir. Bu nedenle birçok ülke, toryum aramalarını ve yeni tip reaktör geliştirme çalışmalarını arttırmıştır.

Elektriğin kullanılması ile önemini büyük ölçüde kaybetmiş olan toryum bu yeni kullanılışı ile çok daha önemli bir mineral haline gelmektedir.

Türkiye'de halen toryuma dayanan bir endüstri yoktur, ancak gelecek için çalışmalar yapılmaktadır. Eskişehir civarında önemli bir yatak bulunmuştur, rezerv tesbiti halen devam etmekte olup şu anda 8 000 ton toryum olarak bilinmektedir. Daha da art-

ması ihtimali kuvvetli olup, bu miktarda dahi çok uzun bir süre için yeterli olacağı anlaşılmıştır. Rezerv tesbitinden sonra cevherin zenginleştirilmesi ve saflaştırılması işlemlerine başlanacaktır (6).

BİBLİYOGRAFİK TANITIM :

- 1 — KIRK, RAYMOND E. DONALD F. OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technolog. 1969, V. 20, p. 253
- 2 — Encyclopedia of Chemistry, 1966, p. 1094
- 3 — CUTHBERT, F.T. Thorium Production Technology, 1958.
- 4 — Mineral Facts and Problems 1970 Edition.
- 5 — Gmeims Handbuch, Der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Thorium und Isotop«.
- 6 — Uz, Sedat, M.T.A. Enstitüsü, Radyoaktif Mineraller ve Kömür Şubesi, Ankara (Sözlü görüşme)
- 7 — Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı, 1973 Bülteni.