



Eskişehir bastnasit cevherinde bulunan toryumun zenginleştirilmesi

İbrahim Dolak

Dicle Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojileri Bölümü, 21280, Diyarbakır
idadok@dicle.edu.tr ORCID: 0000-0002-2095-7614, Tel: +90 542 531 21 21

Recep Ziyadanoğulları

Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 21280, Diyarbakır
recep.ziyadanoğullari@gmail.com ORCID: 0000-0003-3092-8080, Tel: +90 506 871 97 56

Geliş: 31.10.2018, Kabul Tarihi: 22.11.2018

Öz

Bu çalışma, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi sınırları içinde bulunan ve ülkemiz ekonomisi açısından oldukça büyük bir öneme sahip olan nadir toprak element içerikli bastnasit cevherinde bulunan toryumun flotasyon işlemi ile seçici olarak cevherden ayırdıktan sonra çözelti ortamında zenginleştirilmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında temin edilen cevher örnekleri elek işlemine tabi tutulmuş, bu sayede numune homojenleştirilmiş ve flotasyon işlemine uygun tanecik boyutuna getirilmiştir (0.142 mm). Bu işlemde sonra cevherin bileşen analizi gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda cevher içerisinde bulunan toryum, seryum ve lantan gibi nadir toprak elementlerinin miktarları tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında cevher içerisinde bulunan toryumu flotasyon işlemi ile cevher yapısından ayırmak ve zenginleştirmek amaçlanmıştır. Bu çalışmanın en önemli tarafı ise flotasyondan önce cevherin kristal yapısını değiştirerek belli bir tanecik boyutunda serbestleşme derecesini sağlamak ve daha sonra elde edilen örneğin flotasyonla toryum içeriğini ana mineralden yüksek verimle ayırmak olmuştur. Cevherin kristal yapısını değiştirerek belli bir boyutta serbestleşme derecesini arttırmak amacıyla yaptığımız işlem sülfürleme işlemidir. Bu amaçla yapılan deneylerde sülfürleme işlemine sıcaklık, süre ve H₂S miktarının etkisi, flotasyon verimine ise pH, toplayıcı miktarı, pülp yoğunluğu ve bazı canlandırıcı ve bastırıcı reaktiflerin etkisi incelenmiş olup, tespit edilen optimum koşullarda cevher içerisinde bulunan toryumun flotasyon verimi %95, olarak tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen konsantrde toryum tenörü % 0,019'dan % 0,37'lere kadar çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Toryum zenginleştirme, Bastnasit cevheri, Flotasyon, Sülfürleme

1. Giriş

Günümüzde, teknolojik ilerlemeye bağlı olarak her geçen gün yeni malzemeler üretilmekte ve ileri teknoloji malzemelerinin yaygın kullanımı hızla artmaktadır. Bu gelişim petrol üretiminden, ileri teknoloji seramikleri ve kalıcı mıknatıs alaşımları üretimine kadar birçok alanda kullanımı hızla artan nadir toprak elementleri rezervlerine önem kazandırmıştır. Nadir toprak elementleriyle birlikte bulunan toryuma ise geleceğin nükleer yakıtı gözüyle bakılmaktadır ve pek çok enerji kaynakları arasından nükleer enerjinin en önemli seçeneklerden biri olarak karşımızda durmaktadır. Toryum tek başına nükleer yakıt olarak kullanılamaz. Bunun için Fertil bir izotop olan Th-232 bir nötron yutarak U-233'e dönüştürülmelidir. Th-232, U-235 veya Pu-239 gibi başka bir fisil maddeyle üretgenlik döngüsüne başlamaktadır. Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, İngiltere ve ABD'de araştırma ve geliştirme çalışmaları bulunmaktadır.

Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi sınırları içerisinde bulunan cevher yatağı ülkemizde bulunan en önemli bastnasit, fluorit ve barit yatağıdır. Yatakta ortalama %3 tenörlü 4,000,000 ton nadir toprak cevheri bulunmaktadır. Cevherde bulunan nadir toprak elementleri bastnasit mineraline bağlıdır. Ancak cevher fluorit ve barit ile birlikte oldukça kompleks bir yapıya sahiptir. Yapısında bulunan nadir toprak elementleri ve özellikle de düşük tenörlü toryum içeriğinden dolayı devletçe işletilecek madenler kapsamında tutulan söz konusu cevherdeki mevcut nadir toprak elementleri ve toryum, kompleks cevher içinde bulunan bastnasit mineralinde bulunmakta olup, cevher % 0.02 dolaylarında toryum tenörüne sahiptir. Saha üzerinde yapılan çalışmalar 1959 yılına kadar uzanır. İlk aşamada yapılan çalışmalar, cevherleşmenin oluşumu ve yatağın rezervi konularında yoğunlaşmıştır (Kaplan vd, 1977;

Kulaksız vd 1977). Bununla beraber cevher yatağının teknolojik sorunlarını çözmek amacıyla da bazı ön teknolojik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir (Çiftçi, 1984; Çiftçi vd, 1982). Nadir toprak elementlerini içeren minerallerin oluşumlarının çok ince taneli olmaları, fiziksel yollar ile zenginleştirilebilmesini ve onların mineral olarak tespit edilmelerini zorlaştırmıştır. Nadir toprak elementlerinin MTA genel müdürlüğü laboratuvarlarında analizleri yapılmış, analiz sonucu seryum, lantan, neodimyum, niyobyum gibi nadir toprak elementleri ve toryum tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda nadir toprak minerallerinin bastnasit şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Elgin, 1983).

Cevher içerisinde bulunan toryumun cevherden ayrılması için yapılan çalışmalarda, asit liçi (İpekoğlu, 1983; Çiftçi vd, 1985), flotasyon (Çiftçi, 1985; Gündüz, 1992; Chamsaz vd, 2002; Cheng, 2000; Ren vd, 2000, Ren vd, 1997) sallantılı masa (Yüce, 1988; Önal, 1989), seçimli çöktürme (Kul vd, 2008; Vijalayakshmi vd, 2001; Chi vd, 2004) ve klorlama (Kopuz, 1992; Zhu vd, 2003) gibi metotlar kullanılmış olup yapılan tüm çalışmalarda istenilen düzeyde toryum zenginleştirilmesi yapılamamıştır.

Çözelti ortamında bulunan metal iyonlarının seçici olarak ayrılmaları için adsorpsiyon/biyosorpsiyon (Oral vd, 2011; Dolak vd, 2009; Dolak vd, 2010; Dolak vd, 2010; Yener vd, 2016; Oral vd, 2015), ekstraksiyon (Dolak vd, 2015; Dolak vd, 2011; Baysal vd, 2018; Dolak vd, 2018; Keçili vd, 2018;) gibi metotlar kullanılır. Flotasyon ve liç işleminden sonra cevher yapısından çözelti ortamına alınmış toryumun diğer bileşenlerden seçici olarak ayırmak için bu metotlardan bazıları kullanılmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Dolak, 2018; Dolak vd, 2011).

Bu çalışma, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi sınırları içinde bulunan ve ülkemiz ekonomisi açısından oldukça büyük bir öneme sahip olan toryum içerikli bastnasit cevherinden

toryumun flotasyon işlemi ile zenginleştirilmesi ve liç işlemi ile çözeltiye alınması amacıyla yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında temin edilen cevher örnekleri önce belirli tanecik boyutuna getirilmiştir. Bu şekilde öğütülmüş numunelerin homojen hale gelmesi için elek işlemi yapılmış ve tüm numune homojen hale getirilmiştir. Bu işlemden sonra cevherin bileşen analizi gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda cevherde bulunan toryum, seryum ve lantan gibi nadir toprak elementlerinin miktarları tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında cevher içerisinde bulunan toryumun flotasyon işlemi ile cevher yapısından ayırmak ve zenginleştirmek amacıyla yapılan deneylerde, cevherin serbestlik derecesini artırıp flotasyon verimini artırmak amacıyla flotasyon öncesi cevher sülfürleme işlemine tabi tutulmuş ve bu sayede flotasyon verimi artırılmıştır. Sülfürleme optimizasyonu yapmak amacıyla yapılan deneylerde, sülfürleme işlemine sıcaklık, süre ve H₂S miktarının etkisi gibi parametreler incelenmiş olup optimum sülfürleme koşulları belirlenmiştir. Flotasyon verimine ise pH, toplayıcı miktarı, pülp yoğunluğu ve bazı canlandırıcı ve bastırıcı reaktiflerin etkileri incelenmiş olup optimum koşullar tespit edilmiştir. Tespit edilen optimum koşullarda cevher içerisinde bulunan toryumun flotasyon veriminin %95 olduğu tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen konsantrde toryum tenörü % 0,4'lere çıkarılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise flotasyon işlemiyle cevher yapısından ayrılmış ve zenginleştirilmiş toryumun sülfatlaştırıcı kavurma ve H₂O liçi metodları ile çözelti ortamına alınması için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla konsantrde numuneler yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş olup kavurma sıcaklığı ve kavurma süresi gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen optimum koşullarda toryumun tamamına yakınının çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Araştırma kapsamında yapılan deneysel çalışmaları 5 ana başlık altında toplayabiliriz. Bu başlıklar;

- Temin edilen cevher numunelerinin kırılıp, öğütülüp deneysel işlem için uygun tanecik boyutuna getirilmesi ve uygun tanecik boyutuna getirilmiş cevher numunelerinin elek işlemi ile homojenleştirilmesi: Cevher numunelerinin öğütülmesinde Baysan Marka kırıcı kullanılmıştır.
- Uygun tanecik boyutuna getirilmiş ve homojenleştirilmiş cevher numunelerinin bileşim analizi: Cevher numunelerinde bulunan toryumun ve diğer nadir toprak elementlerinin miktarlarını belirlemek amacıyla cevher numunelerinin çözünürleştirme işlemleri HNO₃-HF çözücü karışımında Berghow marka MWS-2 model sıcaklık ayarlı mikrodalga içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu elementlerin tayinleri Perkin Elmer marka 2100 model ICP-OES spektrometresi kullanılarak yapılmış olup yapılan analizler sonucunda % 1.23 Lantan, % 1.01 Seryum ve % 0.029 Toryum olduğu tespit edilmiştir.
- Cevherdeki toryumun flotasyon verimini arttırmak amacıyla sülfürleme işleminin yapılması ve sülfürleme koşullarının optimizasyonu: Cevher numunelerinin sülfürleme işlemi Cr-Ni çeliğinden yapılmış, 1,3 L iç hacim ve 2 cm et kalınlığındaki bir hücreye sahip, 350 °C sıcaklığa ve 250 atm basınca dayanıklı özel tasarım otoklav içerisinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 1)



Şekil 1. Sülfürlemenin yapıldığı otoklav

- Sülfürlenmiş cevher numunelerinde bulunan toryumun flotasyon işlemi ile cevher yapısından ayrılıp konsantre edilmesi; flotasyon işleminde Denwer tipi flotasyon cihazı kullanılmıştır. Flotasyon işlemi sonrası konsantre ve artık numunelerde kalan toryum ve diğer nadir toprak elementlerinin analizleri Perkin Elmer marka 2100 model ICP-OES spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.
- Flotasyon işlemiyle cevher yapısından ayrılmış ve konsantre edilmiş toryumun çözelti ortamına alınması; bu işlemde sülfatlaştırıcı kavurma ve H₂O liçi metodları kullanılmış olup kavurma işleminde Carbolite marka tünel fırın kullanılmıştır. Kavurma işlemi sonrası çözeltiye geçen ve artıktaki kalan toryum ve diğer nadir toprak elementlerinin analizleri Perkin Elmer marka 2100 model ICP-OES spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

2.1.Sülfürlemede kullanılan reaktifler

Sülfürleme işlemi, sıcaklık ve basınç ayarlı otoklav içerisinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirilerek yapılmıştır.

- $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ (Havasız ortamda 725 °C'de kavurma işlemi) (1)
- $2FeS + H_2SO_4 \rightarrow H_2S(g) + FeSO_4$ (2)

Reaksiyon (1) ve (2)'den görüldüğü üzere sülfürleme işleminde sülfür kaynağı olarak

pirit, asit olarak da teknik H₂SO₄ kullanılmıştır.

2.2.Flotasyon işleminde kullanılan reaktifler

Toryum flotasyonunda, toplayıcı olarak Merck marka potasyum amil ksantat, köpürtücü olarak DW-250, canlandırıcı olarak Merck marka FeCl₃, pH ayarlamalarında NaOH (Merck marka tuzundan hazırlanmış 0.1 M çözeltisi) ve HNO₃ (Merck marka % 65'lik HNO₃'ten gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmış 0.1 M'lık çözeltisi) ve bastırıcı olarak Merck marka Na₂SiO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Sülfatlaştırıcı kavurma liçi işleminde Fluka marka % 98'lik H₂SO₄ ve bidistile saf su, çözünürleştirme işleminde Sigma Aldrich marka HF ve Merck marka HNO₃ kullanılmıştır.

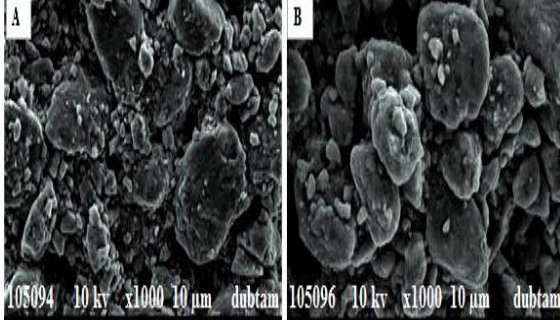
Bastnasit cevherinin karakterizasyon çalışmalarında SEM görüntüleri marka FEI marka Quanta FEG 250 model SEM cihazı ile, IR spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum 400 FT-IR model IR spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Çalışma süresince yapılan toryum analizlerinde kullanılan toryum standartları Merck marka Th(NO₃)₄.5H₂O tuzundan hazırlanmıştır. Th(IV) bakımından 100 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmış olup analizlerde 1.0, 5.0, 10.0 ve 20.0 mg/L'lik standartlar kullanılmıştır. Yapılan bütün deneylerde işlem öncesi ve işlem sonrası pH ölçümleri Mettler Toledo marka dijital pHmetre kullanılarak yapılmıştır.

3. Uygulama ve Başarımlar

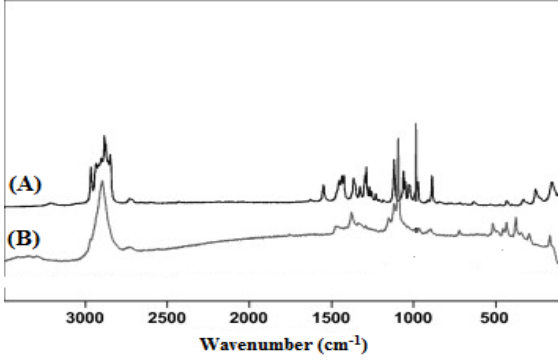
3.1.Cevher numunesi ile ilgili karakterizasyon çalışmaları

3.1.1. SEM görüntüleri



Şekil 2. Bastnasit cevherinin SEM görüntüleri (A) sülfürleme öncesi (B) sonrası

3.1.2. IR spektrumları



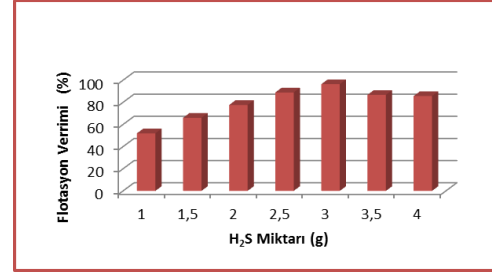
Şekil 3. Bastnasit cevherinin IR spektrumları (A) sülfürleme öncesi (B) sülfürleme sonrası

3.2. Flotasyon Öncesi Optimum Sülfürleme Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmanın ilk aşamasında bastnasit cevherinden toryumu ayırmak amacıyla flotasyon işlemi uygulanmış ancak flotasyon veriminin oldukça düşük seviyelerde kaldığı gözlenmiştir. Flotasyon veriminin düşük kalmasının nedeninin cevherin minerolojik yapısından kaynaklandığı düşünülmüş ve bunun çözümü amacıyla serbestleşme derecesini arttırmak amacıyla sülfürleme işlemi yapılmış ve toryumun flotasyon verimi artırılmıştır.

3.2.1.Sülfürlemede kullanılan Optimum H₂S Miktarının Tespiti

Yapılan deneylerde sülfürleme ortamındaki H₂S miktarının flotasyon verimine etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.

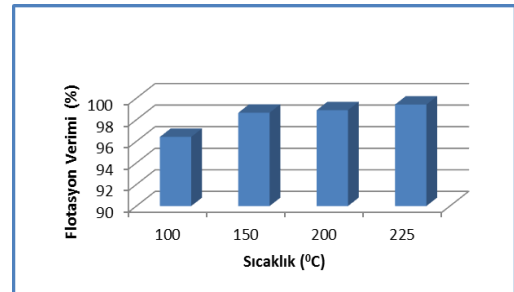


Şekil 4. Toryumun flotasyon verimine H₂S miktarı etkisi

Şekil 4'de görüldüğü üzere sülfürleme işlemi esnasında kullanılan H₂S miktarı arttıkça toryumun flotasyon veriminin bir noktaya kadar arttığı ve o noktadan itibaren tekrar bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Belirlenen koşullarda elde edilen optimum noktada (100 g cevher numunesi için 3g H₂S) toryumun flotasyon veriminin % 96,41 olduğu tespit edilmiş olup elde edilen konsantredeki toryum içeriğinin %0,28 olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.2.Optimum Sülfürleme Sıcaklığı Tespiti

Elde edilen optimum H₂S miktarı koşullarında yapılan deneylerde flotasyon verimine sülfürleme sıcaklığı etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir.

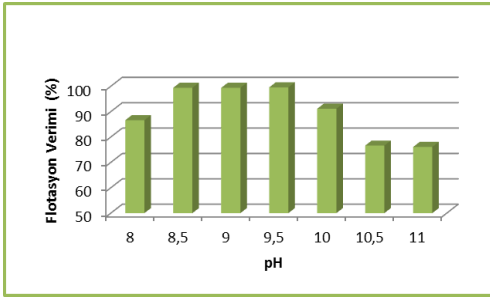


Şekil 5. Toryumun flotasyon verimine sülfürleme sıcaklığının etkisi

Şekil 5'te görüldüğü üzere sülfürleme sıcaklığının artmasıyla toryumun flotasyon verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Belirlenen koşullarda elde edilen optimum noktada toryumun flotasyon veriminin % 99.41 olduğu tespit edilmiş olup elde edilen konsantredeki toryum tenörünün sırasıyla %0.31 olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Bu aşamada dikkatleri çeken en önemli husus sülfürleme sıcaklığının artmasıyla yüzen miktarın azalması ve buna paralel olarak elde edilen konsantredeki toryum tenörünün daha çok artmasıdır.

3.2.3. Flotasyon işleminde optimum pH tespiti

Toryumun flotasyon verimine pH'ın etkisini incelemek amacıyla deneyler yapılmış elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

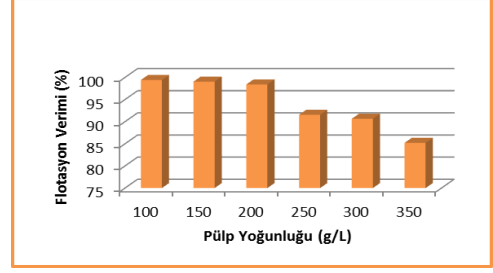


Şekil 6. Flotasyon verimine pH etkisi

Şekil 6'da görüldüğü üzere, en iyi flotasyon veriminin pH 9.50'de olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu pH'da yüzen madde miktarı fazla olduğundan dolayı elde edilen konsantredeki toryum tenörleri pH 8.50'de elde edilen konsantre tenörlerinden düşük olmuştur. Bu yüzden flotasyon verimi yanında yüzen miktarda önemli olduğu için en ideal pH'nın yüzen madde miktarını da göz önüne alınmasıyla 8.50 olduğu sonucuna varılmıştır.

3.2.4. Flotasyon işleminde optimum pülp yoğunluğu tespiti

Toryumun flotasyon işleminde optimum pülp yoğunluğunu belirlemek amacıyla elde edilen optimum koşullarda deneyler yapılmış olup sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir.

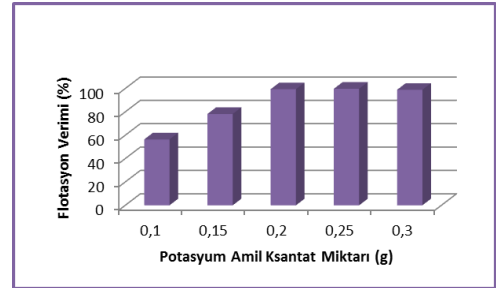


Şekil 7. Toryumun flotasyon verimine pülp yoğunluğu etkisi

Şekil 7'de görüldüğü üzere, 200 g/L pülp yoğunluğuna kadar toryumun flotasyon veriminin değişmediği tespit edilmiş olup yüzen madde oranının değişmesinden dolayı oluşan konsantrelerdeki toryum tenörleri küçük farklılıklar göstermektedir. Pülp yoğunluğunun 250 g/L'e çıkmasıyla flotasyon veriminin azaldığı yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.5. Flotasyon verimine toplayıcı (Potasyum amil ksantat) etkisi

Toryumun flotasyon işlemlerinde uygun toplayıcı miktarını tespit etmek amacıyla elde edilen optimum koşullarda deneyler yapılmış olup sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir.



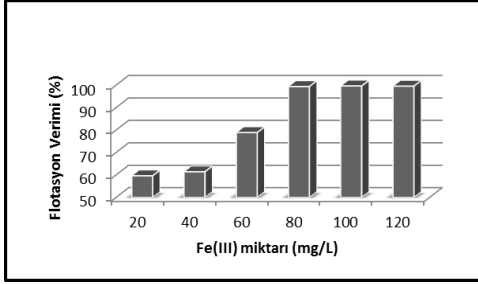
Şekil 8. Toryumun flotasyon verimine toplayıcı miktarı etkisi

Şekil 8'den görüldüğü üzere, elde edilen optimum koşullarda yapılan deneylerde 0.25 g toplayıcı kullanıldığında toryumun flotasyon veriminin sırasıyla 99,78 olduğu tespit edilmiş olup bu koşullarda oluşan konsantredeki tenörleri sırasıyla ve % 0.327 olarak bulunmuştur. Ancak 0.20 g toplayıcı kullanıldığında ise toryumun flotasyon veriminin daha düşük olmasına rağmen tenörünün % 0,345 olduğu, toplayıcı

miktarının 0.25 grama çıkarılmasıyla flotasyon verimi arttığı halde yüzen miktarda arttığı için toryum tenörü azalmıştır.

3.2.6. Flotasyon Verimine Canlandırıcı Olarak Fe(III) Etkisi

Toryumun flotasyon verimlerine canlandırıcı olarak Fe(III) etkisini incelemek amacıyla deneyler yapılmış olup sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Toryumun flotasyon verimine canlandırıcı etkisi

3.3. Konsantrelerden toryumun çözelti ortamına alınması

Flotasyon sonrası elde edilen konsantrelerden toryumun çözelti ortamına alınması amacıyla sülfatlaştırıcı kavurma ve sonrasında yapılan liç işleminde ilk aşamada H₂O, ikinci aşamada 0.1 M'lık H₂SO₄ çözeltisi kullanılmış bu amaçla kavurma süresi ve kavurma sıcaklığına bağlı olarak deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Liç işlemi sonucu çözelti ortamına geçen toryum miktarları

Süre (Saat)	H ₂ O'ya geçen % toryum	H ₂ SO ₄ 'e geçen % toryum	Artıkta kalan % toryum
1	20.30	69.75	9.95
2	20.64	71.94	8.42
3	21.28	76.52	2.30
4	21.47	77.43	1.10
5	24.61	74.81	0.58
6	27.33	71.09	1.58

Tablo 1'den de görüldüğü üzere flotasyon işlemi sonucu elde edilen konsantredeki toryumun çözelti ortamına alınması için uygulanan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde en uygun sıcaklığın 650 °C, en uygun süreninde 5 saat olduğu sonucuna varılmıştır. Bu koşullarda yapılan kavurma işlemi sonucunda konsantredeki toryumun toplamda % 99.48'inin çözelti ortamına alındığı yapılan analizler sonucu tespit edilmiştir.

4. Sonuçlar ve tartışma

Eskişehir Sivrihisar-Beylikahır yöresinden temin edilen ve özellikle toryum içeriğine göre ülkemiz ekonomisi açısından oldukça büyük bir öneme sahip olan nadir toprak element içerikli bastnasit cevherinde bulunan toryumun zenginleştirilmesi amacıyla yapılan çalışmada, cevher bünyesinde bulunan % 0.029 oranındaki toryum içeriğini flotasyon işlemi ile konsantre etmek amaçlanmıştır. Cevher numunesi olduğu gibi flotasyon işlemine tabi tutulduğunda flotasyon veriminin düşük kaldığı bu yüzden cevherin serbestlik derecesini arttırmak için flotasyon öncesi sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemi sonrası yapılan flotasyon işlemlerinde elde edilen optimum koşullarda toryumun % 99.41'i flote edilmiş bu şekilde elde edilen konsantredeki toryum içeriği % 0.370'lere kadar yükselmiştir. Ana cevherdeki yüzdesine bakıldığında yaklaşık % 13'e yakın bir zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Çalışmanın devamında konsantre edilen toryum sülfatlaştırıcı kavurma liçi ile elde edilen optimum koşullarda % 99.48'i çözeltiye alınmıştır. Toryumun özellikle nükleer sanayide uranyumun alternatifi olduğu düşünülürse yapılan çalışmanın önemi ayrıca ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- Baysal Z., Aksoy E., Dolak İ., Ersöz A., Say R., (2018) Adsorption behaviours of lysozyme onto poly-hydroxyethyl methacrylate cryogels containing methacryloyl antipyrine-Ce(III), *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **67**, 199-204.
- Chamsaz M., Hosseini M.S., Arbab-Zavar M.H., (2002) Synergic Flotation Spectrophotometric Investigation of Rare Earth(III) Ions with Alizarin and 1,10-Phenanthroline, *Journal of Colloid Interface Science*, **256**, 472-476.
- Cheng T.V., (2000) The point of zero charge of monazite and xenotime, *Mineral Engineering*, **13**, 105-109.
- Chi R., Zhang X., Zhu G., Zhou Z.A., Wu Y., Wang C., Yu F., (2004) Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation, *Minerals Engineering*, **17**, 1037-1043.
- Çiftçi M.S., Kumru C., (1982) MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, *MTA Dergisi*, Ankara.
- Çiftçi M.S., (1985) Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır fluoritli kompleks cevher yatağının fluorit yönünden değerlendirilmesine ilişkin ön teknolojik çalışmalar *MTA Dergisi*, **103**, 82,83.
- Çiftçi M.S., Kumru C., (1985) MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Daire Başkanlığı, *MTA Dergisi*, Ankara.
- Dolak İ., Teğin İ., Güzel R., (2009) Synthesis and preconcentration of Amberlite XAD-4 resin modified by dithioethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, **21**, 165-175.
- Dolak İ., Teğin İ., Güzel R., (2010) Removal and Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cr(VI) from the Aqueous Solution and Speciation of Cr(III)-Cr(VI) by Using Functionalized Amberlite XAD-16 Resin with Dithioethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, **22**, 6117-6125.
- Dolak İ., Teğin İ., Güzel R., (2010) Removal and Preconcentration of Pb(II), V(V), Cr(VI) from the Aqueous Solution and Selective Separation of V(V)-Cr(VI) by Using Functionalize Amberlite XAD-16 Resin with Dithioethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, **22**, 6107-6116.
- Dolak İ., Karakaplan M., Ziyadanogulları B., Ziyadanogulları R., (2011) Solvent Extraction, Preconcentration and Determination of Thorium with Monoaza 18-Crown-6 Derivative, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **32**, 1564-1568.
- Dolak İ., Keçili R., Hür D., Ersöz A., Say R., (2015) Ion-imprinted polymers for selective recognition of neodymium (III) in environmental samples, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 5328-5335.
- Dolak İ., (2018) Selective Separation and Preconcentration of Thorium (IV) in Bastnaesite Ore Using Thorium (IV)-Imprinted Cryogel Polymer, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **46**, 187-197.
- Elgin G., (1983) MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, *MTA Dergisi*, Ankara.

- Gündüz M., (1992) Eskişehir- Sivrihisar kompleks cevherinden fluorit, barit ve bastnasit kazanılması, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, Ankara.
- İpekoğlu B., (1983) Eskişehir - Beylikahır toryum cevherinin değerlendirilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, İstanbul.
- Kaplan H., (1977) MTA Genel Müdürlüğü, Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi, *MTA Dergisi*, 1977, Ankara.
- Keçili R., Dolak İ., Ziyadanoğulları B., Ersöz A., Say R. (2018) Ion imprinted cryogel-based supermacroporous trapsfor selective separation of cerium (III)in real sample, *Journal of Rare Earths*, **36**, 857-862.
- Kopuz B., (1992) Klorlama yöntemiyle cevherlerde toryum kazanma veriminin artırılması, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, İstanbul.
- Kul M., Topkaya Y., Karakaya İ., (2008) Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite, *Hydrometallurgy*, **93**, 129-135.
- Kulaksız S., (1977) Eskişehir toryum cevherinin değerlendirilmesi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, Ankara.
- Oral E.V., Dolak İ., Temel H., Ziyadanoğulları B., (2011) Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 724-730.
- Oral E.V., Özdemir S., Dolak İ., Okumus V., Dundar A., Ziyadanoğulları B., Aksoy Z., Onat R., (2015) Anoxybacillus sp. SO B1– Immobilized Amberlite XAD-16 for Solid-Phase Preconcentration of Cu(II) and Pb(II) and Their Determinations by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Bioremediation Journal*, **19**, 139-150.
- Ren J., Song S., Lopez-Valdivieso A., Lu S., (2000) Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant, *International Journal of Mineral Processing*, **59**, 237,245.
- Ren J., Song S., Lu S., Niu J., (1997) A new collector for rare earth mineral flotation, *International Journal of Mineral Processing*, **10**, 1395-1404.
- Vijalayakshmi R., Mishra S.L., Singh H., Gupta C.K., (2001) Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths, *Hydrometallurgy*, **61**, 75-80
- Zhu G., Chi R., Shi W., Xu Z., (2003) Chlorination kinetics of fluorine-fixed rare earth concentrate, *Minerals Engineering*, **16**, 671-674.

Enrichment of thorium in Eskişehir bastnasit ore

Extended Abstract

This study was carried out with the aim of enriching thorium with thorium containing thorium which is within the boundaries of Sivrihisar district of Eskişehir province and having a great importance in terms of economy of our country by flotation process and taking it into solution by leaching process.

The ore samples supplied in the first stage of the study were first brought to the specific particle size. In this way, the sieves were processed to homogenize the ground samples and the whole sample was homogenized. After this process, the component analysis of the ore was carried out and as a result the amount of rare earth elements such as thorium, cerium and lanthanum were determined.

In the continuation of the study, in order to separate and enrich the thorium from the ore structure by flotation process, the ore was subjected to sulphurization before the flotation in order to increase the freedom of the ore and increase the flotation efficiency. In the experiments conducted in order to make the sulfurization optimization, parameters such as temperature, duration and the effect of H₂S amount were investigated and optimum sulfating conditions were determined.

The effect of flotation efficiency on pH, amount of collector, bull density and some repressive and repressive reagents were investigated and optimum conditions were determined. The flotation yield of thorium found in the ore was found to be 95% in the optimum conditions determined. In this concentrate, thorium grade was increased to 0.4%.

In the final stage of the study, experiments were carried out to remove enriched thorium from sulphate and sulphate roasting and H₂O leaching methods. For this purpose, concentrated samples were subjected to roasting at high temperatures and parameters such as roasting temperature and roasting time were examined. It was determined that almost all of thorium was taken into solution environment under optimum conditions.

Keywords: *Thorium enrichment, Bastnasit ore, Flotation, Sulfurization*