

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**REŞADİYE BENTONİTİNİN ORGANİK VE İNORGANİK KATYONLARLA
MODİFİKASYONU VE MODİFİYE ÜRÜNLERDE
⁷⁵Se RADYOİZOTOPUNUN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Esra ORUÇOĞLU
(301042001)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Eylül 2011

**Tez Danışmanı : Y. Doç Dr. Sevilay HACİYAKUPOĞLU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Filiz BAYTAŞ (İTÜ)
Prof. Dr. M.Sabri ÇELİK (İTÜ)
Prof. Dr. Sema ERENTÜRK (EÜ)
Doç. Dr. A. Erdal OSMANLIOĞLU (TAEK)**

EYLÜL 2011

Eşime, oğluma ve aileme

ÖNSÖZ

Kimyasal ve radyoaktif olarak varlığıyla canlıların yaşamını etkileyen selenyumun, bentonitlerde ve bentonitlerin farklı koşullarda modifiye edilmesiyle elde edilen ürünlerinde adsorpsiyonunun incelenmesi, adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması ve XRD, FTIR, TGA ve BET analiz yöntemleriyle ürünlerin karakterizasyonu konularını içeren bu Doktora Tez çalışmasını destekleyen, İTÜ. Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ne teşekkür ederim. Çalışmada kullanılan bentonitlerin ve bazı malzemelerin temin edilmesi ve bazı deneylerde İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Yüzey Kimyası Laboratuvar'ında bulunan imkanlardan yararlanmamı sağlayan ve bentonitler ve adsorpsiyon deneyleri ile ilgili teorik ve deneysel uygulamalar ile ilgili yol gösteren tez izleme komitesi üyelerinden Prof. Dr. Mehmet Sabri Çelik'e, Yrd. Doç. Dr. Feridun Boylu'ya ve laboratuvar çalışanlarına, yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Üretilen modifiye bentonitlerin özelliklerinin belirlenmesinde örneklerin XRD çekimlerini gerçekleştiren İTÜ Jeoloji Mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Işık Ece'ye, Araş.Gör. Hatice Ünal'a, FTIR çekimlerini gerçekleştiren İTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Filiz Şenkal'a, Araş.Gör. Seda Çekli'ye, BET ölçümlerinin yapıldığı UNIDO-ICHET Analitik Test Laboratuvarı çalışanlarına, TGA çekimlerini gerçekleştiren ve Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı imkanlarından yararlanmamı sağlayan İTÜ Enerji Enstitüsü bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a, Araş.Gör. Neslihan Yuca'ya teşekkür ederim.Selenyumun aktivasyonunda İTÜ TRIGA MARK II Reaktöründe yapılan ışınlamaları gerçekleştiren Reaktör Müdürü Dr. Muhittin Okka'ya, Fizik Müh. Mehmet Genceli'ye, Y. Müh. Sahip Kızıldağ'a ve Y.Müh. Mehmet Mercimek'e teşekkür ederim; Dr. Muhittin Okka'ya ve Sahip Kızıldağ'a tez çalışmam süresince desteklerini ve yardımlarını esirgemedikleri ve güzel sohbetleri ve ikramlarıyla motive ettikleri için ayrıca teşekkür ediyorum. Deneysel çalışmalar sırasında ortaya çıkan aksaklıkların giderilmesinde büyük emekleri olan, elektrik teknisyeni Murat Oğuz'a, mekanik teknisyeni Recep Muslu'ya ve bilgi işlem sorumlusu Egemen Düren'e teşekkür ederim.Tez konusunun belirlenmesi sırasında radyoaktif atıklarla ilgili çalışabileceğimi belirterek beni yönlendiren ÇNAEM Müdürü Doç. Dr. Erdal Osmanlıoğlu'na teşekkür ederim. Çalışmalarımın düzenli bir şekilde yürütülmesinde beni destekleyen ve imkan sağlayan Maden Mühendisliği Bölüm başkanları Prof.Dr. Gündüz Ökten ve Prof. Dr. Orhan Kural'a teşekkür ediyorum. Bilgileri ve deneyimleriyle çalışmalarımda beni yönlendiren tez izleme komitesi üyeleri'nden Prof. Dr. Filiz Baytaş'a teşekkür ederim. Doktora programına başlamam konusunda beni teşvik eden, her zaman destekleyen ve moral veren eşime ve aileme, özellikle oğlum başta olmak üzere ailemin tüm bireylerine gösterdikleri sabırdan ve verdikleri destekten dolayı çok teşekkür ediyorum. Ayrıca, çalışmalarımda büyük emeği olan, her zaman beni destekleyen, yönlendiren ve motive eden tez hocam Y.Doç.Dr. Sevilay Hacıyakupoğlu'na, öncelikle hayata bakış açımda meydana gelen olumlu değişimlere neden olan yaşam felsefesini benimle paylaştığı için, her zaman güler yüzlü, mutlu ve olumlu olduğu için, deneysel çalışma koşullarının ayrıntılarını birebir gösterdiği için, çalışmalara farklı zamanlarda farklı bakış açılarıyla bakabilmeyi gösterdiği için ve çalışma sırasındaki emekleri ve ayırdığı zaman için teşekkür ediyorum.

Eylül, 2011

Esra Oruçoğlu

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
SEMBOL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxv
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
2. RADYOAKTİF ATIKLAR.....	3
2.1 Radyoaktif Atık Yönetimi	6
2.2 Yüksek Düzeyli Radyoaktif Atıkların Gömülmesi	8
2.3 Radyonüklitlerin Jeolojik Ortamdaki Davranışı.....	10
3. SELENYUM VE ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	15
4. SELENYUM ANYONLARININ ADSORPSİYONU	21
4.1 Demir ve Apatit Minerallerine Adsorpsiyon	21
4.2 Aluminyum Bileşiklerinde Adsorpsiyon	24
4.3 Killerde Adsorpsiyon.....	26
4.4 Tabakalı Çift Hidroksitlerde Adsorpsiyon	27
4.5 Organik Malzemelerde Adsorpsiyon	30
4.6 Adsorpsiyonda Kullanılan Diğer Malzemeler	31
4.7 Adsorpsiyonu Arttırmak için Kullanılması Önerilen Malzemeler	33
5. BENTONİT, ORGANO-BENTONİT, İNORGANO-BENTONİT VE ORGANO-İNORGANO-BENTONİTLER	35
5.1 Bentonitler	35
5.1.1 Killerin yapısı	35
5.1.2 Montmorillonit minerali ve bentonitlerin yapısı	36
5.1.3 Bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları.....	37
5.2 Organo-bentonitler	40
5.2.1 Organo-bentonitlerin üretilmesi.....	40
5.2.2 Organo-bentonitlerin karakterizasyonu	44
5.2.3 Organo-bentonit oluşumunu etkileyen faktörler.....	45
5.2.4 Organo-bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları	46
5.2.5 Organo-bentonitlerle adsorpsiyon çalışmaları	47
5.3 İnorgano-bentonitler	52
5.3.1 Sütunlaştırılmış killer	52
5.3.1.1 Kullanılan kil türleri.....	56
5.3.1.2 Kullanılan sütunlaştırıcı madde türleri	56
5.3.1.3 Al polikasyonlarının hazırlanması	57
5.3.2 Sütunlaştırılmış killerin üretilmesi.....	60
5.3.3 İnorgano-bentonitlerin karakterizasyonu	64
5.3.4 İnorgano-bentonit oluşumunu etkileyen faktörler.....	65
5.3.5 İnorgano-bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları	68

5.3.6 İnorgano-bentonitlerle kataliz ve adsorpsiyon çalışmaları.....	70
5.4 Organo-inorgano-bentonitler	72
5.4.1 Organo-İnorgano-bentonit kullanılarak yapılan çalışmalar	75
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN BAŞLICA YÖNTEMLER	79
6.1 Gamma Spektroskopisi	79
6.1.1 Gama radyasyonu	81
6.1.2 Gama radyasyonu algılayıcıları	83
6.1.3 Gama spektrometri sistemi.....	86
6.1.4 Gama spektrometresinin kalibrasyonu	88
6.1.4.1 Enerji kalibrasyonu	88
6.1.4.2 Verim kalibrasyonu	89
6.1.5 Algılanabilir en düşük aktivite	90
6.1.6 Algılama limiti	90
6.2 Nötron Aktivasyon Analizi	92
6.2.1 Nötron aktivasyon analizi yöntemleri	93
6.2.1.1 Mutlak yöntem	93
6.2.1.2 Karşılaştırma yöntemi.....	94
6.2.2 Nötron akısının belirlenmesi	95
6.3 Adsorpsiyon	97
6.3.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	98
6.3.2 Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi ve dağılım katsayısı	98
6.3.3 Adsorpsiyon izotermi	100
6.3.3.1 Langmuir izotermi	101
6.3.3.2 Freundlich izotermi	103
6.3.4 Adsorpsiyon kinetiği	104
6.3.4.1 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli	104
6.3.4.2 Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli	105
6.3.4.3 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli	106
6.3.4.4 Sanal 1. dereceden reaksiyon	107
6.3.4.5 Sanal 2.dereceden tersinir reaksiyon.....	108
6.3.5 Adsorpsiyon Yöntemleri	109
6.3.5.1 Statik yöntem.....	109
6.3.5.2 Dinamik yöntemler.....	110
6.3.6 Adsorpsiyon izotermelerinin kullanımı	111
6.4 Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	112
6.4.1 X-ışını kırınımı analizi.....	112
6.4.2 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi	114
6.4.3 Termogravimetrik analiz	118
6.4.4 Brunauer Emmet Teller yöntemi	120
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	121
7.1 Deneylerde Kullanılan Bentonitler ve Özellikleri	121
7.2 ⁷⁵ Se Radyoizotopu Üretimi ve Ölçümler	124
7.2.1 Nötron aktivasyonu ile ⁷⁵ Se eldesi	125
7.2.2 Gama spektroskopisinde kullanılan ölçüm sistemleri.....	126
7.2.2.1 Aktivite zaman düzeltmeleri yapılması	128
7.2.2.2 Enerji ve verim kalibrasyonunun yapılması	129
7.2.3 Algılanabilir en düşük aktivitenin belirlenmesi.....	130
7.2.4 Algılama limitinin belirlenmesi	130
7.2.5 Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi deneyleri	131
7.2.5.1 Reaktör nötron akısı belirlenmesi deneyleri	132
7.2.5.2 Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi deneyleri	132
7.3 Adsorpsiyon ve Modifikasyon Deneyleri	133
7.3.1 Adsorpsiyon deneyleri ve ilgili hesaplamalar	133
7.3.1.1 ⁷⁵ Se izotopu ölçümleri ve konsantrasyon hesaplamaları	137

7.3.1.2 Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi ve dağılım katsayısı hesaplanması	137
7.3.2 Bentonitlerle Deneyler	138
7.3.2.1 Çankırı ara bentoniti ile deneyler	138
7.3.2.2 Reşadiye sodyum bentoniti ile deneyler	138
7.3.3 Bentonit Modifikasyonu ve İlgili Deneyler	139
7.3.3.1 Modifiye bentonit üretimi ve üretim koşullarının adsorpsiyona etkisi	139
7.3.3.2 Modifiye bentonitlerin karakterizasyonu	147
7.3.3.3 Adsorpsiyon deney koşullarının modifiye bentonitlerde adsorpsiyona etkisi	147
7.3.4 Adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları.....	149
7.3.5 Adsorpsiyon izotermi hesaplamaları	149
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMELERİ.....	151
8.1 ⁷⁵ Selenyum Radyoizotopu Üretimi ve Ölçümleri Sonuçları	151
8.1.1 Enerji ve verim kalibrasyonu sonuçları.....	151
8.1.2 Algılanabilir en düşük aktivite sonuçları	153
8.1.3 Algılama limiti deney sonuçları	153
8.1.4 Üretilen selenyum ve aktivite hesaplamaları	158
8.1.4.1 Akı tayini sonuçları.....	158
8.1.4.2 ⁷⁵ Se aktivitesi sonuçları	160
8.2 Adsorpsiyon ve Modifikasyon Deneyleri Sonuçları	161
8.2.1 Bentonit deneyleri sonuçları	161
8.2.1.1 Çankırı ara bentoniti deneyleri sonuçları	161
8.2.1.2 Reşadiye sodyum bentoniti deneyleri sonuçları	166
8.2.2 Modifiye bentonitlerle ilgili deney sonuçları	168
8.2.2.1 Modifiye bentonit üretim koşullarının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları	168
8.2.2.2 Modifiye bentonitlerin karakterizasyon sonuçları	176
8.2.2.3 Adsorpsiyon deney koşullarının modifiye bentonitlerde adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları.....	189
8.2.3 Adsorpsiyon kinetiği sonuçları	201
8.2.3.1 1.dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları	201
8.2.3.2 Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları	202
8.2.3.3 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları	203
8.2.3.4 Sanal 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları	203
8.2.3.5 Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları	204
8.2.4 Adsorpsiyon izotermi sonuçları	205
8.2.4.1 Langmuir izotermi	206
8.2.4.2 Freundlich izotermi	206
9. SONUÇLAR	209
KAYNAKLAR	217
EKLER	235
ÖZGEÇMİŞ	253

KISALTMALAR

⁷⁵ Se	: Selenyum radyoizotopu
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AMBERLITE IRA 67	: İyon değiştirici
BE-Cl	: Benzetonyum klorür
BET	: Brunauer Emmet Teller
Ca-bentonit	: Kalsiyum bentonit
CR	: Kadmiyum Oranı
d ₀₀₁	: Bazal boşluk mesafesi
DDA	: Düşük düzeyli atık
DDOA-Br	: Dimetil dioktadesil amonyum bromür
DIN	: Deutsche Industrie Norm
DODA/KY	: Kısa Yarı Ömürlü, Düşük ve Orta Düzeyli Radyoaktif Atık
DODA/UY	: Uzun Yarı Ömürlü, Düşük ve Orta Düzeyli Radyoaktif Atık
DOR	: Doğal ortam radyasyonu
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
DPyDD-Br ₂	: 1.12-Dipiridinyum dodekan dibromür
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DTG	: Deferansiyel termal gravimetri
DUOLITE A7	: İyon değiştirici
EDTA	: Arıtma ürünü organik ligand
Eh	: Redoks potansiyeli
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GLU	: Beton içinde kullanılan organik bileşen
HAO	: Hidro-aluminyum-oksit
HAP	: Hidroksi-aluminyum polimer
HAS-Mt	: Hidroksi-alüminosilikat montmorillonit
HASP	: Hidroksi-aluminyum silikat polimer
HDPy ⁺	: 1-Heksadesil piridinyum katyonu
HDPy-Cl	: 1-Heksadesil piridinyum klorür
HDTMA ⁺	: Heksadesil trimetil amonyum katyonu
HDTMA-Br	: Heksadesil trimetil amonyum bromür
HDTMA-Cl	: Heksadesil trimetil amonyum klorür
HPC	: Hidrate olmuş Portland çimentosu
HyAl	: Polimerik hidroksi-aluminyum katyonları
HyAl-Mt	: Polimerik hidroksi-aluminyum- montmorillonit kompleksi
HyA-Mt	: Hidroksi-aluminyum montmorillonit
HyFe	: Polimerik hidroksi-demir katyonları
HyFeAl	: Polimerik hidroksi-demir hidroksi-aluminyum katyonları
HyFeAl-Mt	: Polimerik hidroksi-demir-hidroksi-aluminyum-montmorillonit kompleksi
HyFe-MT	: Polimerik hidroksi-demir-montmorillonit kompleksi
IAEA	: International Atomic Energy Agency (Uluslararası Atom Enerji Ajansı)
IR	: Kızıl ötesi
ISA	: Selülozun temel bozunum ürünü

K	: Kelvin
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
KMK	: Kritik misel konsantrasyonu
M	: Molarite
MIK	: Merkezi ışınlama kanalı
MTA	: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü
MTOA-Br	: Metil trioktadesil amonyum bromür
NAA	: Nötron aktivasyon analizi
NAAL	: Nötron aktivasyon analizi laboratuvarı
Na-bentonit	: Sodyum bentonit
NEA	: Nuclear Energy Agency (Nükleer Enerji Ajansı)
Nirex/DEFRA	: Nuclear Industry Radioactive Waste Executive/ Department for the Environment, Food and Rural Affairs, UK (Birleşik Krallık Nükleer Endüstri Radyoaktif Atık İdaresi, Çevre, Gıda ve Tarım Bölümü)
ODA	: Orta düzeyli radyoaktif atık
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development (İktisadi İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı)
ÖİK	: Özel İhtisas Komisyonu
pH_{pzc}	: Sıfır yük noktasındaki pH
pK	: Asitlik sabitinin negatifinin logaritması
R-sb	: Reşadiye sodyum bentoniti
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SI	: The International System of Units (Uluslararası Birim Sistemi)
sR-sb	: Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti
TÇH	: Tabakalı çift hidroksitler
TDTMA-Br	: Tetradesil trimetil amonyum bromür
TEM	: Transmisyon elektron mikroskopisi
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TOC	: Toplam organik karbon miktarı
TS	: Tavşan sistemi
UNSCEAR	: The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (Birleşmiş Milletler Atomik Radyasyonun Etkileri Bilimsel Komitesi)
USEPA	: United States Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Ajansı)
UV-Vis	: UV ve görünür bölge spektroskopisi
WHO	: World Health Organisation (Dünya Sağlık Örgütü)
XAS	: X-ışını absorpsiyon spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı analizi
YAM	: Yüzey aktif madde
YDA	: Yüksek düzeyli radyoaktif atık

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : IAEA tarafından hazırlanan atık sınıflandırma sistemi (IAEA, 1994). ..	4
Çizelge 2.2 : IAEA'na bildirilen dünyada üretilen radyoaktif atık miktarı (Url-1).....	5
Çizelge 3.1 : Selenyumun fiziksel, kimyasal ve nükleer özellikleri.	16
Çizelge 5.1 : Başlıca bentonit gruplarının ortalama kimyasal analiz sonuçları, (Akbulut, 1996).	37
Çizelge 5.2 : 25 ve 70 °C'de kısmen nötralle edilen ve 25°C'de 1 gün yaşlandırılan Al türleri, (Wang ve diğ., 2003).	59
Çizelge 6.1 : R-sb'nin FTIR spektrum verisi	117
Çizelge 7.1 : Tokat ilinde bulunan yataklar, kalitesi ve rezerv bilgileri, Url-6.	122
Çizelge 7.2 : Ç-ab'nin ve R-sb'nin karakterizasyonu, (Çelik, 2010; Boylu ve diğ., 2010).	122
Çizelge 7.3 : Ç-ab'nin ve R-sb'nin minerolojik içeriği, (Çelik, 2010; Boylu ve diğ., 2010).	123
Çizelge 7.4 : Destile suyun analiz sonuçları.	124
Çizelge 7.5 : DSROL'de bulunan dedektörün performans özellikleri.....	127
Çizelge 7.6 : NAAL'ında bulunan dedektörün performans özellikleri.....	128
Çizelge 7.7 : Eu-152 kaynağının nükleer özellikleri.	129
Çizelge 7.8 : ¹⁹⁸ Au nükleer özellikleri, (Firestone, 1998).	132
Çizelge 7.9 : Aktiflenen selenyum miktarının hesaplanmasında kullanılan veriler, (Erdtman ve Kayser, 1988; Pfennig ve diğ., 1995).	132
Çizelge 8.1 : DSROL'de enerji kalibrasyonu sonuçları.	151
Çizelge 8.2 : NAAL'nda Eu-152 standart nokta kaynağının 28 cm'den ölçüm sonuçları.....	152
Çizelge 8.3 : DSROL'de Eu-152 standart nokta kaynağının 18 cm'den ölçüm sonuçları.....	153
Çizelge 8.4 : DSROL'de Eu-152 standart nokta kaynağının 7 cm'den ölçüm sonuçları.....	153
Çizelge 8.5 : MDA değeri ve ilgili veriler.	153
Çizelge 8.6 : Işınlanan ⁷⁴ Se miktarları için hesaplanan aktivite değerleri.	154
Çizelge 8.7 : En küçük kareler yöntemi ile kalibrasyon eğrisinin oluşturulması.	154
Çizelge 8.8 : MIK ve TS'de ışınlanan örnekler için ⁷⁴ Se miktarları ve aktiviteleri..	156
Çizelge 8.9 : Altın folyoların hesaplanan aktivite değerleri.....	157
Çizelge 8.10 : Deneysel koşullara göre elde edilen ⁷⁴ Se algılama limiti değerleri..	158
Çizelge 8.11 : Birinci ışınlama sonrasında altın folyoların aktiviteleri.....	159
Çizelge 8.12 : İkinci ışınlama sonrasında altın folyoların aktiviteleri.....	159
Çizelge 8.13 : Tavşan sistemi için elde edilen termal ve epitermal akı.	159
Çizelge 8.14 : Aktivite hesaplamaları için deney koşulları ve sonuçlar.	160
Çizelge 8.15 : Altın akı monitörlerinin aktivitelerinin oranı.....	160
Çizelge 8.16 : ⁷⁵ Se aktivitesi ve ışınlanarak radyoaktif hale gelen Se miktarı verileri.	161
Çizelge 8.17 : Ara bentonit ön deneyleri sonuçları.	162
Çizelge 8.18 : Ara bentonit ön deneyleri adsorpsiyon sonuçları.	162
Çizelge 8.19 : Ç-ab ile katı/sıvı oranı deneyleri analiz sonuçları.	163
Çizelge 8.20 : Ç-ab ile katı/sıvı oranı deneyleri adsorpsiyon sonuçları.	164

Çizelge 8.21 : Ara bentonit ile süre deneyi analiz sonuçları.	165
Çizelge 8.22 : Ara bentonit ile süreye bağlı adsorpsiyon deneyleri sonuçları.	165
Çizelge 8.23 : R-sb ile katı/sıvı oranı deneyleri sonuçları.	166
Çizelge 8.24 : R-sb ile katı sıvı oranı adsorpsiyon deney sonuçları.	167
Çizelge 8.25 : R-sb ile süre deneyi analiz sonuçları.	167
Çizelge 8.26 : R-sb ile süre deneyi sonuçları.	168
Çizelge 8.27 : Organo-bentonitler ile deney sonuçları.	169
Çizelge 8.28 : Organo-bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.	169
Çizelge 8.29 : Üretim koşullarının etkisi deneyleri sonuçları.	169
Çizelge 8.30 : Üretim koşullarının etkisi adsorpsiyon sonuçları.	170
Çizelge 8.31 : Organo-bentonitlerde farklı miktarlarda YAM kullanımının etkisi deneyleri sonuçları.	170
Çizelge 8.32 : Organo-bentonitlerde farklı miktarlarda YAM kullanımının etkisi adsorpsiyon sonuçları.	171
Çizelge 8.33 : İnorgano-bentonitler ile deney sonuçları.	171
Çizelge 8.34 : İnorgano-bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.	172
Çizelge 8.35 : Organo-inorgano-bentonitlerle deney sonuçları.	172
Çizelge 8.36 : Organo-inorgano-bentonitlerle adsorpsiyon sonuçları.	173
Çizelge 8.37 : $[Al^{+3}]$ /kil oranının etkisi deneyleri sonuçları.	174
Çizelge 8.38 : $[Al^{+3}]$ /kil oranının etkisi adsorpsiyon sonuçları.	174
Çizelge 8.39 : $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının etkisi deneyleri sonuçları.	175
Çizelge 8.40 : $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının etkisi adsorpsiyon sonuçları.	175
Çizelge 8.41 : Çeşitli malzemelerdeki BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.	186
Çizelge 8.42 : Modifiye bentonitler ile katı/sıvı oranı deneylerinin analiz sonuçları.	190
Çizelge 8.43 : Modifiye bentonitler ile katı sıvı oranı adsorpsiyon deney sonuçları.	191
Çizelge 8.44 : Modifiye bentonitler ile süre deneylerinin analiz sonuçları.	192
Çizelge 8.45 : Modifiye bentonitler ile süre deneyi sonuçları.	193
Çizelge 8.46 : Modifiye bentonitler ile pH deneylerinin analiz sonuçları.	194
Çizelge 8.47 : Modifiye bentonitler ile pH deneyleri sonuçları.	195
Çizelge 8.48 : Modifiye bentonitler ile konsantrasyon deneyleri sonuçları.	198
Çizelge 8.49 : Modifiye bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.	199
Çizelge 8.50 : Farklı zamanlarda aynı koşullardaki adsorpsiyon deneyleri.	201
Çizelge 8.51 : 1. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.	202
Çizelge 8.52 : Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.	203
Çizelge 8.53 : 2. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.	203
Çizelge 8.54 : Sanal 1. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.	204
Çizelge 8.55 : Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.	205
Çizelge 8.56 : Modifiye bentonitler ile Langmuir izotermleri parametreleri.	206
Çizelge 8.57 : Modifiye bentonitler ile Freundlich izotermleri parametreleri.	207
Çizelge C.1 : TS'de ve MIK'nda gerçekleştirilen ışınlamalar ve uygulanan deneyler..	238
Çizelge D.1 : DSROL sisteminde ^{152}Eu radyoizotopu için .txt uzantılı rapor dosyası çıktısı.	240
Çizelge D.2 : NAA sisteminde ^{197}Au radyoizotopu için .pdf uzantılı rapor dosyası...	243
Çizelge E.1 : 1 mM H_2SeO_3 çözeltisiyle farklı pH'lar için elde edilen veriler.	244
Çizelge F.1 : Çankırı ara bentonit ile katı/sıvı oranı ve konsantrasyon deneyleri koşulları.	245
Çizelge F.2 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM türünün ^{75}Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	245
Çizelge F.3 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan kıvam süresinin ^{75}Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	245

Çizelge F.4 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının ⁷⁵ Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	246
Çizelge F.5 : İnorgano-bentonitler ile deney koşulları.	246
Çizelge F.6 : Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının ⁷⁵ Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	246
Çizelge F.7 : Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan [Al ⁺³] /kil oranının ⁷⁵ Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	247
Çizelge F.8: Organo-inorgano-bentonit Organo-bentonit üretiminde kullanılan [OH ⁻]/[Al ⁺³] molar oranının ⁷⁵ Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.	247
Çizelge F.9 : Modifiye bentonitler ile katı/sıvı oranı deneyleri koşulları.	248
Çizelge F.10 : Modifiye bentonitler ile süre deneyleri koşulları	249
Çizelge F.11 : Modifiye bentonitler ile pH deneyleri koşulları.....	250
Çizelge F.12 : Modifiye bentonitler ile konsantrasyon deneyleri koşulları.	251

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Nükleer yakıt döngüsünde yıllık üretilen oransal atık miktarı, (Mc Ginnes, 2007).....	5
Şekil 2.2 : Dünyada işlenip geçici depolanmış radyoaktif atık miktarının yıllara göre değişimi.....	6
Şekil 2.3 : Dünyada işlenip gömülen radyoaktif atık miktarının yıllara göre değişimi.....	6
Şekil 2.4 : Yeraltı depolama tesisi görünümü ve atık yerleştirme şekli, Chegbeleh ve diğ., (2008) den uyarlanmıştır.....	9
Şekil 4.1 : Hematit (100) üzerinde oluşan Se(IV) yüzey kompleksi modeli, (Catalano ve diğ., 2006).	23
Şekil 4.2 : Selenitin HAO üzerine a) iç küre kompleksi b) dış küre kompleksi adsorpsiyon mekanizması ile soğurulması, (Peak, 2006).	25
Şekil 4.3 : Tabakalı çift hidroksit yapısı, Goh ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.	28
Şekil 5.1 : Kil minerallerinde bulunan tabaka yapıları a) tetrahedral tabaka b) oktahedral tabaka, (Murray, 2007).....	35
Şekil 5.2 : Üç tabakalı kil mineralinin yapısı, (Çinku ve diğ., 2010).	36
Şekil 5.3 : Organik YAM olarak kullanılan çeşitli bileşikler (1-heksadesil piridinyum klorür (HDPy-Cl), heksadesil trimetil amonyum klorür (HDTMA-Cl), benzetonyum klorür (BE-Cl), 1,12-dipiridinyum dodekan dibromür (DPyDD-Br ₂), Riebe ve diğ. (2005) ten uyarlanmıştır.....	42
Şekil 5.4 : Alkil amonyum iyonlarının simektit tipi killerin ara tabaka boşluklarındaki yerleşimleri: a) tek tabakalı yapı b) iki tabakalı yapı c) pseudo üç tabakalı yapı d) parafin tipi yapılar, Lagaly ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.	44
Şekil 5.5 : Sütunlaştırılmış kil mineralinin yapısı, (Url-2).....	53
Şekil 5.6 : Al ₁₃ katyonunun yapısı, Kloprogge, (1998) den uyarlanmıştır.	58
Şekil 5.7 : 25 °C'de kısmen nötralize edilen ve 25°C'de 1 gün yaşlandırılan Al türleri, Wang ve diğ. (2003) den uyarlanmıştır.....	60
Şekil 5.8 : Sütunlaştırılmış kil minerallerinin üretilmesi şematik diyagramı, Ding ve diğ., (2001) den uyarlanmıştır.....	61
Şekil 5.9 : Seyreltik ve konsantre çözeltilerde farklı sütunlaştırma yöntemleri, Bergaya ve diğ., (2006) dan uyarlanmıştır.....	62
Şekil 5.10 : Sütunlaştırılmış kil üretimi, Gil ve diğ. (2000) den uyarlanmıştır.....	63
Şekil 5.11 : Al ile sütunlaştırılmış kilin yapısı, Bergaya ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.	68
Şekil 6.1 : Fotoelektrik olay, (Url-3)	82
Şekil 6.2 : Compton saçılması, (L'Annunziata ve Burkart, 2007).	82
Şekil 6.3 : Çift oluşumu, (L'Annunziata ve Burkart, 2007).....	83
Şekil 6.4 : Radyasyon ölçüm sistemlerinin temel bileşenleri, Tsoulfanidis ve Landsberger (2010) dan uyarlanmıştır.....	83
Şekil 6.5 : Gaz dolgulu dedektörlerde bulunan düzeneklerin şematik görünümü, Smith ve Lucas (1991) den uyarlanmıştır.	84
Şekil 6.6 : Sintilasyon dedektörlerinde bulunan düzeneklerin şematik görünümü, Smith ve Lucas (1991) den uyarlanmıştır.	84

Şekil 6.7 : Yarı iletken dedektörlerde bulunan düzeneğin şematik görünümü, Smith ve Lucas, (1991) den uyarlanmıştır.	85
Şekil 6.8 : Germanyum dedektör düzeneği kesiti, Friedlander ve diğ. (1981) den uyarlanmıştır.	86
Şekil 6.9 : Adsorpsiyon izotermi a) "C" tipi izoterm, b) "L" tipi izoterm, d) "H" tipi izoterm, d) "S" tipi izoterm.	100
Şekil 6.10 : Bazı genel adsorpsiyon izotermi, Geankoplis, (2003) ten uyarlanmıştır.	101
Şekil 6.11 : Pb (II)'nin MX-80 bentonite adsorpsiyonu için Langmuir izotermi, Xu ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.	102
Şekil 6.12 : Pb (II)'nin MX-80 Bentonite Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi, Xu ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.	103
Şekil 6.13 : 1.dereceden reaksiyon hızı.	105
Şekil 6.14 : Tek bileşenli 2.dereceden reaksiyon hızı.	107
Şekil 6.15 : Sanal 1. dereceden reaksiyon hızı.	108
Şekil 6.16 : Kesikli adsorpsiyon yöntemi düzeneği, (Balcı, 2007).	109
Şekil 6.17 : Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon düzeneğinin akım şeması, Benkli ve diğ. (2005) ten uyarlanmıştır.	110
Şekil 6.18 : Su ile akışkan yataklı kolonda adsorpsiyon düzeneğinin akım şeması, (Özdemir, 1999).	111
Şekil 6.19 : Tek basamaklı kesikli deney sistemi şematik diyagramı, Doğan ve Alkan, (2003) ten uyarlanmıştır.	111
Şekil 6.20 : Orijinal MX-80 bentonitin ve farklı konsantrasyonlarda HDPy+ katyonu ile modifiye edilmiş MX-80 bentonitin XRD spektrumları, Dulst ve Bors (2000) den uyarlanmıştır.	113
Şekil 6.21 : Farklı yöntemlerle üretilen organo-bentonitlerin XRD spektrumları, Baldassari ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.	114
Şekil 6.22 : Organo-bentonit örneğinin FTIR spektrumu görüntüsü, Majdan ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.	115
Şekil 6.23 : Aynı bazal boşluk mesafesine sahip iki organo-bentonitdeki farklı a) trans ve b) gauche yerleşimleri, Vaia ve diğ. (1994) den uyarlanmıştır.	115
Şekil 6.24 : Orijinal bentonit ve organo-bentonitlerin FTIR analiz spektrumları, (Yıldız ve diğ., 2006).	116
Şekil 6.25 : 4000-3000 ve 2000-400 cm^{-1} aralığı için FTIR spektrumları a) R-sb, b-d) 1.8, 2.0, ve 2.2 değerlerindeki $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranları için modifiye edilmiş R-sb'leri, Tabak ve diğ. (2007) den uyarlanmıştır.	118
Şekil 6.26 : Na-bentonit ile organo-bentonitin DTA eğrilerinin karşılaştırılması, Xie ve diğ. (2001a) dan, uyarlanmıştır.	119
Şekil 7.1 : İTÜ Enerji Enstitüsü a) DSROL b) NAAL.	126
Şekil 7.2 : Ölçüm için hazırlanan ve dedektörde ölçülen örnek.	128
Şekil 7.3 : a) Işınlama için hazırlanmış örnekler b) TS'de c) MIK'da ışınlamada kullanılan tüpler.	131
Şekil 7.4 : H_2SeO_3 asidi türlerinin pH'a bağlı değişimini gösteren tür grafikleri.	134
Şekil 7.5 : Adsorpsiyona hazırlanan örnekler ve çalkalayıcı su banyosunda deneyler.	135
Şekil 7.6 : Adsorpsiyon sonrası örneklerin görüntüsü.	135
Şekil 7.7 : Modifiye bentonit üretimi aşamaları.	139
Şekil 7.8 : Organo-bentonit üretimi aşamaları.	140
Şekil 7.9 : Süzüntülerde Cl^- tespiti için yapılan AgNO_3 testi.	141
Şekil 7.10 : Üretilen organo-bentonitlerden örnekler.	141
Şekil 7.11 : Oda koşullarında yaşlandırılan Al-polihidroksi çözeltisi.	144
Şekil 7.12 : Organo-inorgano-bentonit üretimi aşamaları.	145
Şekil 7.13 : pH/sıcaklık kombine elektrodu ve kombine ORP.	148
Şekil 8.1 : Enerji kalibrasyon eğrisi ve denklemi.	152

Şekil 8.2 : TS için kalibrasyon eğrileri a) DSROL b) NAAL ölçüm sisteminde.	155
Şekil 8.3 : MIK için kalibrasyon eğrileri a) DSROL b) NAAL ölçüm sisteminde.	155
Şekil 8.4 : DSROL sisteminde kalibrasyon eğrileri a) TS için b) MIK için.	157
Şekil 8.5 : Adsorpsiyon sonrası dengedeki çözeltilerdeki pH değerleri.	162
Şekil 8.6 : Ara bentonit ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	164
Şekil 8.7 : Süreye göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	165
Şekil 8.8 : R-sb ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	167
Şekil 8.9 : YAM miktarının adsorpsiyona etkisinin değişimi.	173
Şekil 8.10 : Farklı özelliklerde hazırlanan organo-inorgano-bentonitlerde ⁷⁵ Se adsorpsiyonu verimi.	175
Şekil 8.11 : sR-sb XRD spektrumu.	176
Şekil 8.12 : Organo-bentonit (O-9) XRD spektrumu.	176
Şekil 8.13 : Organo-inorgano-bentonit (OI-9) XRD spektrumu.	177
Şekil 8.14 : Organo-inorgano-bentonit (OI-13) XRD spektrumu.	177
Şekil 8.15 : İnorgano-bentonit (I-3) XRD spektrumu.	177
Şekil 8.16 : sR-sb ve modifiye ürünlerin XRD spektrumları karşılaştırması.	179
Şekil 8.17 : sR-sb FTIR spektrumu.	180
Şekil 8.18 : O-9 FTIR spektrumu.	180
Şekil 8.19 : OI-9 FTIR spektrumu.	180
Şekil 8.20 : OI-13 FTIR spektrumu.	181
Şekil 8.21 : I3 FTIR spektrumu.	181
Şekil 8.22 : sR-sb ve modifiye ürünlerin FTIR spektrumları karşılaştırması.	182
Şekil 8.23 : sR-sb'nin TGA/DTG analizi spektrumu.	183
Şekil 8.24 : O-9 TGA/DTG analizi spektrumu.	183
Şekil 8.25 : OI-9 TGA/DTG analizi spektrumu.	184
Şekil 8.26 : OI-13 TGA/DTG analizi spektrumu.	184
Şekil 8.27 : I3 TGA/DTG analizi spektrumu.	184
Şekil 8.28 : sR-sb ve modifiye ürünlerin DTG analizi spektrumları.	185
Şekil 8.29 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin XRD spektrumlarının karşılaştırılması.	187
Şekil 8.30 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.	188
Şekil 8.31 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin DTG spektrumlarının karşılaştırılması.	189
Şekil 8.32 : Modifiye bentonitler ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu.	191
Şekil 8.33 : Süreye bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	193
Şekil 8.34 : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerin Eh- pH diyagramı.	195
Şekil 8.35 : pH değerine bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	196
Şekil 8.36 : Başlangıç konsantrasyonuna göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.	199
Şekil 8.37 : 1. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri.	202
Şekil 8.38 : Tersinir 1.dereceden reaksiyon kinetiği.	202
Şekil 8.39 : 2. dereceden reaksiyon kinetiği.	203
Şekil 8.40 : Sanal 1. dereceden reaksiyon kinetiği.	204
Şekil 8.41 : Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetiği.	204
Şekil 8.42 : Modifiye bentonitlerle adsorpsiyon izotermi.	205
Şekil 8.43 : Modifiye bentonitler ile Langmuir izotermi.	206
Şekil 8.44 : Modifiye bentonitler ile Freundlich izotermi.	206
Şekil A.1 : ⁷⁵ Se radyoizotopunun radyoaktif bozunum şeması, (Firestone, 1998).	236
Şekil B.1 : Türkiye'deki görünür ve mümkün bentonit rezervleri, (Url-4).	237
Şekil D.1 : DSROL sisteminde ¹⁵² Eu radyoizotopu için .spc uzantılı spektrum dosyası çıktısı.	239
Şekil D.2 : NAA sisteminde ¹⁹⁷ Au radyoizotopu için .cnf uzantılı spektrum dosyası çıktısı.	242

Şekil G.1 : DSROL sisteminde 4mM konsantrasyon için OI-13 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon öncesi ve sonrası ⁷⁵Se radyoizotopu spektrumlarının karşılaştırıldığı .spc uzantılı spektrum dosyası görüntüleri.....252

SEMBOL LİSTESİ

ε	: Dedektör verimi
ε_E	: Spktrumun herhangi bir yerindeki E enerjisi için verim
Φ_{epi}	: Epitermal akı
σ_{th}	: İzotopun termal nötron tesir kesiti
Φ_{th}	: Termal akı
σ	: Atomun nötron tesir kesiti
λ	: Bir radyonüklidin bozunum sabiti
φ	: Nötron akısı
$[\text{Se}]_s$: Belirli bir süre sonraki selenyum soğurulma miktarı
$[\text{Se}]_{s,d}$: Dengedeki selenyum soğurulma miktarı
A	: Aktivite (bozunum/s)
a	: Ölçülen radyonüklite dönüşen izotopun bolluğu
a	: y eksenini kestiği nokta
A_0	: Işınlama sonundaki bozunum hızı
$A_0, \text{örnek}$: Örneğin ışınlama sonundaki an için ya da bir referans nokta için bulunan bozunum hızı
A_0, std	: Standartın ışınlama sonundaki an için ya da bir referans nokta için bulunan bozunum hızı
a_1, a_2, a_3	: Enerji kalibrasyonu denklemindeki sabitler
MDA	: Algılanabilir en düşük aktivite
A^{n-}	: Ara katman anyonları (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , ..)
b	: Doğrunu eğimi
C	: Çözünmüş maddenin denge konsantrasyonu
C_0	: Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (M)
C_1	: Kirleticinin düşürülmek istenen konsantrasyonu (M)
C_e	: Denge durumunda çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu
C_f	: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan konsantrasyon (M)
C_i	: İlk selenyum konsantrasyonu
CR	: Kadmiyum oranı
C_t	: t anında çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu (M)
dN	: Kısa zamanda bir radyonüklit örneğindeki atom sayısı
DOR	: Doğal ortam radyasyonu
dt	: Kısa zaman
E	: Enerji
f	: Eklenecek organik katyon miktarının belirlendiği KDK kesri
$f_{\text{abs},n}$: Örnek ve standart için farklı nötron öz zırlaması durumlarında gereken düzeltme faktörleridir
$f_{\text{abs},\gamma}$: Örnek ve standart için farklı γ -ışını öz yutulması durumlarında gereken düzeltme faktörü
I	: Nüklitin yayınlanma olasılığına
I_{epi}	: İzotopun rezonans integrali
K	: Adsorpsiyon denge sabiti
k	: Soğurulma oranı sabiti
k_1	: İleriye doğru reaksiyon hızı
k_2	: Geriye doğru olan reaksiyon hızı

K_{a1}	: Asitlik sabiti değeri
K_{a2}	: Asitlik sabiti değeri
K_d	: Dağılım katsayısı
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
K_e	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Langmuir adsorpsiyon denge sabiti
m	: Kütle
M_A	: Atomik kütle
MA_{katyon}	: Organik katyonun moleküler ağırlığı (g/mol)
M^{II}	: 2 değerlikli katyon
M^{III}	: 3 değerlikli katyon
$m_{i, \text{örnek}}$: Örnekteki i elementinin miktarı
$m_{i, \text{std}}$: Standarttaki i elementinin miktarı
MK	: Adsorplanan maddenin moleküler kütlesi (g/mol)
M_{katyon}	: Gerekli organik katyon miktarı (g)
M_{kil}	: Kil miktarı (g)
N	: Bir radyonüklit örneğindeki verilen zamandaki atom sayısı
n	: Boyutsuz Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu sabiti
N_0	: Radyonüklitin t = 0 anında atom sayısı
N_A	: Avagadro sayısı
$P_{\text{örnek}}$: Örnek için i elementinin kaydedilen pik alanı değerleri
P_{std}	: Standart için i elementinin kaydedilen pik alanı değerleri
P	: E enerjili, pikin net alanı (bozunum/s),
P	: Spektrumda pik altındaki alan
P_E	: E enerjili, pikin net alanı (bozunum/s),
P_{epi}	: Epitermal akıda ışınlanmış örneğin net pik alanı
pK	: İyonizasyon sabitinin eksi logaritması
pK_{a1}	: 1. reaksiyon için asitlik sabiti değeri eksi logaritması
pK_{a2}	: 2. reaksiyon için asitlik sabiti değeri eksi logaritması
q	: Adsorplayan maddenin adsorpsiyon kapasitesi
q_0	: Adsorplayan madde üzerine t=0 anında adsorplanan kirlilik konsantrasyonu
q_1	: Adsorplayan madde üzerinde adsorplanan kirlilik konsantrasyonu
q_d	: 1 g adsorplayan madde tarafından adsorplanan madde miktarı
q_e	: Adsorplayan maddenin birim kütlesinde denge durumunda adsorplanan madde miktarı
q_m	: Adsorplayan maddenin birim kütlesinde adsorplanan maksimum madde miktarı
q_t	: A maddesinin adsorplayan maddedeki t anındaki konsantrasyonu
R_L	: Boyutsuz Langmuir sabiti
s_B	: Aktivitenin standart sapması
SENS	: Kullanıcının belirlediği duyarlılık yüzdesi
t	: Zaman
$t_{1/2}$: Radyonüklidin yarı ömrü
t_d	: Bekleme süresi
$t_{d, \text{örnek}}$: Örnek için bozunum süresi
$t_{d, \text{std}}$: Standart için bozunum süresi
t_i	: Işınlama süresi
t_m	: Ölçüm süresi
$t_{m, \text{örnek}}$: Örnek için ölçüm süresi
$t_{m, \text{std}}$: Standart için ölçüm süresi
t_s	: Kalibrasyon spektrumu ölçüm süresi (s)
V	: Çözelti hacmi
V_A	: Adsorplayan maddenin adsorpsiyon verimi (%)

W	: Adsorplayan madde miktarı
x	: Konsantrasyon
x_i	: Farklı konsantrasyonlar
x_{ort}	: Ortalama konsantrasyon
X_t	: A maddesinin çözültideki t anındaki kesri
y	: Aktivite
y_B	: Referans (blank) örneğin (x=0 için) aktivite ölçüm değeri
y_i	: Farklı aktiviteler
y_{i, hes}	: Regresyon denklemleri kullanılarak hesaplanan aktivite değeri
y_{ort}	: Ortalama aktivite
Z	: Moleküler eşdeğer yük

REŞADİYE BENTONİTİNİN ORGANİK VE İNORGANİK KATYONLARLA MODİFİKASYONU VE MODİFİYE ÜRÜNLERDE ⁷⁵Se RADYOİZOTOPU ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Selenyum, eksikliği veya fazlalığı canlılara zarar veren toksik bir element olduğundan, suda ve toprakta bulunan selenyum konsantrasyonu önemlidir; çevreye yayılması çeşitli maden yataklarının işletilmesi, kömür ve diğer fosil yakıtların yanması, nükleer reaktör kazaları, kullanılmış nükleer reaktör yakıt gömülerinden olan sızıntılar gibi süreçlerde olabilir. Dünyada, çok uzun yarı ömrü ve gömü tesislerinden çevreye göç edebilme özelliği nedeniyle dikkate alınan ⁷⁹Se radyoizotopunun da mevcut olduğu yüksek düzeyli radyoaktif atıkların, çevreye zarar vermeden muhafaza edilmesi konularında araştırmalar yapılmaktadır; bu çalışmalarda uygun kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı bentonit türü killer öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye’de zengin yatakları mevcut killerden Reşadiye sodyum bentonitinin ve Çankırı ara bentonitinin radyoaktif atıkların gömülmesinde tampon malzemesi olarak kullanılmasının uygun olabileceği düşüncesinden yararlanarak araştırmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda, ilk kez İTÜ TRIGA MARK II reaktöründe SeO₂ bileşiğinin nötron aktivasyonu ile, ⁷⁹Se ile benzer kimyasal özelliklere sahip, fakat kısa yarı ömürlü olan ⁷⁵Se radyoizotopunun deneysel koşullar için uygun aktivitede üretilmesi, gerçekleştirilmiştir. Üretilen radyoaktif SeO₂ ile hazırlanan çözeltilerle ilk defa Reşadiye ve Çankırı bentonitinde, kesikli adsorpsiyon yöntemiyle adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bentonitlerin adsorpsiyon verimlerinin yapısal özelliklerinden dolayı çok düşük olması nedeniyle, farklı deneysel koşullarda saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti ve farklı organik ve inorganik malzemeler kullanılarak, organo-, inorgano- ve organo-inorgano-bentonit kompozitler üretilmiş ve bu kompozitlerle farklı konsantrasyon, farklı temas süresi, farklı katı/sıvı oranı, farklı pH değeri koşullarında adsorpsiyon deneyleri, gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, ⁷⁵Se radyoizotopunun yüksek çözünürlüklü gama spektroskopik ölçümlerinden elde edilen radyoaktivite verileri kullanılarak ⁷⁹Se radyoizotopunun saf ve üretilen malzemelerde adsorpsiyonu ilk defa incelenmiştir. Bu araştırmaların yanı sıra, üretilen malzemelerin özellikleri XRD, FTIR, TGA/DTG ve BET yöntemleriyle incelenmiştir, bu veriler dikkate alınarak selenyumun adsorpsiyonu için uygun modifiye bentonit bileşikleri, adsorpsiyon koşulları ve kapasiteleri belirlenmiştir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, organik ve inorganik katyonların bir arada veya ayrı ayrı kullanılması üretim ve adsorpsiyon deney koşullarına bağlı olarak ⁷⁵Se adsorpsiyonunu önemli oranda arttırdığı görülmektedir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında elde edilen bulguların enerji, silah sanayi, tıp, nükleer reaktörler, nükleer araştırmalar, çeşitli maden yataklarının işletilmesi, cam, seramik, boya endüstrisi gibi alanlarda üretilen ve tüketilen malzemelerin oluşturduğu radyoaktif ve radyoaktif olmayan selenyum içeren atıkların neden olduğu kirliliklerin engellenebilmesi konusunda yürütülecek olan bilimsel ve teknolojik çalışmalara katkı sağlayacaktır.

MODIFICATION OF REŞADIYE BENTONITE BY USING ORGANIC AND INORGANIC CATIONS AND INVESTIGATION OF ⁷⁵Se RADIOISOTOPE ADSORPTION ON THE MODIFIED PRODUCTS

SUMMARY

Shortage and excess of selenium concentration in water and soil presents crucial importance for living species due to its necessity and toxicity. Selenium can disperse to the environment from different processes like mining activities, burning of coal and other fossil fuels, nuclear accidents, nuclear waste disposal sites. ⁷⁹Se radioisotope is one of the components of nuclear wastes and should be taken into consideration due to extremely long half life and potential migration ability through environment. In the world, many researches are executed to keep nuclear wastes in a way not to damage to environment and human health. In these studies, because of suitable chemical and physical properties, usage of bentonite type clays gains importance.

In this study, researches were applied to investigate the usage possibility of Turkish rich bentonite deposits like Reşadiye sodium bentonite and Çankırı bentonite as a buffer material in nuclear waste disposal. In this frame, with irradiation of SeO₂ at ITU TRIGA MARK II reactor, ⁷⁵Se radioisotope, that has similar chemical properties with ⁷⁹Se but shorter half life and appropriate activity for experiments, were produced by neutron activation for the first time. Investigation of the ⁷⁵Se adsorption onto Reşadiye and Çankırı bentonites were implemented by using batch adsorption method for the first time. Since selenium adsorption efficiencies of these bentonites were very low due to their structural properties, organo-, inorgano-, and organo-inorgano-bentonite composites were produced by using purified Reşadiye sodium bentonite and different organic and inorganic materials under different experimental conditions and the adsorption experiments were carried out under different experimental conditions such as different solid/liquid ratio, contact time, pH value and concentration. In the study, ⁷⁵Se radioactivity data obtained from high-resolution gamma spectroscopic measurements were used in the calculations of ⁷⁹Se adsorption onto pure and modified bentonites. Additionally, characterizations of the produced composites were determined by using XRD, FTIR, TGA/DTG and BET techniques and selenium adsorption performances onto selected modified bentonite composites for optimum experimental conditions were indicated. Evaluation of the data obtained from this study showed that usage of organic and/or inorganic cations increase the adsorption capacity of bentonite significantly, depending on the production and experimental conditions.

Therefore, the results of this study will contribute to scientific and technologic works implementing environmental pollution prevention due to radioactive and nonradioactive selenium, which is produced and consumed in a wide area like energy, war industry, medicine, mining activities, nuclear reactors, nuclear researches, glass, ceramics and pigment manufacturing.

1. GİRİŞ

Selenyum insan ve hayvan sağlığı açısından gerekli bir antioksidandır ancak aynı zamanda da kimyasal ve radyolojik olarak da zehirli bir maddedir. Dolayısıyla eksikliği de fazlalığı da canlılara zarar vermektedir. İnsan ve hayvanların tüketmeleri gereken selenyum konsantrasyonu ile zehirli olduğu için zarar verecek selenyum konsantrasyonu arasındaki fark çok az olduğundan, suda ve toprakta bulunan selenyum konsantrasyonu önem kazanmaktadır. Selenyum bileşiklerine doğada nadir rastlanır; başlıca yan metal yatakları halinde ya da kükürt, demir ve kadmiyumla birleşmiş halde bulunur. Çevreye yayılması ise kurşun, çinko, fosfat ve uranyum yataklarının işletilmesi, cevherlerin ekstraksiyonu, cam, seramik ve boya endüstrisinde, kömür ve diğer fosil yakıtların yanması sonucunda ve yüksek miktarda selenyum içeren topraklardan sulama yoluyla olur (Yılmaz ve diğer., 2007; Plant ve diğer., 2005; Chen ve diğer., 1999; Güler ve obanoğlu, 1997).

Selenyumun kullanılmış nükleer yakıtlarda bulunan çok uzun yarı ömürlü ⁷⁹Se radyoizotopunun radyolojik zararı nedeniyle, nükleer atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde muhafaza edilmesi gerekir; bu amaçla atıklar tüneller, kuyular ve sondaj delikleri gibi derin jeolojik formasyonlarda uzun ömürlü variller ve kil bazlı tampon dolgu malzemeleri kullanılarak muhafaza edilmesi planlanmaktadır. Nükleer atık gömü yöntemini uygulamayı düşünen ölkeler, atık gömü tesisi yerini seçtiklerinde yaptıkları uzun ve detaylı araştırmalar sonucu elde ettikleri bilgilerle performans değerlendirme ve risk analizleri yapmaktadırlar. Bu analizlerde radyonüklitlerin yarı ömürlerine göre hangi radyonüklitin hangi bariyeri ne kadar sürede geçeceği, hangilerinin yeryüzüne ulaşacağı ve ulaştıklarında çevreye yayacakları radyoaktivite ve bunların etkin dozlarının ne olacağı gibi konular hakkında bilgiler elde edilmektedir. Bu kapsamda kil, zeolit, granit ve benzeri jeolojik formasyonlarda Am, Ba, Cs, I, Np, Pu, Se, Sr, gibi farklı radyonüklitlerin farklı koşullarda adsorpsiyonu, tutunan nüklitlerin formasyonlardan ayrılması, formasyonlardaki radyonüklitlerin difüzyonu konularında araştırmalar yapılmıştır ve halen devam etmektedir (Jordan ve diğer., 2009; Grambow, 2008; Bruggeman ve diğer., 2005; Chen ve diğer., 1999).

Şimdiye kadar selenyum kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde, ⁷⁵Se radyoizotopunun nötron aktivasyonu ile üretilerek adsorpsiyon deneylerinde kullanıldığı ve selenyumun Reşadiye sodyum bentonitine ve Çankırı ara bentonitine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu doktora tez çalışmasında, gündeminde enerji üretimi amaçlı nükleer reaktörler kurulması olan Türkiye’de, zengin yatakları mevcut killerden Reşadiye sodyum bentonitinin ve Çankırı ara bentonitinin radyoaktif atıkların gömülmesinde tampon malzemesi olarak kullanılmasının uygun olabileceği düşüncesinden yararlanarak araştırmalar yapılmıştır. Seçilen tampon malzemesinin radyoaktif atıkların gömülmesi sırasında yeraltı suyunun radyoaktif atığa ulaşmasını geciktirmek ve atığın varillerden dışarı sızması durumunda radyonüklitlerin tampon malzemedan geçişini yavaşlatmak veya durdurmak amacıyla, çeşitli modifiye killerinin üretilmesi ve çok uzun yarı ömürlü ve gömü tesislerinden çevreye göç edebilme özelliği olan nükleer atık bileşeni ⁷⁹Se radyoizotopunun, Reşadiye sodyum bentonitine ve üretilen çeşitli modifiye ürünlerine adsorpsiyon performansının, ⁷⁵Se radyoizotopu ölçümleriyle kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak belirlenmesi ve artırılabilirliği amaçlanmıştır. Bu kapsamda, ⁷⁵Se elde edilmesi için İTÜ TRIGA MARK II nükleer araştırma reaktöründen, ⁷⁵Se miktarlarının belirlenmesi için yüksek çözünürlüklü gama spektroskopi sistemi ölçümlerinden yararlanılmıştır.

Bu doğrultuda, sodyum ve kalsiyum bentonitin özellikleri arasında özelliklere sahip olan Çankırı ara bentoniti (Ç-ab) ve katyon değiştirme kapasitesi daha yüksek olan Reşadiye sodyum bentoniti (R-sb) kullanılarak katı/sıvı oranının ve sürenin selenyum adsorpsiyonuna etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Daha sonra organik ve/veya inorganik bileşikler kullanılarak R-sb modifiye edilmiş ve ürünlerde ⁷⁵Se’in adsorpsiyon performansı deneysel olarak incelenmiştir. Deney koşullarını oluşturan parametrelerden katı/sıvı oranı, süre, pH ve konsantrasyonun ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisi araştırılarak, adsorpsiyon kinetiği incelenerek, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi oluşturularak, üretilen modifiye ürünlerin XRD, FTIR, TGA/DTG ve BET analiz yöntemleriyle karakterizasyonu gerçekleştirilerek optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.

2. RADYOAKTİF ATIKLAR

Dünyada gelişen teknoloji ile birlikte maddenin nükleer özelliklerinin kullanımı da artmaktadır. Enerji, silah sanayi, tıp, nükleer reaktörler, nükleer araştırmalar gibi birçok alanda radyoaktif malzemeler üretilmekte ve tüketilmektedir (Eisenbud, 1987). Yetkili makamlar tarafından belirlenmiş sınır değerlerinin üzerindeki konsantrasyonlarda radyonüklitleri içeren veya bu radyonüklitler tarafından kirletilen tüm maddeler, radyoaktif atık olarak tanımlanmıştır (IAEA, 1994). Farklı işlemler sonucu oluşan radyoaktif atıkların özellikleri de farklılık gösterdiğinden, değişen konsantrasyonlarda ve çeşitli fiziksel ve kimyasal formlarda radyoaktif atıklar ortaya çıkmaktadır. Tıbbi ve endüstriyel çalışmalarda kullanılan bazı işlemler sonucu düşük konsantrasyonda veya kısa yarı ömürlü atıklar oluşurken, nükleer güç santrallerinde çok yüksek konsantrasyonda ve çok uzun yarı ömürlü fisyon ürünlerini içeren yakıt atıkları oluşmaktadır (IAEA, 2001). Oluşan farklı atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde saklanması ise, aynı yöntemler uygulanmamaktadır. Atıkların depolamasından önce gereken çeşitli küçültme ve işleme işlemleri için farklı yöntemler uygulanmalıdır. Aynı şekilde radyoaktif atıkların bertarafı için de radyoaktivite düzeyine göre doğrudan deşarj, yüzeysel gömü, jeolojik formasyonda gömü gibi çeşitli yöntemler vardır.

Atık yönetimini kolaylaştırmak için radyoaktif atıkları fiziksel, kimyasal ve radyolojik özelliklerine göre sınıflandıran çok sayıda tasarım geliştirilmiştir. Bu tasarımlar ülkeden ülkeye hatta bazen ülke içinde tesisten tesise değişen terminolojilerin oluşmasına neden olmuştur. Bu durum atık yönetimi deneyimlerinin konuşulmasında, bilimsel verilerin karşılaştırılmasında, sorunlara ve atık yönetimi programının anlaşılmasına engel olmuştur (IAEA, 1994). Bu nedenle de atıkların sınıflandırılarak, radyoaktif atık yönetimi uygulanması yoluna gidilmiştir. Radyoaktif atıkların sınıflandırılması yapılırken atıktaki radyoaktif malzemenin konsantrasyonu, atığın tehlikesiz hale gelmesi için gereken süre ve atığın ısı üretip üretmediği göz önüne alınır. Nükleer güç santrallerinden çıkan yakıtlar içerisinde yüksek konsantrasyonlu, uzun yarı ömürlü ve ısı üreten fisyon ürünleri ve onların bozunmasından oluşan ürünler ve aktinitler bulunmaktadır (IAEA, 2005).

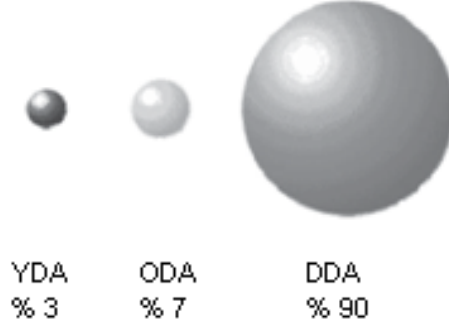
Radyoaktif atıkların sınıflandırılması ülkeden ülkeye farklılık gösterse de Avrupa ülkeleri tarafından kabul edilen sınıflandırma sistemine göre atıklar üçe ayrılmaktadır; yüksek düzeyli, orta düzeyli ve düşük düzeyli radyoaktif atıklar. Birinci kategorideki atıklar en tehlikeli olanlardır; nükleer güç santrallerinden çıkan kullanılmış yakıtlar ve bu yakıtların içinden uranyum ve plutonyum zenginleştirilerek alındıktan sonra geriye kalan atıklar, fisyon ürünlerini, fisyon ürünlerinin bozunmasından oluşan ürünleri ve aktinitleri içerir. Bu atıkların tehlikeli olmasının sebebi uzun yarı ömürlü radyoaktif nükleitlerin bu atıklarda çok miktarda bulunması, uzun ömürlü radyonükleitlerin insan ve çevre sağlığını etkilemeyecek düzeye gelmesi için yüz binlerce yıl geçmesi ve atıkta ısı üretiminin azalan bir seyir gösterse de uzun yıllar devam etmesidir (OECD-NEA, 2003a). Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) 1994 yılına kadar atıkları düşük orta ve yüksek düzeyli atıklar olarak sınıflandırırken, daha sonra sınıflandırma sistemini tekrar gözden geçirerek aşağıda Çizelge 2.1’de verildiği gibi güncellemiştir (IAEA 1994).

Çizelge 2.1 : IAEA tarafından hazırlanan atık sınıflandırma sistemi (IAEA, 1994).

Atık sınıfı		Özellikler	Olası gömü yöntemi
Radyoaktif olmayan atık		Halkı etkileyen yıllık doz miktarının 0.01 mSv’den daha düşük olmasını sağlayan sınır aktivite düzeyine eşit veya daha az aktiviteye sahip	Radyolojik kısıtlama yok Normal atık sahası
Düşük ve orta düzeyli radyoaktif atık (DODA)	Kısa yarı ömürlü (DODA/KY)	Termal gücü 2 kW/m ³ ’den az olan ve uzun ömürlü radyonükleit konsantrasyonu ile sınırlı; ortalama uzun ömürlü α partikülü yayınlaması 400 Bq/g değerinden küçük veya atık paketi başına maksimum 4000 Bq/g aktivitesi olan	Yüzeysel gömü veya Derin gömü
	Uzun yarı ömürlü (DODA/UY)	Termal gücü 2 kW/m ³ ’den az olan ve uzun yarı ömürlü radyonükleit konsantrasyonu kısa yarı ömürlü atıklar için verilen değerlerden fazla olan	Derin gömü tesisi
Yüksek düzeyli radyoaktif atık (YDA)		Termal gücü 2 kW/m ³ olan ve uzun yarı ömürlü radyonükleit konsantrasyonu düşük yarı ömürlü atıklar için verilen değerlerden fazla olan	Derin gömü tesisi

Diğer üretilen atıklarla karşılaştırıldığında nükleer endüstrinin ürettiği atık hacmi çok azdır. Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı (OECD) üyesi ülkelerin nükleer enerji üretim kapasitesinin, tüm dünya ülkeleri üretiminin % 80’ni oluşturduğu göz önüne alındığında, OECD ülkelerinde her yıl 300 milyon ton toksik atık üretilirken 81000 m³ işlenerek katı forma dönüştürülmüş radyoaktif atık ortaya çıkmaktadır (Chegbeleh,

2008). Nükleer enerji üreten ülkelerde üretilen radyoaktif atık miktarı Şekil 2.1'de görüldüğü gibi toplam endüstriyel toksik atıklarının % 1'inden daha azdır. İngiltere'de silah sanayi dışında üretilen radyoaktif atıkların % 90'ı düşük düzeyli, % 7'si orta düzeyli ve % 3'ü yüksek düzeyli radyoaktif atık olmaktadır. Ancak bu atıkların radyoaktivite düzeyleri karşılaştırıldığında, radyoaktivitenin % 1'i düşük düzeyli atıklardan, % 4'ü orta düzeyli atıklardan ve % 95'i yüksek düzeyli atıklardan kaynaklanmaktadır (Mc Ginnes, 2007).



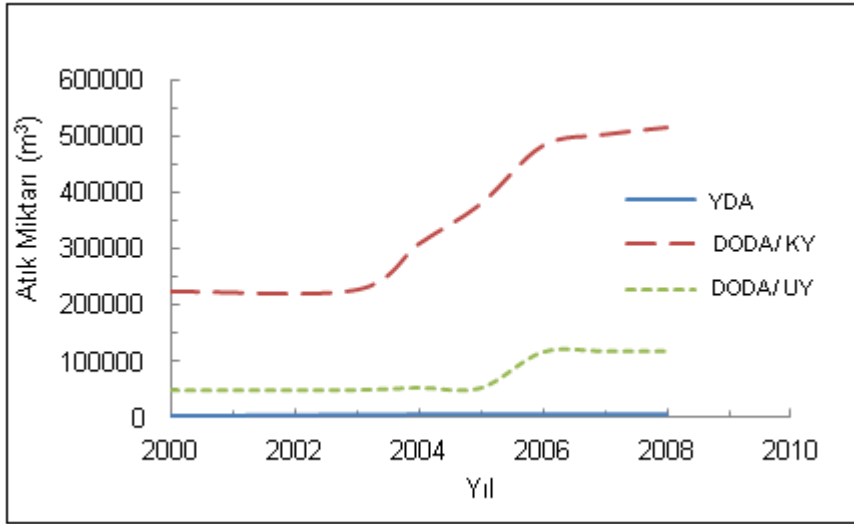
Şekil 2.1 : Nükleer yakıt döngüsünde yıllık üretilen oransal atık miktarı, (Mc Ginnes, 2007).

Tüm dünyada üretilen radyoaktif atık miktarları ile ilgili bilgilere IAEA'dan ulaşılabilmektedir; 2008 yılında dünyada üretilen radyoaktif atıkların dağılımı Çizelge 2.2'de verilmektedir (Url-1).

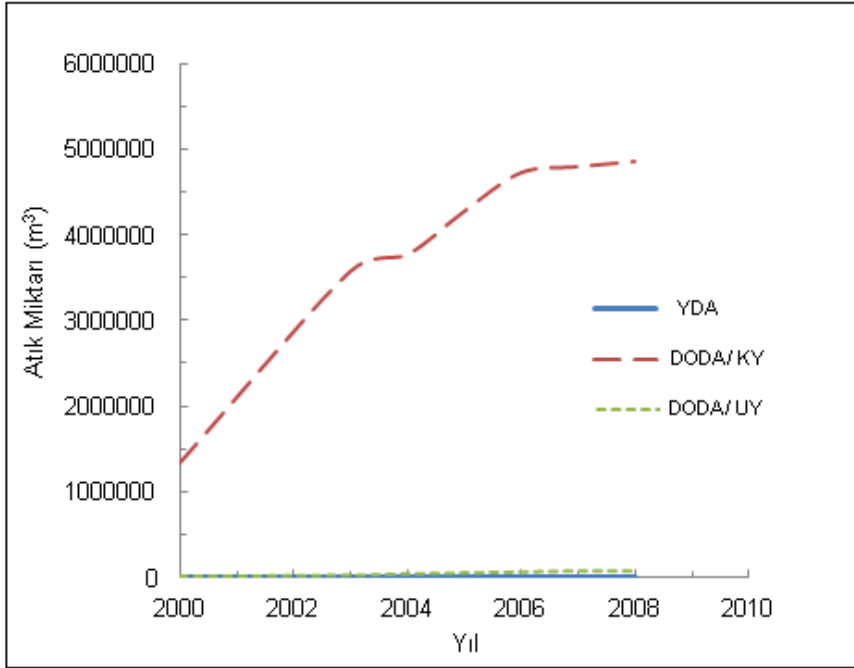
Çizelge 2.2 : IAEA'na bildirilen dünyada üretilen radyoaktif atık miktarı (Url-1).

Atık türü	İşlenmeden geçici depolanan (m ³)	İşlenerek geçici depolanan (m ³)	İşlenmeden gömü tesisine konulan (m ³)	İşlenerek gömü tesisine konulan (m ³)
DODA/KY	1 802 488.6 (% 34.23)	513 973.1 (% 80.80)	19 485 691.7 (%99.34)	4 863 066.7 (% 98.34)
DODA/UY	3 104 530.8 (% 58.96)	117 071.3 (% 18.40)	125 501.5 (% 0.64)	82 317 (%1.66)
YDA	358 497.7 (% 6.,81)	5 081.2 (% 0.8)	3 960 (%0.02)	10 (%0)
Toplam	5 265 517.1	636 125.6	19 615 153.2	49 45 393.7

Dünyada işlenerek geçici ve nihai depolanan radyoaktif atık miktarının, yıllara göre değişimi, IAEA tarafından 2000-2008 yılları için derlenen veriler kullanılarak oluşturulan Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de verilen grafiklerde görülmektedir.



Şekil 2.2 : Dünyada işlenip geçici depolanmış radyoaktif atık miktarının yıllara göre değişimi.



Şekil 2.3 : Dünyada işlenip gömülen radyoaktif atık miktarının yıllara göre değişimi.

2.1 Radyoaktif Atık Yönetimi

Radyoaktif atıkların arıtımı, küçültülmesi, işlenmesi, taşınması, geçici depolanması, gömü tesisine alınması için yapılan idari ve operasyonel faaliyetlerin tümü radyoaktif atık yönetimi olarak adlandırılmaktadır (IAEA, 2003a).

Radyoaktif atık yönetiminde, sınıflandırılan atık malzemenin uygun yöntemlerle küçültülüp işlenmiş atık formuna dönüştürülerek taşıma, geçici depolama, gömü gibi daha sonraki aşamalarda atığın daha az yer kaplaması ve yükleme, boşaltma,

taşıma gibi işlemlerin daha güvenli bir şekilde yapılması amaçlanır. Atık küçültme işleminde sıkıştırma, genellikle katı formdaki düşük ve orta düzeyli radyoaktif atıkların küçültülmesi işleminde kullanılır. Atık malzemeye bağlı olarak, 3 ile 10 kat arasında bir hacim küçültme işlemi yapılabilmektedir. Hacim küçültmede kullanılan bir diğer yöntem de yakma işlemidir. Bu yöntem genellikle yanabilen tahta, kâğıt, giysi, lastik, bazı organik malzemeler gibi katı veya sıvı formdaki düşük düzeyli atık malzemelerde kullanılmaktadır. Bu yöntemde 100 katlık bir hacim küçültme işlemi yapılabilmektedir (Mc Ginnes, 2007).

Çeşitli formlarda oluşan atıkların geçici depolanması ve bertarafı sırasında civar çevreye dağılarak meydana getirebileceği olası zararını azaltmak için kararlı katı hale dönüştürmenin iyi bir uygulama olduğu kabul edilmektedir. Bu amaçla, çimentolama, bitümleme, reçine, camlaştırma ve yakıt atıklarının korozyona dayanıklı metal kasklar içine yerleştirilmesi gibi yöntemler uygulanmaktadır. Çimentolama yönteminde muhtelif radyoaktif atıklar özel formülü olan çimento harcı ile karıştırılarak veya yeterli miktarda sıvı içeren radyoaktif atıklar çimento tozu ve katkı maddeleri ile karıştırılarak dayanıklı katı atık formuna dönüştürülür. Bitümleme yönteminde, sıvı veya çamur halindeki radyoaktif atıkların kurutulduktan sonra bitümen ile karıştırılmasıyla dayanıklı katı atık elde edilir. İyon değiştirici reçineler kullanılarak, radyonüklitlerin sıvı formdaki radyoaktif atıklardan reçineye geçmesi sağlanır. Camlaştırma yöntemi kullanılmış yakıtlarda bulunan U ve Pu'un zenginleştirme işlemi ile alınmasından sonra geride kalan yüksek düzeyli radyoaktif sıvıların cam matris ile katı hale dönüştürülmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Kullanılmış yakıtlar ise oldukça kararlı olduklarından doğrudan metal kasklar içine yerleştirilirler, başka herhangi bir işlem uygulanmaz. (Mc Ginnes, 2007).

Düşük ve orta düzeyli radyoaktif atıkların bu özelliklerini kaybedinceye kadar yüzeysel, kil gibi geçirgenliği düşük jeolojik formasyonlarda beton mahsenler içerisinde depolanması planlanırken, yüksek düzeyli radyoaktif atıkların zararlarından korunmak için birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler arasında atıkların uzaya gönderilmesi, Mars'a gönderilmesi, dalma batma zonlarına gömülmesi gibi uçuk önerilerin yanı sıra, atıkların okyanus sedimanlarının dibine gömülmesi, çok derin kuyulara gömülmesi, transmutasyonu ve derin jeolojik formasyonlarda depolanması gibi üzerinde çalışılan öneriler de bulunmaktadır (IAEA, 2003b; OECD, 1999).

Ancak yüksek düzeyli radyoaktif atıklar için uluslararası atık yönetimi uzmanları tarafından yaygın olarak kabul edilen yöntem mühendislik yapısı ve doğal formasyonların bariyer olarak kullanıldığı uzun süreli güvenliği garantileyen derin

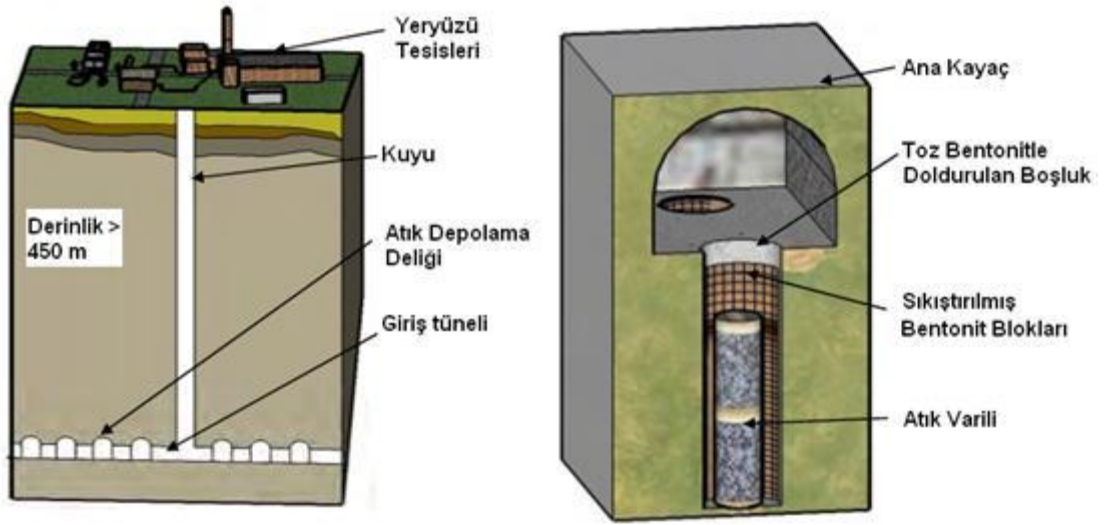
jeolojik formasyonda gömü yöntemidir (OECD, 1995). Bu sistemin amacı atığı oldukça uzun süre biyosferden izole etmek ve biyosfere ulaştığında ise geriye kalan radyoaktif atık konsantrasyonunun radyoaktivite düzeyinin doğal radyoaktiviteyle karşılaştırıldığında önemsiz bir düzeye düşmesini sağlamaktır (OECD 2003b).

2.2 Yüksek Düzeyli Radyoaktif Atıkların Gömülmesi

1970'lerden bu yana birçok araştırmacı tarafından incelenen yüksek düzeyli atıkların derin jeolojik yapılarda depolanması yönteminde, mühendislik bariyer sisteminin kullanılması planlanmaktadır. Herhangi bir kaza veya beklenmeyen bir durum nedeni ile ya da zaman içerisinde bir bariyerin işlevsiz hale gelmesi durumunda bir diğerinin devreye girmesi ve o bariyerin de devre dışı kaldığı durumda, bir diğerinin devreye girmesi amaçlanmaktadır. Böylece derinde gömülen atık içerisinde bulunan uzun ömürlü radyonüklitlerin bu bariyerleri geçerek yeryüzüne ulaşması için geçen süreç uzayacağından ve bir kısmı da bu geçiş sırasında bariyerlerin içerisinde kalacağından, radyoaktif madde konsantrasyonunun azalacağı düşünülmektedir. Yeryüzüne ulaştıklarında ise çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olmayan düzeye düşerek zararsız hale geleceklerine dair gelişmiş risk analiz yöntemleri bulunmaktadır. Ayrıca bu mühendislik bariyerlerin çift yönlü çalışması ile atığın yeryüzüne ulaşması geciktirilirken, yeraltı suyunun da atığa ulaşmasının geciktirileceği yapılan çok sayıdaki çalışmalarla belirlenmiştir. Aksi durumda, atığın suyla teması halinde birçok radyonüklit suya geçerek kolaylıkla hareket edecektir ve suyla birlikte bulunduğu çatlaklardan geçerek yeryüzüne beklenenden çok önce ve çok fazla miktarda ulaşabilecektir (Jordan ve diğ., 2009; Grambow, 2008; Bruggeman ve diğ., 2005; Chen ve diğ., 1999)

Yüksek düzeyli radyoaktif atıkların derin jeolojik formasyonlarda depolanması sırasında kullanılması planlanan mühendislik bariyer sistemi atığın kendisi, atık muhafaza kabı, tampon malzemeleri, dolgu malzemeleri ve depolama tesisi giriş kuyularını kapatmak için kullanılan malzemeler de dahil olmak üzere, bir depo içerisine yerleştirilmiş mühendislik malzemelerinden oluşmaktadır (OECD 2003b). Bu sistemde atığa camlaştırma işleminin uygulanması ile ilk bariyer atığın kendisi olur. İkinci bariyer ise, atığın içinde bulunduğu korozyona dayanıklı malzemelerden yapılmış yaklaşık 1000 yıl gibi uzun ömürlü atık kasklarıdır. Sistemde doğal bariyer olan atığın gömüldüğü, geçirimsiz sağlam kayaç içindeki 350 ile 600 m arasında değişen derinliklere kuyular ve ana galerilerle ulaşarak, buralarda açılan odaların veya tünellerin taban veya yan duvarlarına belirli aralıklarla küçük depolama delikleri açılarak, içlerine atık kaskları yerleştirilmekte ve atık çevresinde kalan boşluklar da,

diğer bir bariyer olan tampon malzeme ile doldurulmaktadır. Kil bazlı tampon malzeme, atık kutularını jeolojik kayaçtan ayırarak, formasyondan gelecek suyu ve korozyon ürünlerinin atık kutularından uzaklaşmasını kontrol eder. Atık yerleştirme işi bittikten sonra açılan galeri ve diğer boşluklar da dolgu malzemesi ile doldurularak sistem tamamlanır. Atıklar açılan kuyulara yerleştirildikten sonra açılan tüneller, galeriler doldurulur; burada amaçlanan yer altı suyu için düşük geçirgenlik, atık kutularının ve tampon malzemenin yerinde kalması ve tünellerin mekanik olarak dayanımına yardımcı olmasıdır. Şekil 2.4'de yeraltı depolama tesisi görünümü verilmiştir (Chegbeleh ve diğ., 2008).



Şekil 2.4 : Yeraltı depolama tesisi görünümü ve atık yerleştirme şekli, Chegbeleh ve diğ., (2008) den uyarlanmıştır.

Suya doymuş bir ortamda, yeraltında inşa edilen yüksek düzeyli radyoaktif gömü sisteminde, atıklar gömüldükten sonraki ilk on yılda maksimum sıcaklığın 423 °K olacağı, 100 yıl boyunca 373 °K olarak kalabileceği, daha sonra artan hızla düşeceği ve bentonit bariyer içindeki sıcaklık gradyanının 1,5 °K·mm⁻¹ olabileceği belirtilmiştir (Bourg, 2004).

Dünyada çeşitli jeolojik formasyonların gömü yeri seçimi için uygunluğu araştırılmaktadır. Bunlar kristal kayalar (Kanada, Finlandiya, Japonya, İsveç, İsviçre), kil ve şeyl (Fransa, Belçika ve Macaristan), tuz (Almanya, İspanya) ve tüfdür (ABD). Kristal kayalar ve kil formasyonu çoğunlukla oksidasyonsuz ve kararlı bir kimyasal ortam oluşturur ve radyonüklitlerin derinden yüzeye hareketinde, ana kayacın yüzeye yapışma, porozite ve geçirgenlik gibi hidrojeolojik özelliklerine bağlı olarak, önemli bir bariyer olur. Tuz formasyonları ise, yeraltı suyunun atık kutularına

ve içindeki malzemeye ulaşmasını engelleyen yalıtım bariyeri olarak görev yaparlar (IAEA, 2003b).

Sistemde en önemli ve işlevsel unsurlardan biri de kullanılacak tampon malzemenin seçimidir. Seçilen tampon malzemenin

- atık muhafaza kaplarını küçük kaya hareketlerine karşı koruma,
- yer altı suyuyla kütle taşınımına karşı geçirimsiz bariyer olma,
- jeokimyasal tamponlama ve yavaşlatma kapasitesini koruma,
- ısıyı atık muhafaza kaplarından çevre kayaca iletme

işlevlerini yerine getirmesi istenir (Chegbeleh ve diğ., 2008).

Atığın yeraltı suyuyla temas etmesi durumunda çözeltiye geçebilecek radyoaktif nüklitlerin ilk karşılaştığı ortam, teknik bariyer olan tampon malzemedir. Radyoaktif maddelerin bu malzemeyle olan etkileşimleri seçilen malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişiklik gösterir. Özellikle uzun ömürlü radyonüklitlerin ki en tehlikeli olanlardır, seçilen tampon malzemedeki tutunumunun en çok olması istenir. Böylece bir sonraki bariyere geçen radyonüklit miktarı çok az olur.

Tampon malzemesi olarak, düşük geçirgenlikleri, yüksek plastisite ve katyon değiştirme kapasiteleri gibi üstün fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinden dolayı bentonitlerin kullanılması önerilmektedir (Ahn ve Jo, 2009; Kaufhold ve diğ., 2007; Riebe ve diğ., 2005; Manjanna ve diğ., 2009; Gosman ve diğ., 1999; Hurel ve diğ., 2009). Ayrıca bentonitler diğer karışım malzemeleri ile birlikte dolgu malzemesi olarak da önerilmektedir (Chegbeleh ve diğ., 2008). Birçok araştırmacı tarafından bir veya birkaç radyonüklitin bentonit tipi killerdeki davranışı incelenmiştir. Örneğin Hurel ve diğ. (2009) sezyum ve rubidyumun ham ve saflaştırılmış bentonitteki soğurulmasını incelemiştir. Yurtlu ve diğ. (2003) ısı ile aktif hale getirilen Çab'inde U (VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. Bradbury ve Baeyens (2002) europiyumun sodyum ve kalsiyum-montmorillonite soğurulmasını araştırmışlardır. Xu ve diğ. (2008) montmorillonitte Pb (II) adsorpsiyonuna pH'nın, iyonik şiddetin, ortamdaki diğer iyonların ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır.

2.3 Radyonüklitlerin Jeolojik Ortamdaki Davranışı

Radyoaktif atıkların gömülmesi sırasında yeraltı suyunun radyoaktif atığa ulaşmasını geciktirmek ve atığın kutudan dışarı sızması durumunda radyonüklitlerin tampon malzemedeki geçişini yavaşlatmak veya durdurmak amacıyla çeşitli özellikte killeri kullanılmaktadır (IAEA, 2003b). Literatürde farklı jeolojik formasyonlarda farklı

radyonüklitlerin farklı koşullarda adsorpsiyonu incelenmiştir. Ba, Cs, Sr, Np, Am, Pu, I gibi radyonüklitlerin kil, zeolit, granit gibi formasyonlarda tutunması, tutunan nüklitlerin o formasyonlardan salıverilmesi, o formasyonlardaki difüzyonu birçok doktora ve yüksek lisans tezinin konusu olmuştur ve birçok dergide de bu konu ile ilgili yayın yapılmıştır (Kaplan, 1995; Hatipoğlu, 1992; Aksoyoğlu, 1987; Özdemir, 1998; Bodur, 2000; Osmanlıoğlu, 1996; Tekdal, 1985; Ejeckam, 2003; Wang ve diğ., 2009a; Vilks ve Baik, 2001; Iijima ve diğ., 2010; Gil-García ve diğ., 2009).

Tekdal (1985) sabit yatak ve tek kolon sistemini uygulayarak, Türkiye'nin çeşitli yörelerinden sağlanan kil örneklerinde radyoaktif ¹³⁷Cs çözeltisinin radyoaktivitesinin giderimini incelemiştir. Araştırma sonucunda, smektit türündeki Türkiye killерinin radyosezyum içeren radyoaktif atıkların arıtılması için elverişli olduğu belirlenmiştir.

Aksoyoğlu (1987) çalışmasında Cs ve Np izotoplarının Türkiye ve İsviçre'nin çeşitli bölgelerinden alınan killer ve toprak örnekleri üzerindeki soğurulma/salıverilme özelliklerini incelemiştir. Başlıca, kaolin (Mihalıççık) ve montmorillonit (Reşadiye, Molasse) türü killer kullanılarak, çözeltinin konsantrasyonu, pH'sı, temas süresi, tanecik büyüklüğü ve humik asitin radyoaktif izotopların dağılım oranlarına etkileri araştırılmıştır. Düşük pH'larda neptünyumun montmorillonite daha fazla soğurulduğu, yüksek pH'larda ise kaoline daha fazla soğurulduğu gözlenmiştir. Sezyumun killer ve toprak örnekleri üzerindeki soğurulma/salıverilme işleminin kısmen tersinir olduğu killer üzerinde neptünyum için ise tek yönlü olduğu gözlenmiştir.

Eylem (1988) kaolin, montmorillonit ve klorit tipi killer üzerinde, oda sıcaklığında adsorpsiyon deneyi ile radyoaktif baryumun soğurulma ve salıverilme özelliklerini belirlemiştir. Sürenin, çalkalama hızının ve katyon konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyonun farklı killerde farklı sürelerde dengeye ulaştığı, çalkalama hızının sadece reaksiyon hızını etkilediği, artan baryum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının azaldığı tespit edilmiştir. Baryum iyonunun soğurulma ve salıverilme özelliğinin kaolinde tersinir, montmorillonit ve klorit tipi killerde ise kısmen tersinir olduğu gözlenmiştir. Çalışılan killer arasında baryumu en iyi tutan kilin klorit tipi olduğu görülmüştür.

Hatipoğlu (1992) tarafından yürütülen çalışmada radyoaktif baryum ve stronsiyumun kolemanit, kaolin, bentonit ve granit gibi değişik jeolojik matrislerdeki taşınım özellikleri dinamik (kolon) ve statik (kesikli) adsorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir. Baryum iyonunun kolemanit, granit ve kaolinitteki dağılım katsayısı stronsiyumdan daha yüksek olurken, stronsiyumun dağılım katsayısının bentonitte daha yüksek

olduğu gözlenmiştir. Kaolin (%25) ve kolemanitten (%75) karıştırılarak hazırlanan matristeki baryumun dağılım katsayısının, yalnızca kolemanitteki baryumun dağılım katsayısından % 65, stronsiyumun ise % 45 daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Kurtulmuş (1994) kalsiyum montmorillonit türü olan Turgutlu ve Kula killlerinde uranyum soğurulması ve salıverilmesini kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak incelemiştir. Farklı konsantrasyonlardaki uranyum çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edilen verilerle hazırlanan izotermelerin genel anlamda Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu, tersinir ve doğrusal olmadığı saptanmıştır. Ayrıca, sıcaklık, pH, doğal yeraltı suyu bileşimi, kil tanecik iriliği ve temas süresi gibi parametrelerin bağlı önemi dağılım katsayıları saptanarak irdelenmiştir.

Kaplan (1995) eser miktarda ve çeşitli konsantrasyonlardaki stronsiyum klorür çözeltilerinin çamaşırıcı kili (Eskişehir) üzerindeki adsorpsiyonunu radyoaktif izleme tekniği ile incelemiştir. Çalışmada farklı konsantrasyon, pH ve tuz konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Tuz konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon miktarının azaldığı, pH 3-7 arasında pH yükseldikçe adsorpsiyonun arttığı pH 7'den sonra ise adsorpsiyonun sabit kaldığı adsorpsiyon sonuçlarının, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Osmanlıoğlu (1996) tarafından yürütülen çalışmada nükleer atık tipleri, boyutları, yaydığı ısı ve radyoaktivitesi gibi parametrelerin, ortam kayacı üzerindeki ve tesis tasarımındaki etkileri incelenmiştir. Ayrıca granitlerin, nükleer atıktan yayılma olasılığı olan radyoizotoplara karşı yalıtım performansı araştırılmıştır. Radyoizotopların granit örnekleri içinden geçişini araştırmak için bir radyoizotop transfer aygıtı geliştirilerek, ısı ve basınç altında radyoizotop çözeltisinin örnek içerisinden geçişi araştırılmış ve örneklerin farklı şartlardaki yalıtım performansları belirlenmiştir. Granit örnekleri içerisinden radyoizotop geçişi ve geçen aktivite değerlerinin, 130 C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek olduğu belirlenmiştir.

Özdemir (1998) radyoaktif atıkların saklanması zeolitlerin ve sodyum bentonit kilinin çimentolama işleminde kullanılmasının sağlayacağı avantajları araştırmak üzere ⁵⁷Co, ⁷⁵Se ve ¹³⁴Cs radyonüklitlerinin karıştırıldığı çeşitli harçlar üreterek, su içinde bekletip, suya geçen radyoaktivite düzeylerini ölçerek malzemelerin tutma kapasitelerini araştırmıştır. Radyoaktif atıkların saklanması çimentolu harç kullanıldığında, harca bentonit katılmasının veya harç kumunun zeolit olmasının radyonüklit sızıntısını önemli oranda azaltacağı tespit edilmiştir. Bu azalmanın hem kimyasal nedenlere dayandığı hem de daha kaliteli geçirimsiz bir harç üretilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Bliss (2000), çalışmasında neptünyum kolloidi hazırlayıp, karakterize etmiştir. Amerisyum (III), neptünyum (V), plütonyum (III, VI) iyonlarının ve plütonyum (IV) kolloidinin kum, silisik asit, biyocam, aktif karbon, kaolin ve bentonitteki davranışlarını incelemiştir. Aktif karbon, kaolin ve bentonitin iyonik aktinitleri yavaşlatmak için uygun malzemeler olduğu belirtilmiştir.

Bodur (2000) tarafından yapılan çalışmada çamaşırıcı kili, zeolit minerali, bentonit minerali ve zeolit-bentonit karışımında Cs-137 radyonüklidinin adsorpsiyon davranışını, CsCl konsantrasyonuna, tuz konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olarak incelemiştir. Cs adsorpsiyonunun çamaşırıcı kilinde CsCl konsantrasyonunun azalması ile arttığı, tuz konsantrasyonunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir.

Shahwan (2000) çalışmasında radyoaktif Cs, Ba ve Co iyonlarının Sındırgı (kaolinit), Afyon (klorit ve illit) ve Giresun (bentonit) killerindeki davranışlarını kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak incelemiştir. Temas süresi, çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilerin Freundlich ve Dubini-Radushkevich izotermlerine uyduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyonda entalpi, entropi ve Gibbs enerjisi değişimleri hesaplanmıştır. Tüm killerde gerçekleşen sezyum ve baryum adsorpsiyonlarının egzotermik olduğu, kobalt adsorpsiyonunun ise endotermik olduğu belirlenmiştir. İyon değişiminin adsorpsiyon mekanizmasında etkin bir rol oynadığı tespit edilmiştir.

Haznedaroğlu (2002), çalışmasında sezyumun ve stronsiyumun iki tip çimento (portland çimento ve sülfata dayanıklı çimento) üzerinde adsorpsiyonlarını, radyoaktif izleme yöntemi ile incelemiştir. İzotopların adsorpsiyonunda seçilen çimentonun tipi, çözeltinin içerdiği sezyum ve stronsiyumun oranı, toplam iyonik kuvveti ve pH'ın önemli olduğu ve radyoaktif atık depolanmasında göz önüne alınması gerektiği vurgulanmıştır.

Ejeckam (2003) ¹³⁵Cs izotopunun bentonit, vermikülit ve illit türü killerde farklı sıcaklık ve basınç koşullarında ve bakteriyel ortamdaki adsorpsiyonunu incelemiştir. Çeşitli sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen iyon değiştirme deneylerinde, kil minerallerinin sezyumu kısa sürede adsorpladığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında ve basıncında bünyesinde büyük çoğunluğu montmorillonit minerali barındıran bentonit kilinin vermikülit ve illitten daha fazla, ancak montmorillonit mineralinden daha az sezyum adsorpladığı, kaolinin ise çok az miktarda sezyum adsorpladığı tespit edilmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında montmorillonitin daha fazla sezyum adsorpladığı gözlenmiştir. Ortamdaki bakteri varlığının sezyum adsorpsiyonunu artırdığı gözlenmiştir.

Yıldız (2007) çalışmasında ^{65}Zn , ^{133}Ba , ^{60}Co , ^{137}Cs ve ^{90}Sr radyoizotoplarının radyoaktif atıklarda bol miktarda bulunmaları nedeniyle, doğal bentonit (Çankırı), zeolit (Balıkesir-Bigadiç) ve kaolendeki (Bilecik-Bigadiç) davranışlarını incelemek için farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir. Katyonların farklı malzemelerde farklı miktarlarda tutunduğu, tutunan miktarların önemli oranlarda geri salınmadığı belirlenmiştir. Adsorpsiyona ait termodinamik büyüklükler takip edildiğinde, tüm adsorblayan madde-radyoizotop türleri için adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğu, endotermik olduğu ve entropinin pozitif olduğu tespit edilmiştir.

3. SELENYUM VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Selenyum, 1817 yılında bakır piritlerden sülfürik asit üretimi yapılan asit tesisinde işçilerin hastalanmalarına neden olan toksik bir elementi araştıran İsveçli araştırmacı Jöns Jacob Berzelius tarafından, sülfürik asit çamurunda bulunarak element olarak tanımlanmıştır (Oldfield, 2001; Güven ve diğ., 2004). Selenyum insan ve hayvan sağlığı açısından gerekli bir antioksidandır; ancak aynı zamanda da kimyasal ve radyolojik olarak da toksik bir maddedir. Selenyum periyodik cetvelde 16. grupta yer almaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri metallerle ametaller arasında olmasına rağmen, genellikle ametal olarak tanımlanır. Selenyumun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Plant ve diğ., 2005) ve nükleer özellikleri (De Soete ve diğ., 1972; Erdtmann ve Petri, 1986; OECD NEA, 2009; Firestone, 1998; Erdtman ve Kayyser 1988) Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Eser miktarda selenyum insan ve hayvan sağlığı için gereklidir. Farklı gıdalardan alınan selenyum, üreme fonksiyonları ve zekâ gelişimi için gerekli olup, bağışıklık sistemini kuvvetlendirir. Yaşlanmaya bağlı olarak ortaya çıkan kataraktı ve gribe yol açan virüslerin toksisitesini, birçok kanser tipini, yaşlanmayı, kan pıhtılaşmasını, hipertansiyonu, kalp hastalıklarını, romatizmal ağrıları, guatrı, astımı, şeker hastalığını ve artriti önlemektedir (Yılmaz ve diğ., 2007). Selenyum, pek çok vitamin ve sülfür içeren amino asitler ile etkileşim halindedir ve tiroit hormonu olan triiyodotironin üretiminde kullanılan enzimin bir parçasıdır. Aynı zamanda cıva, kadmiyum, kurşun, gümüş, bakır ve arsenik gibi birçok metalin toksikolojimi etkisini azaltır. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırma sonucunda, uygun miktarda selenyumun canlıları kansere neden olan kimyasallara ve ultraviyole ışınlarla karşı koruduğu belirlenmiştir (Güven ve diğ., 2004). Ancak eksikliği de fazlalığı da vücuda zarar vermektedir. İnsan ve hayvanların tüketmeleri gereken selenyum konsantrasyonu ile toksik olduğu için zarar verecek selenyum konsantrasyonu arasındaki fark çok az olduğundan, suda ve toprakta bulunan selenyum konsantrasyonu canlıların sağlığı açısından önem kazanmaktadır (Chen ve diğ., 1999).

Çizelge 3.1 : Selenyumun fiziksel, kimyasal ve nükleer özellikleri.

Fiziksel Özellikleri	
Sembol	Se
Atom no	34
Atom ağırlığı	78.96
Elektronegativite	2.55
Yoğunluğu (kg·m⁻³)	4.808
Erime sıcaklığı (°C)	220
Kaynama sıcaklığı (°C)	685
Doğal radyoizotopları ve bollukları	⁷⁴ Se (% 0.89) ⁷⁶ Se (% 9.02) ⁷⁷ Se (% 7.58) ⁷⁸ Se (% 23.52) ⁸⁰ Se (% 49.82) ⁸² Se (% 9.19)
Kimyasal Formları	
Element ve yükseltgenme basamakları	Temel kimyasal formları
Se (-II) Se (0) Se (IV) Se (VI) Organik Se	Selenid [Se ²⁻ , HSe ⁻ , H ₂ Se] Elementel selenyum [Se] Selenit [SeO ₃ ²⁻ , HSeO ₃ ⁻ , H ₂ SeO ₃] Selenat [SeO ₄ ²⁻ , HSeO ₄ ⁻ , H ₂ SeO ₃] Dimetilselenid [DMSe, CH ₃ SeCH ₃] Dimetildiselenid [DMDSe, CH ₃ SeSeCH ₃] Selenometiyonin [H ₃ N ⁺ CHCOO·CH ₂ CH ₂ SeMe] Selenosistein [H ₂ N ⁺ CHCOO·CHSeH]
Nükleer Özellikleri	
Uzun yarı ömürlü fisyon ürünü (yarı ömür)	Se-79 (356000±40000 yıl)
Üretilebilir izotopları (yarı ömür)	⁷⁵ Se (119.769 gün) ⁸¹ Se (18.5 dakika)
Üretim reaksiyonları	⁷⁴ Se (n,γ) ⁷⁵ Se ⁸⁰ Se (n,γ) ⁸¹ Se
Enerji (keV) ve yayınlanma olasılığı (%)*	⁷⁵ Se için 121.12 (17.14); 136.0(58.3); 264.6(58.5);279.5441 (24.79); 400.66 (11.37)
İzotoplar ve tesir kesitleri	⁷⁴ Se: 46 b ⁸⁰ Se: 0.07 b
Algılama limiti	⁷⁵ Se: 9·10 ⁻² µg·g ⁻¹

*Yayınlanma olasılığı >%10 olan gama enerjileri.

Su, hava ve yiyeceklerle vücuda geçen selenyum sindirim kanalından çok az emilmesine karşın, çeşitli bileşikleri hızla emilerek bütün vücuda dağılır. Toz ve duman halindeki selenyumun tamamına yakını, solunum yolu ile akciğerlerden emilir. Vücut içi dolaşıma geçen selenat bileşikleri, proteinlere aşırı ilgi gösteren selenit bileşiklerine çevrilirler; inorganik bileşiklerin bir kısmı da organik bileşiklere çevrilerek proteinlere bağlanmış halde en fazla karaciğer, dalak ve böbreklerde, daha düşük yoğunluklarda da beyin, kaslar ve eritrositlerde birikir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Selenyum eksikliği insanlarda kanser, aids, kalp hastalıkları, kasların gelişmemesi, eklem ve kemik hastalıkları ve hayvanlarda beyaz kas hastalığı ile ilişkilendirilmiştir. Selenyum insanlar için gerekli olmasına rağmen,

alınan selenyum miktarının selenyum eksikliğine ($<40 \mu\text{g}\cdot\text{gün}^{-1}$) ve selenyum zehirlenmesine ($>400 \mu\text{g}\cdot\text{gün}^{-1}$) neden olduğu, selenyum miktarı aralığı çok dardır. Selenyum zehirlenmesi insanlarda saç kaybına, tırnak morfolojisinde değişime, ishale, felç, parestezi ve hemiflegi gibi merkezi sinir sistemi bozukluklarına, böbrek ve karaciğer hasarlarına, sindirim sistemi bozukluğuna ve hayvanlarda toynakların ciddi şekilde zarar görmesi gibi alkali hastalıklara neden olmaktadır (Plant ve diğ., 2005; Güven ve diğ., 2004).

Selenyum bileşiklerine doğada nadir rastlanır; başlıca yan metal yatakları halinde ya da kükürt, demir ve kadmiyumla birleşmiş halde bulunur. Ortamdaki selenyum konsantrasyonunu artıran aktiviteler kurşun, çinko ve uranyum yataklarının işletilmesi ve metallerin zenginleştirilmesi, altın, kömür ve fosfat yatakları, fosfat kayacının gübre olarak kullanımı, arıtma çamurunun araziye uygulanmasıdır. Kömür ve diğer fosil yakıtların yanması, yüksek miktarda selenyum içeren toprakların sulanması, ilaç, cam, fotokopi, seramik, boya ve elektronik endüstrisinde artan kullanımı çevreye yayılan selenyum miktarını artırmaktadır (Plant ve diğ., 2005; Güler ve Çobanoğlu, 1997). Yerkabuğundaki ortalama bolluğu $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ olan selenyum genellikle kükürt minerallerinde kükürtle yer değiştirir. Kömürlerde ve diğer organik bileşiklerce zengin yataklarda selenyum konsantrasyonu $1-20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ arasında değişmektedir. Yüksek selenyum konsantrasyonu çoğunlukla sedimanter kayaçların kil fraksiyonlarında bulunmaktadır; bunun nedeni killerdeki serbest demir oksitlerin ve diğer güçlü soğurucuların bol olmasıdır. Genellikle şeyllerdeki selenyum konsantrasyonu, kireçtaşlarından ve kumtaşlarından daha fazladır. Bazı fosfatik kayaçlardaki selenyum konsantrasyonunun $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Plant ve diğ., 2005).

Selenyumun doğal sulardaki varlığı yükseltgen-indirgen ortam, pH, soğurucu yüzeyler gibi birçok fizikokimyasal faktöre bağlıdır. Elementel selenyum ve selenid gibi çözünürlüğü daha az olan selenyumun oksidasyonu ile sularda daha hareketli olan selenit ve selenat anyonları oluşur (Duc ve diğ., 2003; Güler ve Çobanoğlu, 1997). Yükseltgen ortamdaki sularda selenat, indirgen ortamlarda selenit ve HSeO_3^- ağırlıklı olarak bulunmaktadır (Plant ve diğ., 2005). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularında selenyum miktarı sınır değerini $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ olarak belirlemiştir (Plant ve diğ., 2005). Selenyum konsantrasyonu deniz sularında genellikle düşükken ($0.04-0.12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Se), yeraltı ve yeryüzü sularında oldukça değişkendir ($0.06-400 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Se). Yüksek selenyum içerikli topraklarda bulunan tarım alanlarındaki sulama sularının ve kömür kullanılan elektrik santrallerinin soğutma sularının karışması,

yeraltı ve yeryüzü sularındaki selenyum konsantrasyonunu artırmaktadır (Barceloux ve Barceloux, 1999).

Selenyum kirliliği dünya çapında önemlidir, tarımdan yüksek teknolojiye birçok alanda gerçekleşen insan faaliyetleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Lemly, 2004; 2009; Janssens ve diğ., 2001; Huang ve diğ., 2002). EPA (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ABD en az 9 eyalette selenyum kirliliğinin büyük bir çevresel problem oluşturduğu ifade edilmiştir. Biyolojik birikim nedeniyle suda yaşayan canlılarda selenyum zehirlenmesi olmaması için sudaki kirliliğin 5-10 µg/L'dan az olması gerektiğini belirten Lemly (2002), Amerika'da Belews gölünde yaptığı çalışmada su örneklerindeki selenyum kirliliğinin 150-200 µg/L aralığında değiştiğini belirlemiştir. Peters ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada Avustralya'da termik santral yakınında bulunan göl sedimentinde selenyum kirliliğinin 0.7- 16.5 µg/g aralığında değiştiği, kirliliğin olmadığı göllerden alınan sediment örneklerinde bu değer 0.8- 1.4 µg/g aralığında değiştiği belirlenmiştir. Temamoğulları ve Dinçoğlu (2010) tarafından Şanlıurfa kuyu sularında yapılan selenyum ölçümlerinde, Suruç ve Siverek ilçelerindeki 6 kuyudan elde edilen örneklerin % 5'inde Se düzeylerinin 50 µg/L üzerinde bulunmasının insan sağlığı yanında hayvan sağlığı açısından da ciddi bir tehdit olduğu açıklanmıştır. Lenz ve Lens (2009) tarafından yürütülen bir çalışmada özellikle ABD, Rusya ve Çin'de yüksek kükürt içerikli kömürlerin yüksek selenyum içeriğine sahip olduğu belirtilmektedir kömürlerde dünya ortalaması 1-1.6 mg Se kg⁻¹ aralığında değişirken bu ülkelerdeki kömürlerde 43 mg Se kg⁻¹ civarına ulaştığı belirlenmiştir.

Selenyumun radyolojik olarak da zararlı olmasının sebebi fisyon ürünü olan uzun yarı ömürlü bir radyoizotopunun (selenyum-79, ⁷⁹Se) bulunmasıdır. ⁷⁹Se 0.056 MeV enerjide beta bozunumu yapar ve genellikle nükleer enerji santrallerinde reaktör kalbinde ²³⁵U fisyon ürünü olarak ortaya çıkar. Çok az miktarı da reaktör malzemesinde bulunan selenyumun aktivasyonu sonucu oluşur; dolayısıyla selenyum kullanılmış nükleer yakıtın bir parçasıdır. 2004 yılı İngiltere Radyoaktif Atık Envanterine göre, ⁷⁹Se yüksek, orta ve düşük düzeyli radyoaktif atıklarda bulunmaktadır (Nirex/DEFRA, 2005).

⁷⁹Se için fiziksel yarı ömür kesin değildir (Ashworth ve diğ., 2008). 1990 yılına kadar birçok radyonüklit tablosu, ⁷⁹Se için yarı ömrü 65 000 yıl olarak vermektedir. 1992 yılında radyonüklitin yarı ömrü 650000 yıl olarak belirlenmiştir; 1998 yılında ise 1.1 milyon yıl olarak belirlenmiştir. 2003 yılından bu yana Belçika atık yönetimi programında ⁷⁹Se'nin yarı ömrü 295000 yıl olarak kabul edilmiştir. Fransa Atom Enerjisi Komisyonu Ulusal Henry Becquerel Laboratuvarı 2005 yılında ⁷⁹Se'nin yarı ömrünü 300000 yıl olarak belirlemiştir. Fakat 2006 yılından itibaren bu değer 356000

±40000 yıla çıkartılmıştır (OECD NEA, 2009). Yarı ömrünün tekrar değerlendirilmesi, selenyumun atık gömü sistemindeki önemini de artırmıştır.

⁷⁹Se, çok uzun yarı ömrü ve gömü tesislerinden çevreye göç edebilme özelliği nedeniyle nükleer gömü tesisi yönetimi çalışmalarında özellikle dikkate alınmaktadır (Frechou ve diğ., 2007). Nükleer atık havuzlarında ⁷⁹Se doğrudan belirlenmesi, ortamdaki radyoaktivite konsantrasyonunun (10^{10} Bq·L⁻¹) çok yüksek olması nedeniyle mümkün olamamaktadır; bu nedenle uzun yıllar radyoizotopun varlığı belirlenememiştir, varlığı yalnızca hesaplamalarla ortaya konabilmiştir (Comte ve diğ., 2003; Bibler ve diğ., 1998). Son yıllarda yapılan çalışmalarda ⁷⁹Se birçok kimyasal ve radyokimyasal işlemi içeren aşamalar sonucu belirlenebilmektedir (Dewberry ve diğ., 2000; Comte ve diğ., 2003).

Radyoaktif atık yönetimi ile uğraşan ülkelerin birçoğunda gömü sistemleri için çeşitli yaklaşımlar geliştirilirken tüm sistemin performansı değerlendirilmektedir. Böylece sistemdeki farklı bileşenlerin birbiriyle etkileşimi, birinin diğerini nasıl etkilediği bilimsel olarak anlaşılmakta ve bu da sistemin güvenliğini artırmaktadır (UNSCEAR, 2000). Atık gömü yerinin seçiminden sonra yapılan uzun ve detaylı araştırmalar sonucu elde edilen bilgilerle bu analizler yapılmaktadır. Bu analizlerde tüm olasılıklar göz önüne alınmaktadır. Nükleer atık gömü performans değerlendirme analizlerine dayanan duyarlık analizlerine göre, selenyum radyonükliti bulunduğu noktadan yeryüzüne, konsantrasyonunda hiç bir azalma olmadan geldiğinde, toplam etkin radyoaktif doza önemli bir katkı yapacaktır (Chen ve diğ., 1999; Jordan ve diğ., 2009). Hazırlanan senaryolarda, kil formasyonuna gömülen nükleer atıklardaki plutonyum, neptünyum veya amerisyum gibi çok radyotoksik elementlerin, bozunmadan önce sadece birkaç santimetre ile birkaç metre hareket edeceği düşünülmektedir. Sadece birkaç radyonüklitin biyosfere ulaşabileceği ve uzun süreli maruz kalma dozuna katkıda bulunacağı beklenmektedir. Bu radyonüklitlerin temel olarak ¹²⁹I-, ³⁶Cl, ⁷⁹Se gibi anyonik türler olacağı, bazı durumlarda ise ¹⁴C ve ⁹⁹Te olacağı düşünülmektedir (Grambow, 2008).

Son zamanlarda önerilen Amerika Birleşik Devletleri Yucca dağındaki gömü sisteminin performans analizinde, ⁷⁹Se'un sınırlı sayıdaki diğer uzun ömürlü transuranyum elementleri neptünyum-237 ve plutonyum-239 ve fisyon ürünleri selenyum-79, teknesyum-99, iyot-129 radyonüklitleri ile birlikte, etkin doz hesaplamalarına baskın bir katkısının olacağı görülmüştür (Chen ve diğ., 1999). Ayrıca, yapılan bu çalışmada hesaplamaların, selenyumun eski yarı ömrüne göre yapıldığı da göz önüne alınmalıdır.

Bruggeman ve diğ. (2005) çalışmasında yüksek düzeyli radyoaktif atıkların depolanması performans değerlendirmesi hesaplamalarında, ^{79}Se 'un kritik radyonüklit olarak düşünüldüğü ve on binlerce yıllık bir süreçte insanları etkileyecek en yüksek dozun sorumlusu olacağı belirtilmektedir. ^{79}Se nükleer fisyon sonucu oluşur; ^{235}U asimetrik olarak iki büyük parçaya bölünür; ^{79}Se bu fisyon ürünleri parçalardan biridir ve % 0.04 verimle oluşur. ^{79}Se 'un katı atıkta olacağı ve atığı selenyum oksianyonlarını (SeO_3 , SeO_4 gibi) da içeren, çeşitli redoks basamaklarında terk edeceği belirlenmiştir.

Çalışmada Belçika'da Mol'de bulunan yeraltı laboratuvarında, selenyumun Boom kili içerisindeki davranışı uzun süre incelenmiştir. Sonuç, kil tabakası içinde hareketli halde bulunan selenyum konsantrasyonunun 10^{-8} - 10^{-9} mol·L⁻¹ civarında olduğunu göstermiştir. Kimyasal mekanizmayı ve oluşan denge konsantrasyonunu izlemek için γ -ışını radyasyonu yayan ^{75}Se radyonükliti kullanılmıştır. Bu seçimin sebepleri ^{75}Se için çok düşük konsantrasyonların kantitatif olarak ölçülebilmesi, selenyum ölçümünde herhangi bir girişimin olmaması ve γ -spektroskopi yönteminin kolay ve çabuk olması olarak sıralanmıştır. 40 MBq, 10 mL, $\text{Na}^{75}\text{SeO}_3$ satın alınmıştır. Deney sırasındaki birim aktivite 30-50 MBq·mg⁻¹ Se olmuştur.

Jeolojik zaman süreci boyunca atıktaki radyoaktif izotopların serbestleşmesi ve bu izotopların biyosfere ulaşması kaçınılmazdır; ancak bu sürecin çok uzak bir gelecekte ve çok hareketli radyonüklit fraksiyonlarında olması beklenmektedir. Nükleer atık gömü sisteminde radyonüklit hareketliliği önemli bir konudur ve hidrolik koşullara ve radyonüklitlerin jeokimyasına bağlıdır. Radyonüklit hareketliliği, atığın çok sıkıştırılmış, su akışının az olduğu ortamlara yerleştirilmesi ile azaltılabilir. Bu doğrultuda radyonüklitler, cam gibi özel tasarlanmış hapsedme matrisleri içine yerleştirilerek, radyonüklitler çok uzun bir zaman süreci için hareketsizleştirilebilir ve olası göç yolu üzerindeki ortamlarla kimyasal etkileşim ile radyonüklitlerin hareketliliği azaltılabilir. Cam matris içinden zamanla ayrılarak yer altı suyuna geçen hareketli radyonüklitler, suyla temas ettiklerinde mineral ve malzeme yüzeyiyle çok az etkileşim gösteren radyonüklitlerdir (Grambow, 2008).

4. SELENYUM ANYONLARININ ADSORPSİYONU

Bu doktora tez çalışmasında selenyumun adsorpsiyonunun sağlanması amaçlandığından, selenyumun tutulmasında literatürde kullanılan farklı malzemeler incelenip, uygun malzeme seçimi yapılmıştır. Selenyum elementi ve iyonlarının malzemelerdeki davranışlarını inceleyen birçok çalışma vardır. Araştırmalarda, selenyumun karmaşık bir jeokimya sergilediğine değinilerek, topraktaki davranışının pH, toprağın kimyasal ve minerolojik içeriği, mikrobik etkileşimler ve adsorplama yüzeylerinin doğal yapısı (organik malzeme, kil) gibi birçok faktöre bağlı olduğunu belirtilmiştir. Bu faktörlerden en önemlileri arasında pH bulunmaktadır; özellikle alkali ortamlarda selenyum adsorpsiyonunda büyük bir düşüş gözlenmektedir. Dhillon ve Dhillon (1999) araştırmalarında pH'ın Se hareketinin önlenmesinde çok etkili olduğunu belirtmişlerdir; nedenini yüksek pH'larda toprak üzerindeki net negatif yükün artması ve bu artışın özellikle sıvı fazdaki anyonik maddeleri itmesi olarak açıklamışlardır. İlaveten, yüksek selenyum soğuran topraklarda çok miktarda kaolin veya Fe ve Al oksitlerin olduğuna değinilmiştir; bu kapsamda selenyumun mevcut türü hakkında bilgi veren oksidasyon basamağı topraktaki davranışını belirlemektedir. İnorganik selenyumun doğal ortamda selenat (VI), selenit (IV), elementel selenyum (0) ve selenid (-II) olarak, dört olası oksidasyon basamağında bulunduğu belirtilmiştir.

Singh ve diğ. (1981) çalışmalarında, selenyumun toprakta hareketsiz hale gelmesinin, organik madde ve kil varlığıyla olumlu yönde, pH ile olumsuz yönde etkilendiğini belirtmişlerdir.

Barrow (1996) tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyonun pH ile bazen artması, bazen de azalmasının ve iyonizasyon sabitinin eksi logaritması olarak tanımlanan pK değerleri civarında dönüm noktalarının olmasının, pH değıştikçe ortamdaki iyonların ve yüzey yük özelliklerinin değışmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

4.1 Demir ve Apatit Minerallerine Adsorpsiyon

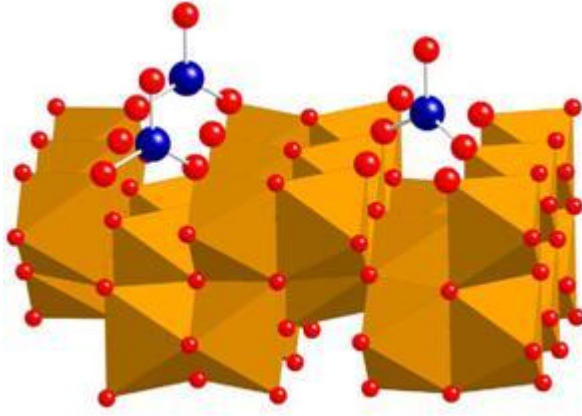
Parida ve diğ. (1997) tarafından selenitin, demir-oksi-hidroksit ve amorf ferri-hidrit gibi farklı polimorf biçimlerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu, yaklaşık 2 saatte dengeye geldiği

ve pH arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Ortamın pH değerinin, demir-oksi-hidroksitlerin sıfır yük noktasındaki pH değerinden (pH_{pzc}) büyük olduğu hallerde bile, önemli miktarda selenitin farklı demir-oksi-hidroksit gruplarına tutunduğu gözlenmiştir. Negatif yüklü anyonun yüzeye adsorpsiyonunun, kimyasal bileşenlerin elektrostatik bileşenlere göre daha baskın olduğu yerlerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada, adsorpsiyon enerjisinin kimyasal ve elektrostatik etkilerin birleşimi olduğundan dolayı, adsorpsiyon ucunun katının yük karakteristiğiyle veya sıfır yük noktasındaki pH ile ilgili olmasının gerekmediği belirtilmiştir. Adsorpsiyon uçlarının, farklı başlangıç selenit konsantrasyonları ile önemli oranda değişmediği; ancak belirli pH'dan sonra, adsorpsiyon yüzdesinin artan konsantrasyonla azaldığı gözlenmiştir. Selenitin, oksi-hidroksitlere adsorpsiyonunda ligand değişim mekanizması ile hidrojen selenit-oksi-hidroksi ve selenit-oksi-hidroksi kompleksi olarak ($SHSeO_3$ ve $SSeO_3^-$) iki tip kompleks oluşturduğundan bahsedilmiştir. Genellikle iki aşamalı mekanizmada, önce yüzey hidroksil grubuyla selenit türleri arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle dış yüzey komplekslerinin oluştuğu, daha sonra da iki değerlikli ve tek değerlikli selenit anyonlarının demir-oksi-hidroksitlerin aktif yüzeylerindeki su molekülleri ile yer değiştirerek iç tabaka komplekslerini oluşturduğu belirtilmiştir.

Su ve Suarez (2000) tarafından yapılan çalışmada selenit ve selanatın amorf demir oksit ve geotitte soğurulması incelenmiştir. Farklı selenyum konsantrasyonunun (0.0001-1 M), iyonik kuvvetin (0.01-1 M NaCl), pH'ın (3-12), ve sürenin (25 dakika-96 saat) soğurulmaya etkisi araştırılmıştır. Amorf demiroksit soğurulmasında iyonik kuvvetin pek etkili olmadığı, reaksiyonun 25 dakika gibi kısa bir sürede dengeye geldiği, hızlı soğurulmanın pH 5 civarında olduğu gözlenmiştir. Amorf demir oksitte geotitten daha fazla soğurulma olduğu, bunun da geotitin yüzey alanının daha küçük olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Martinez ve diğ. (2006) çalışmalarında, hasarlı veya kırılan atık kutularına ulaşan su ile korozyon sonucu Fe(II)-hidroksit oluşumu ve daha sonra manyetite dönüşüm olasılığını göz önüne alarak, selenyum anyonlarının manyetitte soğurulmasını araştırmışlardır. Artan pH ile soğurulmanın azaldığı ve pH 8'den sonra tutunmanın %10'un altına düştüğü gözlenmiştir.

Catalano ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada selenitin hematit yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Selenitin, mineral yüzeylerine tekli sıralanmış oksijen grupları tarafından iki dişli köprü geometrisi ile Şekil 4.1'de görüldüğü gibi adsorplandığı belirtilmiştir; şekilde Se lacivert küre, Fe küçük kırmızı küre, O büyük kırmızı küre ile temsil edilmiştir.



Şekil 4.1 : Hematit (100) üzerinde oluşan Se(IV) yüzey kompleksi modeli, (Catalano ve diğ., 2006).

Charlet ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada ortamdaki toksik metalik selenyum varlığının, soğurulma ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile kontrol edildiği belirtilmiştir. Yeraltı sularının genellikle anaerobik olması ve Fe(II) içermesi nedeniyle, oksijensiz koşullarda Fe(II) içeriği yönünden zengin olan montmorillonitte selenit soğurulma kinetiği uzun süre için araştırılmıştır. Fe^{2+} katyonunun, montmorillonitte katyon değişimi ve/veya pH'a bağlı olarak yüzey bileşiği oluşturma mekanizmasıyla tutunduğu, belirtilmiştir.

Duc ve diğ. (2006) farklı pH'larda (2-12), farklı iyonik kuvvetlerde (0.01 ve 0.1 M) ve farklı selenyum konsantrasyonlarında ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M) sulu çözeltideki selenitin, hematit üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Hematit ve geotitin yüzey reaktivitelerini karşılaştıran araştırmacılar, hematitin asidik çözülden pH 9'a kadar geniş bir pH aralığında güçlü selenit soğurma yeteneği olduğunu ve soğurulmanın yüzey kompleksi oluşturma ve yaklaşık $4 \cdot 10^{-4}$ M'dan sonra demir selenit çökmesi olmak üzere iki aşamada gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Geotitte de aynı soğurulma davranışı gerçekleşmiştir. Farklı asit-baz özellikleri olan geotit ve hematitin çok benzer selenit soğurma özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Duc ve diğ. (2003) mühendislik bariyeri olarak önerilen killerin, selenit (IV) ve selenat (VI) gibi anyonik iyonları durdurma özelliklerinin az olması nedeniyle, anyonik türleri soğurabilecek katkı maddelerine ihtiyaç duyulduğundan bahsederek, hidroksi-apatit, florapatit, geotit ve hematitin bu amaç için kullanım olasılığını araştırmışlardır. Selenyumun organik türlerinin bu malzemelerdeki soğurulmalarını incelemişlerdir. Çalışmada apatitler için dengeye gelme süresi yaklaşık 10 gün olurken, hematit ve geotit için 5 dakika olmuştur ve deneylerde denge süresi apatitler için 15 gün demir oksitler için 24 saat olarak alınmıştır. Hidroksi-apatitte ve flor apatitte maksimum soğurulmanın pH 8'de gerçekleştiği, anyonların oksi-

hidroksitler üzerindeki soğurulma davranışının pH azaldıkça arttığı ve selenyum konsantrasyonunun artmasıyla soğurulmanın da arttığı tespit edilmiştir. Böylece yeraltındaki sulu çözeltilerdeki selenyum iyonlarını yüksek verimle durdurabileceği gözlenen bu her iki tür malzemenin, mühendislik bariyerlerine katkı maddesi olarak eklendiğinde, anyonik türleri soğurma kapasitesi düşük olan killerin, soğurma kapasitelerini arttırabileceği sonucuna varılmıştır.

Monteil-Rivera ve diğ. (2000) SeO_3^{-2} 'in hidroksi-apatit yüzeyine soğurulmasını adsorpsiyon yöntemi ile araştırmışlardır. Araştırmada farklı pH'larda, farklı selenit konsantrasyonlarında ve kalsiyum ve fosfat varlığında ve yokluğunda deneyler yapılmıştır. Maksimum soğurulmanın doğal suların pH'ında gerçekleştiği, fosfat varlığının rekabetçi etki nedeniyle soğurulmayı azalttığı ve kalsiyumun ise arttırdığı gözlenmiştir. Selenitin, apatit üzerine soğurulmasının fosfat grubu ile anyonik yer değiştirme ile olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizlerde genellikle selenyumun yüzeye konuşlanmadığı, içeriye birkaç nanometre kalınlığında difüze olduğu anlaşılmıştır.

Rovira ve diğ. (2008) selenit (IV) ve selenatın (VI) geotit ve hematite soğurulmasını araştırmışlardır. Asidik pH'da, IV ve VI değerlikli selenyum bileşiklerinin soğurulmasının artan pH ile artmakta olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin geotit ve hematite soğurulma reaksiyonu kinetiği sanal II. derece kinetik denklemi kullanılarak açıklanmıştır.

$$\frac{t}{[\text{Se}]_s} = \frac{1}{[\text{Se}]_{s,d}^2} + \frac{1}{[\text{Se}]_{s,d}} \quad (4.1)$$

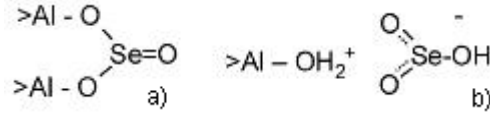
Bu denklemde t zaman, k soğurulma oranı sabiti, $[\text{Se}]_s$ belirli bir süre sonraki soğurulma miktarı ve $[\text{Se}]_{s,d}$ dengedeki soğurulma miktarıdır.

Zhang ve Sparks (1990) geotitle selenit arasında, hızlı dış küre kompleks oluşumu ve bunu takip eden daha yavaş iç küre kompleks oluşumu şeklinde iki reaksiyon oluştuğunu, selenyumla montmorillonitin sadece iki dişli iki çekirdekli iç küre kompleksleri oluşturduğunu belirlemişlerdir.

4.2 Alüminyum Bileşiklerinde Adsorpsiyon

Peak (2006) geniş bir pH aralığında selenit ve selenatın hidro-alüminyum-oksit (HAO) adsorpsiyonunu araştırmıştır. Selenyumun X-ışını Adsorpsiyon Spektroskopisi (XAS) sonuçlarına göre, selenitin Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, HAO

ile iki dişli iki çekirdekli iç küre kompleksi ve dış küre kompleksi oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Selenitin HAO üzerine a) iç küre kompleksi b) dış küre kompleksi adsorpsiyon mekanizması ile soğurulması, (Peak, 2006).

Peak ve diğ. (2006) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada, hidroksi-aluminyum polimer (HAP), hidroksi-aluminyum silikat polimer (HASP), montmorillonit (Mt), Mt-HAP ve Mt-HASP karışımı malzemelerde selenyumun soğurulması araştırılmıştır. İlk kez bu çalışmada SeO_3^{2-} 'in aluminyum içeren minerallere adsorpsiyonunun mekanizması gösterilmiştir. Bu çalışma, oksianyonların mineral yüzeyine adsorpsiyonunun, tutucu maddenin yüzey özelliklerinden fazlasıyla etkilendiğini göstermiştir. Çalışmada, selenit iyonunun demir ve aluminyum oksitlerde adsorpsiyonunun, pH'a bağlı olarak değiştiğinden ancak iyonik kuvvetle pek değişmediğinden, metal oksit yüzeylerle kovalent bağ oluşturduğundan bahsedilmektedir. Hidroksi-aluminyum ve hidroksi-aluminyum-silikat polimerlerde dış küre ve iki dişli iki çekirdekli iç küre kompleksleri gözlenmiştir. Montmorillonitin polimerlerle kaplanması ile elde edilen yeni malzemelerle yapılan deneylerde, selenitin bu malzemeye adsorplanmasının, saf mineral ve saf polimerlerle selenitin yaptığı adsorpsiyonun arasında değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Aluminyum oksit kaplı kumda negatif yüklü selenyum bileşiklerinin (Se (IV) ve Se (VI)) adsorpsiyonunu inceleyen Kuan ve diğ. (1998), selenyum uzaklaştırılmasının azalan pH ile arttığını belirlemişlerdir. pH 4.8 de 0.8 mM Se(IV)'un %100'ünün adsorplandığı, bu işlemin hızlı olduğu ve reaksiyonun bir saat içinde yarı kararlı hale geldiği gözlenmiştir. Çalışma sonucu 1 M $AlCl_3$ çözeltisi kullanılarak pH 5.8'de ve 2 gün sürede 70° sıcaklıkta kaplanan kuvars kumunun, ileri su arıtımında etkili bir adsorban olarak kullanılması önerilmiştir.

Schulthess ve Hu (2001) selenyumun aluminyum oksit üzerindeki adsorpsiyonunu, çeşitli oranlardaki NaCl solüsyonu varlığında ve yokluğunda incelemiştir. Bu çalışma sonucunda pH 7'den düşük değerlerde selenit iyonunun % 100'ünün tutunduğu ve pH 8.6'nın adsorpsiyonun dönüm noktası olduğu anlaşılmıştır. Klor iyonu ile selenit iyonlarının rekabete dayalı olarak adsorplandığı, birinin ortamdaki konsantrasyonunun artmasıyla, diğerinin adsorpsiyonunun azaldığı belirlenmiştir.

Saha ve diğ. (2004) tarafından montmorillonit, aluminyum oksit ile modifiye edilmiş montmorillonit olan hidroksi-aluminyum montmorillonit (HyA-Mt) ve hidroksi-alumino-silikatla modifiye edilmiş montmorillonit olan hidroksi-alumino-silikat montmorillonit (HAS-Mt) karışımlarında pH 4.5'de 0.025 mM selenitin farklı iyonik kuvvetlerde, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonu ve adsorpsiyonunun kinetiği araştırılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, kinetiği en iyi tanımlayan ikinci derece reaksiyon hızı denkleminin olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon sistemindeki ilk hızlı reaksiyonun 5-30 dakika sonrasında, ikinci yavaş reaksiyonun 30-180 dakika sonrasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Tutunma reaksiyonunun diğer anyonlarda olduğu gibi gerçekleştiği, selenitin aluminyum-oksit yüzeyine malzeme yüzeyindeki pozitif yüklü alanlarla iyon çifti oluşturarak veya protonasyon sonrası yüzey hidroksitleri ile ligand değişimi yaparak tutunabildiği belirtilmiştir. 1 kg kile eklenen 50 mM selenit iyonunun 24 saat sürede reaksiyonu sonrasında, % 9'unun montmorillonite, % 20-25'inin HAS-Mt kombinasyonuna ve % 50'sinin HyA-Mt kombinasyonuna adsorplandığı görülmüştür. Kombinasyonlarda, polimerik HyA ve HAS katyonlarının montmorillonitin tabakalar arası boşluklarına girerek, düzlemsel dış yüzeylerine veya uçlarına tutunarak montmorillonitin yüklü yüzeylerini büyük ölçüde bloke ettikleri; polimerlerin ise ara tabakalara girerek ve kaplayarak değişken yüklü yüzeyleri oldukça arttırmaları nedeniyle, selenitin montmorillonite adsorplanma eğilimini, kinetiğini ve kapasitesini arttırdıkları belirlenmiştir.

4.3 Kilerde Adsorpsiyon

Goldberg ve Glaubig (1988) çalışmalarında, selenit ve selenatın pH 2-11 aralığında, iki farklı konsantrasyonda ($1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$ - $19 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}$) kalkerli, ve montmorillonitli topraklardaki soğurulmasını araştırmışlardır. Selenat soğurulmasının gerçekleşmediği, selenit soğurulmasının ise pH 3 civarında en yüksek değeri aldığı, pH 6'ya kadar da hızlı bir düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Montmorillonit, kalsit ve kaolin gibi referans malzemelerde selenit adsorpsiyonu yapıldığında, kalsitte selenit adsorpsiyonun pH 6'dan pH 8'e kaydığı ve pH 8 ile 9 arasında en yüksek değeri aldığı ve pH 9'dan sonra düştüğü belirtilmiştir.

Boult ve diğ. (1998) saflaştırılmış bentonitte, U(VI) ve Se (IV)'un soğurulma davranışlarını araştırmış ve sonuçları saflaştırılmamış bentonitteki ve geotitteki Se(IV)'nin soğurulma sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Se (IV) saf bentonitte pH 7'ye kadar kayda değer bir soğurulma göstermiş, pH 4-7 arasında düşüşe geçmiş ve 7 den sonra ise soğurulma gözlenmemiştir. Geotitte, pH 8'e kadar güçlü bir soğurulma olurken, bu pH'dan sonra keskin bir düşüş gözlenmiştir. Saf olmayan bentonitte ise

% 0 - 20 arasında bir soğurulma gözlenmiştir. Bu malzemede soğurulma düşük pH'larda meydana gelirken, geotit gibi demir içerikli yüzeylerin baskın olduğu minerallerde, pH 5'in üzerinde de önemli soğurulma olduğu gözlenmiştir. Modelleme sonuçlarına göre, Se(IV)'un saf olmayan bentonitte pH=5'e kadar olan düşük pH'larda smektit ucuna tutunduğu, pH 5-9 arasında geotite tutunduğu belirtilmiştir.

Goldberg ve diğ. (2007) genellikle selenitin selenattan daha toksik olduğu belirterek, selenit iyonunun 45 farklı toprak çeşidinde adsorplanmasını sabit kapasitans modeli ile modellemişlerdir.

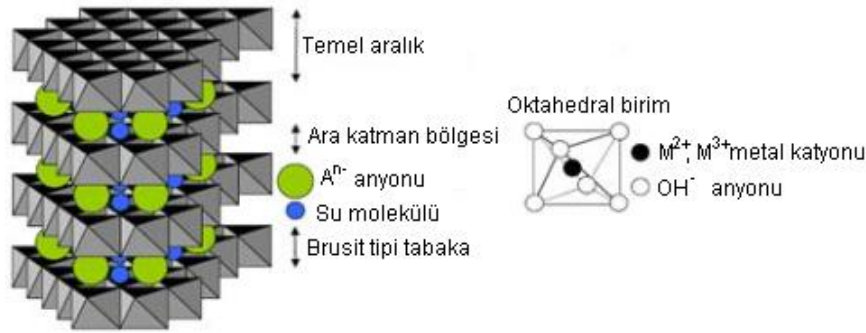
Missana ve diğ. (2009) saf smektit ve illit ve karışımlarındaki selenit soğurulmasını araştırmışlardır. Her iki kilde de, araştırılan selenyum konsantrasyonu (10^{-10} ve 10^{-3} M)'dir. Selenitin, smektit ve illitteki soğurulması iyonik kuvvetten bağımsız lineer soğurulma davranışı göstermiştir; soğurulma artan pH ile azalmıştır.

Montavon ve diğ. (2009) tarafından pH 4-10 aralığında 10^{-7} ve $5 \cdot 10^{-7}$ M selenit konsantrasyonu için, bentonitte tutunması modellenmiştir. Soğurulmanın, pH 5'den düşük değerlerde HSeO_3^- ile bentonit arasında ligand değişimi mekanizması ile meydana geldiği ve pH 7'den sonra Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren üçlü yüzey komplekslerin oluştuğu belirtilmiştir. Bentonit içindeki kalsitin, kalsiyumun çözeltiliye geçmesi ve daha sonra selenitin üçlü yüzey kompleksi oluşturmasında, dolaylı olarak etkisinin olduğu açıklanmıştır.

Ayrıca, Ba, Cs, Np, I gibi farklı radyonüklitlerin kil türlerinde tutunması, tutunan nüklitlerin o formasyonlardan salıverilmesi, o formasyonlardaki difüzyonu konusunda da çeşitli yayınlar yapılmıştır (Aksoyoğlu, 1987; Eylem, 1988; Tekdal, 1985; Ejeckam, 2003).

4.4 Tabakalı Çift Hidroksitlerde Adsorpsiyon

Brusit yapısından türeyerek doğal olarak oluşan hidrotalsitler, anyonik kil mineralleridir (Liu ve diğ., 2009). Hidrotalsit malzemeler, pozitif yüklü metal hidroksit tabakalardan oluşmaktadırlar; bu tabakalar üzerindeki pozitif yükler, su molekülleri yanındaki tabakalar arası boşluklarda bulunan değişebilen yük dengeleyici anyonlarla nötrleşirler (Das ve diğ., 2007). Tabakalı çift hidroksitler (TÇH) hidrotalsit benzeri anyonik kilerdir, aynı zamanda ana tabakaların pozitif yüklü olduğu, ince tabakalı karışık hidroksitlerdir (Şekil 4.3) (Goh ve diğ., 2008). TÇH'in genel formülü M katyon, A yer değiştiren anyon, x, y, m, n katsayıları temsil etmek üzere $[\text{Mx}^{2+}\text{My}^{3+}(\text{OH})_{2(x+y)}]^{x+} \cdot [\text{A}_{y/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ olarak verilmiştir (Mandal ve diğ., 2009).



Şekil 4.3 : Tabakalı çift hidroksit yapısı, Goh ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.

TÇH'ler laboratuvar ortamında beraber çöktürme yöntemi ile de kolaylıkla elde edilebilirler; ara katman boşluğu, ara katman anyonlarının geometrik yapısına göre değişebilir. TÇH'ler göreceli olarak yüksek yüzey alanına ve yüksek anyon değiştirme kapasitelerine sahiptirler; ayrıca çeşitli anyonik türlerin ve hatta polar moleküler türlerin giderimini sağlayan elastik ara tabaka bölgesine sahiptirler. Bu nedenle toksik anyonik türlerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılma olasılıklarının araştırılmaları önerilmiştir (You ve diğ., 2001; Goh ve diğ., 2008).

TÇH'ler anyon değiştirme kimyasında kullanılmaktadırlar ve son yıllarda TÇH'lerin kirli sulardaki zararlı oksianyonların yüzey adsorpsiyonu ve TÇH ara tabakalarında bulunan anyonlarla değiştirerek uzaklaştırılmalarının araştırıldığı, birçok çalışma yapılmıştır. Anyonik bir yapıya sahip olan selenitin TÇH'lerde adsorpsiyonu ile ilgili de birçok çalışma yapılmıştır.

Mandal ve diğ. (2009) farklı içerikte sentezlenerek hazırlanan TÇH'lerde (Zn/Al, Mg/Al ve Zn/Fe) sulu ortamdaki selenit adsorpsiyonunu incelemiştir. Zn/Al ve Mg/Al ile oluşturulan TÇH'lerin sulu ortamdaki selenitlerin adsorpsiyonunda, etkili olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Selenitin bu hidroksitler tarafından alınmasının, hem yüzey adsorpsiyonu ile hem de ara katmandaki anyon değişimi ile olduğu belirtilmiştir. Selenit ile Zn/Fe TÇH arasında sadece fiziksel yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği ve bu hidroksitlerde selenit adsorpsiyonunun sanal ikinci derece reaksiyonla meydana geldiği ifade edilmiştir. Adsorpsiyonun ilk aşamasının hızlı, ikinci aşamasının ise yüzey alanlarının selenitle kaplanması nedeniyle, yavaş olduğu açıklanmıştır.

You ve diğ. (2001) yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip TÇH'in sulu sistemlerden anyonik kirliliklerin uzaklaştırılmasını kolaylaştıracağını açıklamışlardır. Araştırmacılar bu çalışmalarında Mg-Al- ve Zn-Al-TÇH beraber çöktürme yöntemi ile sentezleyerek, üretilen malzemelerde selenit ve selenat adsorpsiyonlarını araştırmışlardır. Selenit adsorpsiyonunun başlangıç selenit konsantrasyonuna bağlı

olduğu ve hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. Maksimum selenit adsorpsiyonunun Mg-Al-TÇH'de daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Das ve diğ. (2002) selenitin atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasının, demir klorür veya alüminyum ile koagülasyon yöntemi ile sağlanabileceğini açıklamışlardır. Selenit, demir oksit yüzeylere çok fazla eğilim gösterir. Toprakta ve tortul kayalarda çok fazla demir ve magnezyum bulunduğundan, selenitin demir-oksi- ve oksihidroksitleri ile ve magnezyum-oksitleri ile adsorpsiyonu konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada Fe-Mg hidrotalsitin selenit uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması araştırılmıştır; azalan pH ile adsorpsiyonun arttığı, ancak çok düşük pH'larda hidrotalsitin bozulduğu görülmüştür. Ortamın pH değerinin, kalsine edilmemiş Mg-Fe-TÇH'in pH'nın sıfır yük noktasındaki pH değerinden daha büyük olduğu hallerde ($pH \gg p_{H_{pzc}}$) bile, önemli miktarda Se(IV)'ün adsorplandığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun sadece selenyumla yüzey arasındaki elektrostatik ilişkiyle olmadığını, kimyasal bağlardan da kaynaklandığı belirtilmiştir.

Yang ve diğ. (2005) çalışmalarında, kalsine TÇH'de pH'nın 4'den büyük olmasının adsorpsiyonu pek etkilemediğini gözlemişlerdir. Kalsine edilmemiş TÇH'de ise, adsorpsiyonun pH 2-11 arasındaki değişikliklere duyarlı olduğu görülmüştür. Ayrıca kalsine edilmiş TÇH, kalsine edilmemişten daha fazla Se(IV) adsorplamıştır.

Das ve diğ. (2007) çalışmalarında beraber çöktürme yöntemi ile Mg-Fe-CO₃-TÇH sentezleyip 500°C'ye ısıtarak kalsine etmişlerdir. Selenitin kalsine TÇH üzerindeki adsorpsiyonu pH 3-10 arasında araştırılmıştır. Adsorpsiyonun, artan pH ile artarak pH 6 da maksimum (% 64) olduğu ve ligand değişim mekanizması ile meydana geldiği belirtilmiştir. Anyonların, metal oksit yüzeylerine adsorpsiyonla tutunarak çözüldükten uzaklaştırılmasının pH'a oldukça bağlı olduğu ve negatif yüklü selenit türleri ile oksit yüzeyi arasında elektrostatik kuvvetlerle meydana gelen çekim kuvveti nedeniyle, yüksek pH değerlerinde ve yüzeyin negatif yüklendiği sıfır yük noktasındaki pH'nın üstündeki pH değerlerinde, adsorpsiyonun gerçekleşmediği belirtilmiştir. Bu çalışmada ise yüksek pH'da önemli miktarda selenit adsorpsiyonunun gerçekleştiği ve bu durumun muhtemelen iç tabaka kompleksi oluşması nedeniyle meydana geldiği vurgulanmıştır.

Liu ve diğ. (2009) çalışmalarında selenitin, Mg/Al hidrotalsitin ara tabakaları arasındaki boşluklara girerek MgAlSeO₃ oluşturduğunu belirtmişlerdir.

4.5 Organik Malzemelerde Adsorpsiyon

Tam ve diğ. (1995) çalışmalarında, selenyumun organik formu ile selenitin demir-oksidi-hidroksit üzerinde hareketsiz hale gelme davranışını incelemiştir; selenoüre ve selenometiyoninin selenite göre daha az soğurulduğu ve selenit konsantrasyonunun artmasının da organik formdaki selenyumun soğurulmasını azalttığı belirlenmiştir. Organik malzemenin varlığı selenitin hareketsizleşmesini artırırken, selenoüre ve selenometiyonin selenitin hareketsizliğini azalttığı belirtilmiştir; bu da selenitle organik formdaki selenyumun demir-oksidi-hidroksitle farklı etkileştiğini gösterdiği belirtilmiştir.

Riebe ve diğ. (2005) kil minerallerini yüksek plastisiteleri, düşük hidrolik iletkenlikleri ve katyonlar için mükemmel adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı radyoaktif atık depolama sistemlerinde tampon malzeme ve dolgu malzemesi katkı maddesi olarak önermektedirler. Ancak kil mineralleri genelde anyonik türlerin adsorpsiyonunda etkili olmadıklarından, kil minerallerinin I, Se gibi anyonik radyonüklitleri adsorplama kabiliyetlerinin, doğal ara tabaka katyonlarının bazı organik katyonlarla yer değiştirilmesi ile artırılabilirliğini belirtmişlerdir. Bulgular, artan organofil özelliğin kil minerallerinin, anyonları adsorplama kapasitelerini arttırdığını göstermiştir.

Fransa'da gömü sisteminde çimento ve betonun tampon ve dolgu malzemesi olarak kullanılması planlandığından, Pointeau ve diğ. (2006) yeni ve hidrate olmuş Portland çimentosu (HPC) ile selülozun temel bozunum ürünü (ISA), beton içinde kullanılan organik bileşen (GLU) ve arıtma ürününden (EDTA) oluşan, üç organik ligandı kullanarak oluşturulan süspansiyonda, selenitin davranışını incelemiştir. Çimento bozunumunun selenyum tutunmasında pozitif etkisi olduğu, EDTA ve ISA'nın katılım sırasının ise önemli olduğu belirtilmiştir. Organik bileşikler, daha önceden dengeye gelmiş selenyumla HCP'ye katıldığında adsorpsiyonu az etkiledikleri, fakat daha önceden dengeye gelmiş EDTA veya ISA-HCP sistemine selenit eklenmesi durumunda ise, Se(IV) tutunumunun oldukça azaldığı gözlenmiştir. HCP-GLU karışımına selenyum eklenmesinde ise Se(IV) adsorpsiyonunun, az miktarda etkilendiği belirlenmiştir.

Behnsen ve diğ. (2007) nükleer atık gömü sistemlerindeki mühendislik bariyerlerindeki önemli konulardan birinin de, uzun ömürlü radyoaktif izotopları nedeniyle sağlık açısından oldukça riskli olan, iyot, selenyum, teknesyum gibi anyonik radyonüklitlerin olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada bentonit ve heksadesilpridinyum katyonik surfaktan olarak kullanılmış ve beş farklı anyonun adsorpsiyonu için organokil hazırlanmıştır. Sonuçta hazırlanan organokilin, iyotun ve

perteknetatın kimyasal eşdeğeri olan perhenatın adsorpsiyonunu, nitrat-sülfat ve selenitin adsorpsiyonuna tercih ettiği gözlenmiştir.

Behnsen ve Riebe (2008) farklı anyonların heksadesilpridinyum, heksadesil trimetilamonyum ve benzetonyum ile modifiye edilmiş bentonitlerdeki adsorpsiyonunu ve anyon seçim işlemini araştırmışlardır. Anyonların hidratasyon enerjilerinin bu seçimde etkili olduğu anlaşılmıştır. Organo-bentonitlerin seçiciliği sistem enerjisini minimize edecek şekilde gerçekleşmiştir. Organo-bentonitler, ara katmanlardaki inorganik katyonların, kuarternar alkilamonyum iyonları gibi organik katyonlarla yer değiştirilmesi ile modifiye edilerek hazırlanan killerdir. Kile tutunan net organik katyon miktarı, kilin katyon değiştirme kapasitesini geçebilir ve böylece değişebilen anyonlara bağlanma yeri sağlanmış olur. Hidrasyon enerjisi arttıkça ($\text{ReO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-}$) anyonun organokil tarafından seçilme olasılığının azaldığı ve dolayısıyla da adsorpsiyonunun azaldığı ve bu nedenle en az adsorplananın selenit anyonu olduğu belirtilmiştir.

4.6 Adsorpsiyonda Kullanılan Diğer Malzemeler

Tachi ve diğ. (1998) selenitin tüfte soğurulma ve difüzyon davranışlarını kesikli adsorpsiyon deneyi ve difüzyon deneyi ile araştırmışlardır. Deneyler oda sıcaklığında vakumlu ortamda yapılarak ortamdaki oksijen düzeyinin 1 ppm'den az olması sağlanmıştır. pH 2-13 arasında tüfte ve tüfü oluşturan minerallerdeki selenyum soğurulması incelendiğinde tüfe soğurulan selenyum miktarının pH 8'e kadar %90 civarında olduğu, artan pH ile %30'un altına inmekte olduğu gözlenmiştir. Tüfe soğurulmayı sağlayan minerallerin demir-oksi-hidroksitler, pirit gibi demir mineralleri olduğu saptanmıştır.

Dash ve Parida (2007) selenit içeren atıkların toksikliğinin giderilmesi için, katı atıklardan yararlanmayı amaçlamışlardır. Bu kapsamda düşük maliyetli mangan nodülleri içi artıklarının Al_2O_3 , Mg-Al ve Zn-Al hidroksitleri gibi adsorbanları yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Düşük pH'larda selenit alımının düşük olduğu, pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı ve pH 5'de maksimum olduğu gözlenmiştir. Sıfır yük noktasındaki pH'dan daha büyük pH'larda da adsorpsiyonun gerçekleşmesi, hem kimyasal (ligand değişimi) hem de elektrostatik etkileşimin olduğunu göstermektedir. Çalışmada, selenit türleri ile yüzey hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumunun, eksi yüklü yüzey alanlarındaki adsorpsiyona katkıda bulunuyor olabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Tsujia ve diğ. (2000) bizmut içeren karıştırılmış hidroksi-karbonatların, selenit adsorpsiyonunu araştırmışlardır. $Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$ ve Na_2CO_3 çözeltilerinin oda sıcaklığında karıştırılarak, hidrolize edilip sentezlenmesiyle hazırlanan hidroksi-karbonatlar, selenit için mükemmel iyon değişim seçiciliği göstermişlerdir.

Nishimura ve Hata (2007) çalışmalarında selenik asitle kalsiyum oksiti temas ettirerek, gerçekleşen mekanizmayı bir ay sonunda analiz ettiklerinde, Ca-Se(VI)- H_2O sisteminde üç farklı kalsiyum selenit ($Ca_2SeO_3(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $CaSeO_3 \cdot H_2O$ ve $Ca(HSeO_3)_2$) oluştuğu gözlenmiştir.

El-Shafey (2007a) sülfürik asitle fıstık kabuğunu muamele ederek karbonlu soğurucu malzeme üretmiştir. Se(VI)'nın sulu çözeltiden uzaklaştırılmasının düşük pH'larda arttığı ve pH arttıkça tutunmanın azaldığı belirlenmiştir; bu yöntemin sudan Se(IV) uzaklaştırmak için kullanılabileceği önerilmiştir.

El-Shafey (2007b) bir diğer çalışmada sülfirik asitle modifiye edilmiş pirinç kabuğu kullanarak selenyumun sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını amaçlamıştır. pH 7'ye kadar çalışılmış ve düşük pH'larda tutunmanın çok olduğu, yüksek pH'larda tutunmanın azaldığı gözlenmiştir.

Zhang ve diğ. (2008) çalışmalarında selenitin, demirle kaplanmış granül aktif karbonla uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. pH 2-8 arasında yüksek uzaklaştırma verimi elde edilirken, pH 8'i geçtiğinde verimin azaldığı, pH 9'dan sonra hızlı bir düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, $2mg \cdot L^{-1}$ selenit için uzaklaştırma veriminin 6 saat sonra % 90 olduğunu ve dengenin 48 saatte elde edildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının sanal ikinci derece kimyasal kinetiğe göre gerçekleştiği belirtilmiştir.

Dzul Erosa ve diğ. (2009) maksimum selenyum kirliliği düzeyinin $0.01 mg \cdot L^{-1}$ olması gerektiğini belirten ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) içme suyu standartları koşullarını sağlamak için, selenyum türlerinin uzaklaştırılmasında koagülasyon, kireçle çöktürme, kumla filtreleme, adsorpsiyon, ters ozmoz ve biyolojik arıtma yöntemlerinin kullanıldığını ve bu yöntemlerin sınırlı verimleri ve yöntemlerin uygulanması sırasında karşılaşılan büyük miktarda çamur oluşturma, büyük miktarda reaktant kullanımı gibi problemler nedeni ile iyon değişimi yöntemi uygulanabileceğini önermişlerdir. Bu çalışmada selenyum türlerinin DUOLITE A7 ve AMBERLITE IRA 67 gibi zayıf bazik iyon değiştiricilerde soğurulması araştırılmıştır. Bu reçinelerin selenyum soğurma kapasitelerinin yüksek olduğu, ancak pH'ın

soğurulmaya önemli etkisi olduğu anlaşılmıştır. Amberlite IRA 67'nin pH 7'de çok az ve DUOLITE 7 ise pH 5'de çok az selenyum soğurduğu belirlenmiştir.

Su ve diğ. (2008) Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından en iyi arıtma olarak önerilen aktiflenmiş alümina kullanarak arsenik ve selenyumun uzaklaştırılmasının, bilinen en etkili ve ucuz yöntem olduğunu açıklamaktadırlar. Çalışmalarında As (V), Se (IV) ve V (V)'un aktiflenmiş alümina ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Aktiflenmiş alümina yüzey yüklemesi $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ olduğunda, adsorpsiyonun pH 2 ile 7 arasında maksimum olduğu ve yüzey yüklemesi arttıkça adsorpsiyonun pH 2-5 arasında maksimum olduğu belirlenmiştir.

İnsanlar ve çoğu diğer memeliler için selenit, selenattan daha fazla toksik olduğundan Zhang ve diğ. (2009) nano TiO_2 bileşiğinin sulu ortamdaki inorganik selenyumun uzaklaştırılmasında, soğurucu madde olarak kullanımını araştırmışlardır. Kolay ve basit bir işlem olması, dengeye hızlı ulaşması ve nano TiO_2 bileşiklerinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları, bu yöntemin avantajları olarak sayılmıştır. Yapılan deneyler, pH 2-6 aralığında selenitin %96'dan fazlasının ortamdaki uzaklaştırıldığını göstermiştir.

4.7 Adsorpsiyonu Arttırmak için Kullanılması Önerilen Malzemeler

Yapılan literatür çalışmasında selenyum anyonlarının tutunumunun incelenmesinde birçok farklı jeolojik malzeme ve bu jeolojik malzemeler içerisinde bulunan minerallerin kullanıldığı görülmüştür. Ayrıca anyonik yapıdaki selenyumun alkali ortamlarda az tutunmasından dolayı bu tutunmayı arttırabilecek organik malzemeler, hidrotalsit yapıdaki malzemeler gibi farklı öneriler yapılmıştır.

5. BENTONİT, ORGANO-BENTONİT, İNORGANO-BENTONİT VE ORGANO-İNORGANO-BENTONİTLER

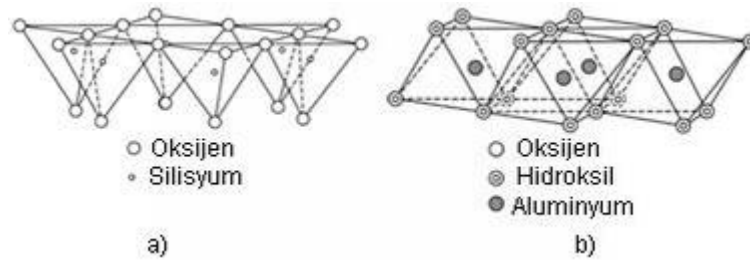
Bu doktora tez çalışmasında selenyumun bentonite ve modifiye ürünlerine tutunmasının incelenmesi amaçlandığından, bentonitler, organo-bentonitler, inorgano-bentonitler, organo-inorgano-bentonitler ve özellikleri araştırılmıştır.

5.1 Bentonitler

Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kil türüdür. Düşük maliyeti, Türkiye’de bol miktarda bulunması ve birçok alanda kullanılabilir olması, bu kile olan talebi her geçen gün artırmaktadır (DPT-ÖİK, 2001).

5.1.1 Killerin yapısı

Killerin temel kimyasal formülü $mAl_2O_3, nSiO_2, pH_2O$ ’dur. Kil mineralinin fiziksel ve kimyasal özellikleri yapısına ve bileşimine göre değişmektedir. Kil mineralleri tetrahedron ve oktahedron kristallerinden oluşur. Bir silisyum katyonu etrafında dört oksijen anyonunun yer alması ile oluşan tetrahedron yapılar, üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şekil 5.1a) oluştururlar. Benzer şekilde bir alüminyum katyonunun etrafında altı oksijen anyonunun yer almasıyla oluşan oktahedronların, oksijenlerle birbirine bağlanması sonucu da oktahedral tabakalar (Şekil 5.1. b) oluşur (Murray, 2007).



Şekil 5.1 : Kil minerallerinde bulunan tabaka yapıları a) tetrahedral tabaka b) oktahedral tabaka, (Murray, 2007).

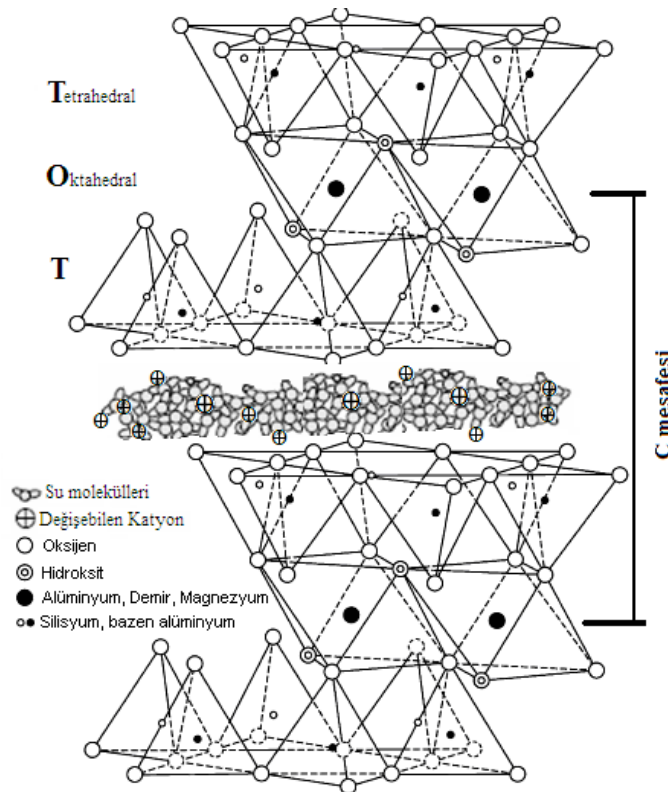
1968 yılında Grim kil minerallerini yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırmıştır (Murray, 2007):

- 1- amorf kil mineralleri
- 2- kristal yapılı kil mineralleri
 - iki tabakalı kil mineralleri (kaolin, halloysit)
 - üç tabakalı kil mineralleri (montmorillonit, illit, vermikülit)
 - düzenli çok tabakalı kil mineralleri (klorit)
 - zincir yapılı kil mineralleri (sepiyolit).

Amorf kil minerallerinde Röntgen ışını altında herhangi bir şekilleri gözlenmez. Kristal yapılı kil mineralleri ise tetrahedral ve oktahedral tabakaların dizilimine göre farklılık göstermektedirler. Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabaka bir arada olduğunda iki tabakalı killer oluşurken, tetrahedral tabakaların bir oktahedral tabakanın alt ve üst yüzeyine tutunmasıyla üç tabakalı kil minerali oluşmaktadır. Bunların diziliminden meydana gelen farklılıklardan dolayı da oluşan kil mineralinin karakteristik özellikleri tamamen değişmektedir.

5.1.2 Montmorillonit minerali ve bentonitlerin yapısı

Montmorillonit minerali Şekil 5.2'de görüldüğü gibi üç tabakalı kil grubundadır. İki tetrahedral silikat tabakası arasında, bir oktahedral alüminyum tabakasının yer almasıyla meydana gelir ve bu yapı 2:1 veya (Si:Al:Si) şeklinde ifade edilir (Murray, 2007; Eisenhour and Reisch, 2006).



Şekil 5.2 : Üç tabakalı kil mineralinin yapısı, (Çinku ve diğ., 2010).

Bu üç tabakalı yapının alt ve üst yüzeyinde oksijen iyonları bulunduğundan, bu tabakalar birbirlerine bağlanamazlar ve su aldıklarında şişerek birbirlerinden uzaklaşırlar. Bu açıklığa katyonlar girerek yerleşirler ve iki yandaki negatif elektrik yüklerine sahip oksijen tabakaları arasında, elektriksel bağ ile tutulurlar; ancak bu katyonlar daha aktif bir katyon ile yer değiştirebilirler.

Bentonit, simektit grubu killer içinde olan ve büyük bir çoğunluğunu montmorillonit mineralinin oluşturduğu alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan, bir kil çeşididir. Camsı malzeme duraysız olduğundan, hidroliz yoluyla montmorillonite dönüşürken, yan ürün olarak zeolit, SiO₂ ve metal iyonları oluşur (Akbulut, 1996).

Bentonitler, köken kayacın bileşimine göre üç grupta incelenmektedirler. Tabakalar arasında değişebilen iyon olarak sodyum içeren bentonitler sodyum bentonit (Na⁺-bentonit), kalsiyum içerenler kalsiyum bentonit (Ca⁺²-bentonit), hem sodyum hem de kalsiyum içeren bentonitler de ara bentonit olarak adlandırılmaktadır. Bentonit yapısında bulunan sodyum ve kalsiyum miktarına göre, malzemenin fiziksel özellikleri de değişmekte ve bu da farklı alanlarda kullanılabilirliğini sağlamaktadır (Vatansever, 2009). Çizelge 5.1’de başlıca bentonit gruplarının ortalama kimyasal analiz sonuçları verilmektedir (Akbulut 1996).

Çizelge 5.1 : Başlıca bentonit gruplarının ortalama kimyasal analiz sonuçları, (Akbulut, 1996).

Bileşen (%)	Na-bentonit	Ca-bentonit	Ara bentonit
SiO ₂	64	59	62
Al ₂ O ₃	21	19.7	15.9
Fe ₂ O ₃	3.5	5.9	3
MgO	2.3	5.5	2.6
CaO	0.5	1.7	4.5
Na ₂ O	2.6	0.2	2.0
K ₂ O	0.4	0.2	1.0

5.1.3 Bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları

Bentonitlerin tabaka yükleri, tetrahedral tabakalardaki bazı silisyum iyonlarının alüminyum iyonlarıyla, oktahedral tabakalardaki bazı alüminyum iyonlarının da magnezyum iyonlarıyla yer değiştirmesi nedeniyle, negatiftir. Tabaka yükünü dengeleyebilmek için, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi pozitif yüklü yer değiştirebilen katyonlar, su molekülleri ile birlikte silikat tabakaları arasında yer alırlar (Xi ve diğ., 2004). Yer değiştirebilen bu katyonların büyüklüğüne göre bentonitlerde tabakalar arası mesafeler genişleyebilir; bu nedenle bu katyonların varlığının bir ölçüsü olarak killer için katyon değiştirme kapasitesi (KDK) kullanılır

(Baldassari ve diğ., 2006). KDK 100 gram kilde bulunan mili eşdeğer gram katyon miktarıdır ve $\text{meg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ kil veya $\text{meg} \cdot \text{g}^{-1}$ kil olarak ifade edilir.

Birçok kil tabaka yüküne bağlı olarak, çözeltilerdeki değişik katyonları az veya çok miktarda adsorplama kabiliyetine sahiptir. Bu katyon depolama özellikleri nedeniyle, killer birçok toprağın önemli bileşenidir. Kil minerallerinin ideal yapısında, izomorfik yer değiştirme ile yük dengesizlikleri gibi çeşitli nedenlerle sapmalar olmaktadır. Kildeki tüm negatif yükler, kil minerallerinin metal katyonları ara tabaka bölgesine adsorplaması ile dengelenmektedir. Kil minerallerindeki katyonlar bolluklarına göre kalsiyum, magnezyum, hidrojen, potasyum, amonyum ve sodyum olarak sıralanırlar. Kil minerallerinde yaygın olarak bulunan anyonlar ise sülfat, klorit, nitrat ve fosfatlardır. Tipik bir montmorillonitte, hidrate Na^+ , Ca^{+2} veya Mg^{+2} katyonları tabakalar arasındaki bölgede bulunurlar. Ara tabaka katyonları sulu çözeltilerde bulunan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Sulu çözeltilerdeki killerde katyonların yer değiştirebilirliği, kil mineralinin doğal yapısına, katyonun hidrasyon enerjisi, büyüklüğü, değerliği gibi doğal yapısına, çözeltinin elektrolit konsantrasyonu ve pH'ına ve kil üzerindeki yer değiştirme alanlarının miktarına bağlıdır. Killerdeki yer değiştirebilen ara tabaka katyonlarının yerlerinin değiştirilmesinde, küçük boyutlu ve büyük değerlikli metal katyonlarının bulunduğu çözeltiler çok etkilidir (Moronta, 2004).

Killerin katyon değiştirme kapasitesi (KDK), farklı analitik yöntemler kullanılarak deneysel olarak belirlenir; genellikle sulu kil süspansiyonunda bulunan orijinal yer değiştirebilen katyonların değiştirilmesinden yararlanır. En bilinenleri amonyum iyon değişimi ve metilen mavisi analizi yöntemleridir; mekanik ekstraksiyon ve renkli $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu diğer yöntemlerdendir. Son zamanlarda hızlı bir yöntem olan Cu-etilendiamin kompleksi ile KDK belirlenmesi yöntemi de kullanılmaktadır. Metilen mavisi analizi yönteminde, kil tarafından adsorplanan metilen mavisi boyası miktarı ölçülerek kilin KDK belirlenmektedir; killer için metilen mavisi indeksi hesaplanır ve bu doğrultuda KDK $\text{meg}/100 \text{ g}$ kil olarak ifade edilir (ASTM 837 C, 2003). Eğer killerin KDK ve özellikle kimyasal içeriği bilinirse, yer değiştiren iyonları kildeki tetrahedral ve oktahedral tabakalara bağlamak da mümkün olur (Moronta, 2004).

Bentonitlerin viskozite, tiksotropi, plastisite, şişme, su emme, katyon değiştirme kapasitesi gibi özelliklerinde, ara tabakada bulunan katyonların türü belirleyicidir. Viskozite bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Bentonit suyla karıştırıldığında suyun bir kısmı emilerek bentonit bünyesine alınır ve dışarıdaki serbest suyun azalması karışımda akmaya karşı bir iç sürtünme ve direnç oluşturur.

Viskozite basınçla doğru, sıcaklıkla ters orantılıdır. Tiksotropi özelliği, su ve kilin karışımı sonucu oluşan jel-sıvı sisteminin, tersinir dönüşümüne bağlı olarak ortaya çıkar; bu özellik malzeme suyla temas ettiğinde jelleşmeyi sağlar, basınç uygulandığında veya sallandığında sıvıya dönüşebilme özelliğidir. Plastisite ise, basınç altında şekil alan ve basınç ortadan kalktıktan sonra aldığı o şekli koruyan kilin çamur yapma eğilimi olarak tanımlanmaktadır. Bentonitler suyla temas ettiklerinde ara tabakalarında bulunan sodyum iyonları suyu emer ve emilen suyun hacmine bağlı olarak kafes yapısında büyüme olur. Bununla doğru orantılı olarak hacmi artan bentonitler şişer. Bentonitlerin tüm bu özellikleri sodyum iyonlarının miktarı ile doğru orantılı olarak değişir (Akbulut, 1996).

Bentonitler, tabaka yük yoğunluklarının, iyon değiştirme kapasitelerinin ve yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle sahip oldukları yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek su tutma kapasiteleri, büyük tabaka yük yoğunlukları ve düşük geçirgenlikleri gibi üstün özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar; çevresel kirliliğinin yayılmasının önlenmesinde, giderilmesinde, nanokompozit üretiminde kullanılabilirlikleri de her geçen gün daha çok bilim insanı tarafından araştırılmaktadır (Murray, 2007; Ahmaruzzaman, 2008; Tahir ve Rauf, 2004; Donat ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2008; Alıcılar ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 2009b; Kaya ve Ören, 2005, Krishna ve diğ., 2000, Kaufhold ve diğ., 2007, Peak ve diğ., 2006; Bereket ve diğ., 1997; Tasdelen ve diğ., 2010). Bu kapsamda bentonitler gıda, seramik, kağıt, ilaç, farmasotik ve kozmetik endüstrilerinde, boya ve mürekkep, sabun, temizleyici ve parlatici bileşikler, lastik ve kauçuk üretimleri, petrol rafinasyonunda, çimento sanayinde, tarım ve hayvancılıkta, su arıtımında, çevresel kirliliklerin önlenmesinde ve jeoteknik bariyer olarak düzenli atık depolama alanlarında ve radyoaktif atıkların depolanmasında ana kayaç ile dolgu malzemesi veya atık kutuları ile ana kayaç arasında kalan boşlukların doldurulmasında tampon malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Kaufhold ve diğ., 2007; Churchman ve diğ., 2006; Chegbeleh ve diğ., 2008; Madsen, 1998; Riebe ve diğ., 2005; Gens ve diğ., 2002; Montes-H ve diğ., 2005; Akbulut, 1996; Eisenhour ve Reisch, 2006). Radyoaktif atıkların depolanmasında tampon malzemesi olarak kullanımındaki amaç, radyoaktif atık kutularını dış ortamdan korumak ve kutularda meydana gelen deformasyon sonucu olası radyoaktif sızıntının ana kayaca geçişini yavaşlatmaktır.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, katyonik yapıdaki kirliliklerin bentonitler tarafından tutulduğunu (Donat ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2008; Alıcılar ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 2009b; Kaya ve Ören, 2005; Peak ve diğ., 2006; Bereket ve diğ., 1997), anyonik yapıdaki kirliliklerin ve iyonik olmayan organik

maddelerin tutunmasında bentonitlerin etkin olmadığını (Krishna ve diğ., 2000; Kaufhold ve diğ., 2007; Li ve Bowman, 2001; Xi ve diğ., 2010) göstermiştir. Bentonit, iyonik olmayan organik maddeleri ve anyonik kirlilikleri, yüzeyinin hidrofili yapıda ve yüzey yükünün negatif olması dolayısıyla adsorplayamamaktadır (Marsal ve diğ., 2009; Dhillon ve Dhillon, 1999). Ortamda su bulunduğunda, doğal kil partikülleri hidratlaşarak kil yüzeyinde hidrofilik bir ortam oluşturduklarından, organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında etkisiz kalmaktadır (Lee ve diğ., 2002). Anyonların, negatif yüklü simektit grubu bentonit yüzeylerinden elektrostatik kuvvetler ile itilmeleri nedeniyle, bentonitlerde adsorplanma olasılıkları düşüktür; difüzyonları da yavaştır. Bu nedenle bentonitler anyonik kirlilikleri verimli bir şekilde tutamazlar ve bariyer malzemesi olarak kullanıldıklarında herhangi bir çatlak oluşumu durumunda anyonlar bu çatlaklardan geçeceğinden, işlevselliğini kaybederler. Ancak yüksek KDK'ne sahip olan bentonitlerin ara tabakalarına farklı bileşikler eklenerek, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilip organo-bentonitler, sütunlaştırılmış bentonitler gibi yeni malzemeler üretilerek bentonitler organik ve anyonik kirliliklerin adsorpsiyonunda kullanılabilir hale getirilir (Gil ve diğ., 2000; Altunlu ve Yapar, 2007; Riebe ve diğ., 2001; Atia, 2008; Bartelt- Hunt ve diğ., 2003; Caudo ve diğ., 2008; Ma ve Zhu, 2006). Bu doğrultuda bentonitleri modifiye ederek, adsorplayamadığı maddeleri de tutabilecek hale getirmek için araştırmalar yapılmıştır ve çalışmalar halen sürmektedir (Erkan ve diğ., 2008; Su ve diğ., 2011; Xi ve diğ., 2010; Marsal ve diğ., 2009; Kaufhold ve diğ., 2007; Kozak ve Domka, 2004; Krishna ve diğ., 2001).

5.2 Organo-bentonitler

Organo-bentonit olarak adlandırılan modifiye edilmiş bentonitler, bentonitlerin katyon değiştirme özelliklerinden yararlanılarak, tabakaları arasında bulunan Na^+ , Ca^{2+} gibi pozitif yüklü yer değiştirebilen iyonların, organik iyonlarla yer değişimiyle elde edilir. Özellikle büyük organik katyonlar bentonitlerdeki ara tabakalara kolayca girerek orada güçlü bir şekilde tutunurlar; yüzey gerilimi değiştirme eğilimine sahip bu tür bileşikler yüzey aktif madde (YAM) olarak isimlendirilirler. Bu şekilde tabakalar arası mesafenin artırılması ve hatta kullanılan organik YAM miktarının artırılmasıyla, kil yüzeyinin negatiften pozitifte dönüştürülmesi mümkün olur.

5.2.1 Organo-bentonitlerin üretilmesi

Literatür araştırması organo-bentonitlerin çözeltilerde katı hal reaksiyonu veya katyon değiştirme gibi farklı yöntemler kullanılarak üretildiğini göstermektedir. Katı hal reaksiyonu yönteminde organik moleküller, herhangi bir çözücü madde

kullanılmadan, kuru kil minerallerinin dış yüzeyine tutunarak kompleks oluştururlar; silikat tabakaları arasına katyon geçişi olmaz. Katyon değiştirme yönteminde ise, kil minerallerinin ara tabakalarında bulunan katyonların sulu çözeltideki kuvaterner alkil amonyum katyonları veya başka organik bileşik türleri ile yer değiştirmesi ile modifiye bentonit üretilir (Paiva ve diğ., 2008; Yariv ve Cross, 2002). Katyon değiştirme yöntemini kullanan araştırmacıların bazıları doğal şartlarda (Atia, 2008; Krishna ve diğ., 2000; Lee ve diğ., 2005a), bazıları da farklı aşamalarda sıcaklık kullanarak organo-bentonit hazırlamışlardır. Sıcaklık uygulanması, üretimi hızlandırmak için bentonitle organik yüzey aktif maddenin karıştırılması sırasında olduğu gibi (Baldassari ve diğ., 2006; Kozak ve Domka, 2004; Majdan ve diğ., 2005; Yüzer ve diğ., 2007), daha sonraki aşamalarda malzemeleri ayırdıktan sonra kurutma amaçlı etüv (Akçay, 2006; Bartelt-Hunt ve diğ., 2006) kullanarak veya dondurarak kurutma (Behsen ve Riebe, 2008; Bors ve diğ., 1999; Lee ve Kim, 2002) şeklinde yapılmıştır.

Temel olarak, organo-bentonitin üretilmesinde ağırlıkça %5'den düşük oranlarda bentonit su karışımı kullanılmaktadır; fakat daha yüksek oranlarda kullanılıp karışım sonrası ortama su eklendiği çalışmalar da vardır (Akçay 2006; Su ve diğ., 2011; Bors ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2004; Erdem ve Uyanık, 2009; Baldassari ve diğ. 2006; Yapar ve diğ. 2005; Yapar ve diğ., 2008). Kil su karışımının oranı bentonit içerisindeki montmorillonit miktarına göre belirlenmektedir. Saflaştırılmış bentonitlerde montmorillonit miktarı arttığından, su içindeki kil miktarı (% 3-5) arttırıldıkça organik çözelti eklenmesi ile yoğunlaşma ve jelleşme oluşmakta ve bu nedenle karıştırma işlemi oldukça zorlaşmaktadır.

Üretilmesi istenen organo-bentonitin tabaka (tek tabakalı, iki tabakalı veya parafin tipi) yapısına göre eklenecek organik katyon miktarı M_{katyon} , kullanılan kilin katyon değiştirme kapasitesi de göz önüne alınarak, aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanır (Bartelt-Hunt ve diğ., 2003):

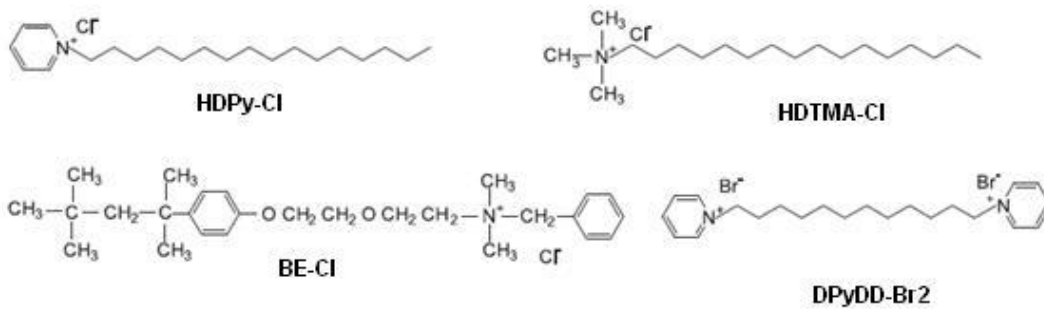
$$M_{\text{katyon}} = f \cdot \text{KDK} \cdot M_{\text{kil}} \cdot M_{\text{A}_{\text{katyon}}} \cdot Z \quad (5.1)$$

Bu denklemde f eklenecek organik katyon miktarının belirlendiği KDK kesrini, M_{katyon} g olarak gerekli organik katyon miktarını, KDK katyon değiştirme kapasitesini, M_{kil} g olarak kil miktarını, $M_{\text{A}_{\text{katyon}}}$ g·mol⁻¹ olarak organik katyonun moleküler ağırlığını, Z moleküler eşdeğer yükü ifade etmektedir.

Organo-bentonit üretilmesi için öncelikle modifiye edilmek istenen kil saf suya yavaş yavaş eklenir ve tamamen açılana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha

sonra mekanik karıştırıcıya alınan bu kil-su karışımına belirlenen konsantrasyonda hazırlanan yüzey aktif madde çözeltisi yavaş yavaş eklenir. Karıştırma işlemine YAM eklenmesi bittikten sonra da belirli bir süre devam edilir. Bu aşamada, sıcaklık uygulanması reaksiyonu hızlandırdığı için, işlem süresini kısaltır. Karıştırma sonrası bir süre mikrodalga fırında bekleterek organo-bentonit üretimini gerçekleştiren araştırmacılar da bulunmaktadır. Oluşan organo-bentonit daha sonra vakumda süzülerek veya santrifüjlenerek çözülden ayrıştırılır. Safsızlık oluşturacak olan malzeme yüzeyinde kalan organik bileşik fazlasının ve yüzey aktif maddeden gelen Cl⁻, Br⁻ gibi anyonların üretilen malzemeden uzaklaştırılması için, malzeme distile su ile defalarca yıkanarak süzülür. Cl⁻ iyonunun kalmadığı AgNO₃ çözeltisi kullanılarak veya yıkama suyunun iletkenliği ölçülerek tespit edilir. Elde edilen malzeme oda şartlarında, etüvde kurutulur veya dondurucuda dondurulup kurutulur. Kuruyan organo-bentonit öğütülerek kullanıma hazır hale getirilir ve nem almaması için kullanılıncaya kadar desikatörde saklanır (Akçay 2006; Bors ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2004; Baldassari ve diğ. 2006; Yapar, 2009).

Özellikle katyonik bileşenleri tutabilen kil mineralleri, organik YAM'ler ile modifiye edilerek, iyonik olmayan organik ve anyonik maddeleri de tutma özelliği kazanırlar (Bors ve diğ., 2000). Bu amaçla genellikle kuvaterner alkil amonyum türevi bileşikler kullanılır; Şekil 5.3'de (YAM) olarak kullanılan çeşitli organik bileşikler görülmektedir, hidrofilik baş kısmı ve uzun hidrofobik zincirli moleküllerden oluşan bu bileşikler, aynı zamanda buldukları çözümlerin yüzey gerilimini de değiştirirler (Lagaly ve diğ., 2006; Riebe ve diğ., 2005).



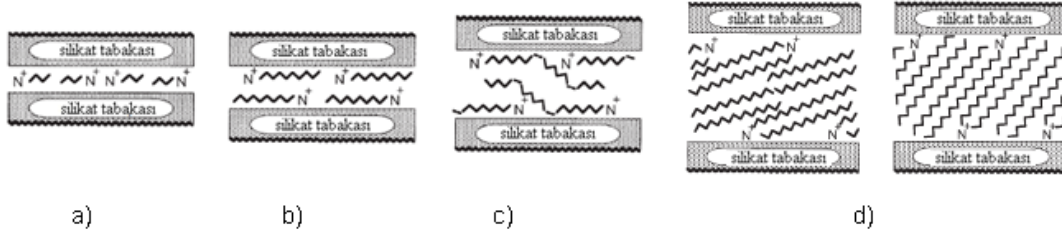
Şekil 5.3 : Organik YAM olarak kullanılan çeşitli bileşikler (1-heksadesil piridinyum klorür (HDPy-Cl), heksadesil trimetil amonyum klorür (HDTMA-Cl), benzetonyum klorür (BE-Cl), 1,12-dipiridinyum dodekan dibromür (DPyDD-Br₂), Riebe ve diğ. (2005) ten uyarlanmıştır.

Organo-bentonitler doğal bentonitlere göre daha organofilik yapıdadırlar ve apolar organik çözümleri soğurma kapasiteleri de daha fazladır (Oyanedel-Craver ve Smith, 2006). Bentonite az miktarda YAM yüklenmesinde, YAM, iyon değişimi yöntemi ile

kile tutunarak tek tabakalı bir yapı (monolayer) oluşturur. YAM miktarının artırılmasıyla hidrokarbon zincirleri arasındaki Van der Waals etkileşimi, iki tabakalı yapı oluşmasına neden olur. Bu da, yüzey yükü eksiden artıya dönüşen modifiye kile, anyonik malzemelerin tutunmasını sağlar (Atia, 2008). Endüstriyel uygulamalarda bentonit modifikasyonu için, genellikle kuvaterner alkil amonyum iyonları kullanılmaktadır (Lagaly ve diğ., 2006).

YAM'ler sulu çözeltilerde düşük konsantrasyonlarda moleküler olarak dağılırlar; belirli bir konsantrasyona ulaştıklarında ise kendi kendilerine topaklanarak miseller oluştururlar, bu konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak adlandırılır (Lee ve diğ., 2005b). YAM konsantrasyonu KMK'dan daha küçük olduğunda, YAM molekülleri anyon ve katyonlara dönüşerek tamamen iyonize olurlar ve bu iyonlar bentonitin ara tabaka galerilerindeki değişebilen katyonlarla yer değiştirirler; bu aşamada Van der Waals kuvvetleri yeterince etkin değildirler. KMK'dan daha büyük konsantrasyonlarda misel eklenmesi ve katyonik YAM adsorpsiyonu gerçekleşir; bu durumda, YAM iyon çiftleri de Van der Waals kuvveti etkisiyle ara tabakaya eklenmiş olur. Fakat YAM iyon çiftleri güçlü bir şekilde montmorillonit yüzeyine tutunmadığından, ara tabakada tutundukları yerden ayrılabilirler. Ara tabakaya yığın halinde giren katyonik YAM ile yüzey anyonları arasındaki yüzey yükünün dengelenmesi misellerin çözeltiye geçmesiyle olacağından, ara tabakaya giren dayanıksız misel formunun burada uzun süre kalması zordur (Lee ve diğ., 2005a). Nitekim, Feng ve diğ., (2009) tarafından yapılan çalışmada KMK'dan daha büyük konsantrasyondaki heksadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA-Br) ile modifiye edilmiş bentonitin etanolla yıkanmasıyla, ara tabakaya eklenen misellerin buldukları yerden ayrıldığı belirlenmiştir.

Katyonik YAM'lerin negatif yüklü kil minerallerine tutunması, iyon değiştirme ve polar olmayan gruplar arasında oluşan Van der Waals kuvvetlerinin neden olduğu hidrofobik bağlar ile gerçekleşir. Eklenen YAM miktarına göre kil ara tabakalarında farklı yapılar oluşur. KDK'nin altındaki YAM yüklemesinde YAM iyon değişimi ile kile tutunur ve tek tabakalı yapı oluşur. KDK değerinin üzerindeki YAM yüklemesinde, hidrokarbon zincirleri arasındaki Van der Waals etkileşimi ile yamalı iki tabakalı yapı oluşur; kullanılan YAM miktarının daha da artırılmasıyla parafin tipi yapı oluşur (Şekil 5.4). YAM'ler hidrofobik etkileşimle ara tabakalara girdikleri için ayrılmaları zordur (Li ve Bowman, 1997).



Şekil 5.4 : Alkil amonyum iyonlarının simektit tipi killerin ara tabaka boşluklarındaki yerleşimleri: a) tek tabakalı yapı b) iki tabakalı yapı c) pseudo üç tabakalı yapı d) parafin tipi yapılar, Lagaly ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.

Şekil 5.4'de görüldüğü gibi ardı sıra iki silikat tabakasının başlangıçları arasındaki mesafe olan bazal boşluk genişliği, eklenen organik YAM miktarı ile orantılı olarak artar. Bu genişlik bentonitlerde yaklaşık 1.1 nm civarındadır; tek tabakalı organo-bentonitlerde 1.4 nm, iki tabakalı organo-bentonitlerde 1.8-1.9 nm arasında ve parafin tipi organo-bentonitlerde de 2.2 nm üzerinde bir değer almaktadır (Lagaly ve diğ., 2006).

5.2.2 Organo-bentonitlerin karakterizasyonu

Organo-bentonitlerin adsorpsiyon davranışı ve adsorpsiyon kabiliyeti modifiye kilin yapısı, tane büyüklüğü ve yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır (Jaruwong ve Wibulswas, 2003). Ayrıca, bentonitin tabakaları arasına giren veya yüzeye tutunan YAM ile çözeltideki organik veya inorganik bileşik arasındaki ilişkinin anlaşılması ve adsorplanan YAM'nin dayanıklılığının tahmin edilebilmesi için YAM adsorpsiyon mekanizmasının ve kil minerali yüzeyindeki YAM yapısının anlaşılması da çok önemlidir (Lee ve diğ., 2005b).

Nanokompozit üretiminde kullanılacak organo-bentonitin bünyesine eklenen YAM'nin ara tabakadaki yerleşimi ve faz durumu (Zhu ve diğ., 2005), tabakalar arası boşluk miktarı (Park ve diğ. 2002), termal bozunumu (Dharaiya ve Jana 2005) gibi yapısal özelliklerinin bilinmesi nanokompozitlerin oluşumunun daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur. Diğer yandan, organo-bentonitlerin radyoaktif atıkların yeraltında depolanmasında bariyer malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesinde, gömü sistemlerinde kullanılan bu modifiye malzemelerin, gömüldükten sonra da ısı üretmeye devam eden nükleer atıkların ısısına dayanımlarının da, bilinmesi gerekir (Dultz ve diğ., 2005). Bu nedenlerle, üretilen organo-bentonitlerin yapısının ve dayanıklılığının anlaşılması için karakterize edilmeleri gereklidir.

Bentonitlerin organik malzemeyle modifikasyonu sonrası oluşan yapının anlaşılması için X-ışını kırınımı analizi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) yaygın

olarak kullanılırken (Akçay, 2006; Atia, 2008; Bors ve diğ., 2001; Dultz ve diğ., 2005; Kozak ve Domka, 2004; Majdan, 2008; Oral ve diğ., 2009; Xie ve diğ., 2001a,b; Yenice ve diğ., 2009; Yıldız ve diğ., 2006; Zhu ve Zhu, 2007), Brunauer Emmet Teller (BET) yöntemiyle yüzey alanı ölçümü (Atia, 2008; Oyanedel-Craver ve Smith, 2006; Krishna ve diğ., 2000; Yıldız ve diğ., 2006; Zhu ve Zhu, 2007), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) (Kozak ve Domka, 2004; Lee ve diğ., 2005a), Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) (Lee ve diğ., 2005a; Liu ve diğ., 2008; Yenice ve diğ., 2009), zeta potansiyeli (Oyanedel-Craver ve Smith, 2006), UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) (Ghiaci ve diğ., 2004), toplam organik karbon miktarı (TOC) (Yıldız ve diğ., 2006; Zhu ve Zhu, 2007) yöntemleri de zaman zaman bu yöntemlere ek olarak kullanılmaktadır. Böylece farklı yöntemlerle elde edilen tüm veriler analizlenerek, üretilen modifiye bentonitin yapısı daha da iyi anlaşılmaktadır.

5.2.3 Organo-bentonit oluşumunu etkileyen faktörler

Modifiye edilen bentonitlerin ara tabaka yapısı birçok faktörden etkilenmektedir. Üretimde kullanılan kilin özellikleri (kil türü, tabaka yükü yoğunluğu, değişim derecesi), YAM'nin yapısı (zincir uzunluğu, uzun zincirlerin sayısı, YAM'nin baş kısmının yapısı), konsantrasyonu, alkil zincirler arasındaki karşılıklı etkileşim ve yükleme süresi oluşan organo-bentonitin yapısı ve özelliklerini etkilemektedir (Lee ve diğ. 2005a; b; Feng ve diğ., 2009).

Lee ve diğ. (2005a) Na⁺- ve Ca⁺²-bentonite düşük ve yüksek konsantrasyonda eklenen YAM'nin, üretilen malzemenin yapısına etkisini süreye bağlı olarak incelemişlerdir. Sulu çözeltilerdeki YAM'nin formu, metal iyonları ve muamele süresi montmorillonit ara tabaka gelişiminde önemli faktörlerdir. YAM moleküllerinin kil tipine göre montmorillonitin farklı bölgelerine farklı zamanlarda ve oranlarda girdiği gözlenmiştir ve iyon değişimi ilerledikçe YAM katyonlarının Na⁺-montmorilloniti tercih ettiği görülmüştür. Etkileşim süresi arttıkça silika tabakasına paralel tek tabakalı olarak dizilen YAM'lerin, daha sonra iki tabakalı ve süre ilerledikçe açılı yerleşerek parafin tipi bir yapı oluşturdukları gözlenmiştir (Lee ve diğ., 2005b). Yapılan analizlerde kil minerali üzerindeki farklı tabaka yükü yoğunluğu veya dağılımları nedeni ile değişik şişme modelleri olan organik türevli farklı yapıların oluştuğu gözlenmiştir; özellikle tabaka yükünün, ara tabaka genişlemesinde etkili olduğu anlaşılmıştır. (Lee ve diğ. 2005a).

Organik maddenin kilin ara tabakasındaki dizilim şekli, anyon ve katyon adsorpsiyonunda büyük öneme sahiptir, özellikle iyon seçiciliğinde çok önemlidir.

Organofil özelliğe sahip killerin anyon seçiciliği, killerin ara tabakasında farklı şekilde dizilme ve adsorpsiyon için farklı koşullar oluşturmaları nedeniyle, büyük ölçüde organo-bentonit üretiminde kullanılan organik katyon türüne bağlıdır (Bors ve diğ., 2000). Kuvaterner amonyum iyonlarının yapısı ve büyüklüğünün yanı sıra, alkil zincirlerin yüzeydeki yoğunluğu ve yerleşimi de organo-bentonit minerallerinin çekim kuvvetini etkileyen faktörlerdir (Akçay, 2006).

Bentonit ara tabakasına eklenen YAM çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, yapıdaki YAM miktarının arttığı görülmüştür. Fakat YAM çözünürlüğünün düşük olması, yüksek YAM konsantrasyonlarında YAM çözeltisinin bulanıklaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlarda YAM kil yüzeyinde kristallenerek yıkama problemlerine de neden olabilmektedir (Krishna ve diğ., 2000).

5.2.4 Organo-bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları

Organo-bentonitlerin soğurucu malzeme olarak atık suların arıtımında, toprakta, suda ve havada kirliliklerin yayılımlarını azaltmada (Krishna ve diğ., 2000; Majdan ve diğ., 2005; Behnsen ve Riebe, 2008; Atia, 2008; Oyanedel-Craver ve Smith, 2006), yağ, zirai ilaç, deterjan, nitrobenzen, anilin, naftol ve fenol gibi iyonik olmayan organik kirliliklerin ve pestisitler gibi zehirli bileşiklerin gideriminde (Krishna ve diğ., 2001; Behnsen ve Riebe, 2008; Atia, 2008; Xi ve diğ., 2004; Banerjee ve diğ., 2006; He ve diğ., 2004; Riebe ve diğ., 2001; Bartelt-Hunt ve diğ., 2003), anyonik ve katyonik kirliliği önlemek için bariyer malzemesi olarak tehlikeli atıkların düzenli gömü alanlarında, radyoaktif atık gömülerinde ve diğer jeoteknik bariyer uygulamalarında (Behnsen ve Riebe, 2008; Oyanedel-Craver ve Smith, 2006; Xi ve diğ., 2004; Bartelt-Hunt ve diğ., 2003; Dultz ve Bors, 2000; Lee ve diğ., 2002), güçlendirici dolgu malzemesi olarak plastiklerde ve elektrik endüstrisinde (He ve diğ., 2004), kıvamlaştırıcı malzeme olarak boyalarda, yapıştırıcılarda, sondaj çamurunda, kozmetikte ve makina yağlarında (Moraru, 2001), dolgu malzemesi olarak organik-inorganik hibrit, kompozit ve nano ölçekli kompozit uygulamalarında (Tasdelen ve diğ., 2010; Kozak ve Domka, 2004; Park ve diğ., 2002; Baldassari ve diğ., 2006), bentonit minerallerinin polimerik matris içinde homojen dağılımını sağlamada, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmede ve bazen de maliyeti düşürmek için polar polimerler ile nanokompozit yapımında kullanıldığını gösteren birçok çalışma vardır (Paiva ve diğ., 2008; Tiwari ve diğ., 2008).

Doğal bentonitlere göre daha organofilik yapıda olan ve polar olmayan organik çözeltileri soğurma kapasiteleri daha fazla olan organo-bentonitler, organik yüzey

aktif bileşikler kullanılarak bentonitten üretilirler; böylece orijinal bentonitten büyük ölçüde farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olan yeni bir malzeme elde edilmiş olur (Oyanedel-Craver ve Smith, 2006; Bartelt-Hunt ve diğ., 2003). Modifikasyon öncesi kilin tabakalar arası boşluk mesafesi oldukça küçüktür, ara tabaka ortamı hidrofildir ve yüzey yükü negatiftir. Özellikle uzun zincirli alkil amonyum katyonlarının YAM olarak kullanıldığı durumlarda, üretim koşullarına bağlı olarak bentonitte tabakalar arası boşluk mesafesi fazlasıyla artabilir, üretilen malzemelerin yüzey özellikleri hidrofilden hidrofoba dönüşebilir, yüzey enerjisi düşebilir ya da yüzey yükü negatiften pozitifte dönüşebilir (Atia, 2008; Riebe ve diğ., 2001; Bartelt-Hunt ve diğ., 2003; Lee ve diğ., 2002; Liu ve diğ., 2008). Yapılan birçok araştırma YAM ilavesinin bentonitlerin organik ve anyonik kirlilikleri ortamdaki uzaklaştırma kapasitesini çok büyük oranda arttırdığını göstermiştir (Krishna ve diğ., 2001; Behnsen ve Riebe, 2008; Atia, 2008; Xi ve diğ., 2004; Banerjee ve diğ., 2006; He ve diğ., 2004; Riebe ve diğ., 2001; Bartelt-Hunt ve diğ., 2003; Dultz ve Bors, 2000).

İnorganik anyonların modifiye edilmiş bentonitlerdeki katyonik YAM üzerine tutunmaları yüzey-anyon kompleksi oluşumuna bağlıdır. Anyonların organo-bentonite soğurulup kompleks oluşturması için, organo-bentonit yüzeyinin pozitif yüklü değişim bölgelerine sahip olması veya zayıf olarak tutunan YAM'nin anyonunun çözeltide bulunan, daha güçlü tutunan ve ortamdaki uzaklaştırılması istenen anyonla yer değiştirmesi gerekir (Krishna ve diğ., 2000). Bors ve diğ. (1999) yaptıkları çalışmada anyon adsorpsiyonunu, KDK'nin %100'ünden daha fazla miktardaki organik katyonun kil bünyesine alınması ve tanecik yüzey yükünün negatiften pozitifte dönmesi ile açıklamışlardır. Aynı çalışmada, alkil amonyum iyonlarının KDK'nin %100'ünün üzerindeki miktarlarda eklenmesinde ve iyonik olmayan organik bileşiklerin organo-bentonitlere adsorplanması sırasındaki hidrofobik etkileşimlerde ise Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu ve düşük ve orta derecede YAM içeren organo-bentonitlerin çok miktarda içerenlere göre, bağ yapılarının daha kuvvetli ve termal dayanımlarının da daha fazla olduğu belirtilmiştir.

5.2.5 Organo-bentonitlerle adsorpsiyon çalışmaları

Organo-bentonitler çeşitli amaçlarla adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadırlar. Atia (2008) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmasında kromat ve molibdat oksianyonları gibi negatif yüklü anyonların bentonitlerde adsorplanması incelenmiştir. Organik malzeme olarak setilpiridinyum bromür eklenerek üretilen organo-bentonitlerde bentonitin, kromat ve molibdat anyonlarını makul bir oranda

adsorpladığı tespit edilmiş ve katyonik YAM'lerin negatif yüklü kil minerallerine iyon değiştirme ve hidrofobik bağ yaparak adsorplandığı belirtilmiştir.

Liu ve diğ. (2008) katyonik YAM'lerin alkil zincir yapısının ve konsantrasyonunun organo-bentonit üretimine ve fenol adsorpsiyonuna etkisini anlamak için tekli, çiftli ve üçlü alkil zincirleri olan heksadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA-Br), dimetil dioktadesil amonyum bromür (DDOA-Br), metil trioktadesil amonyum bromür (MTOA-Br) gibi katyonik YAM'leri kullanarak çeşitli organokiller üretmişlerdir. Sentezledikleri organo-bentonitlerin fenol adsorplamadan önceki ve sonraki yapılarını XRD, TEM ve TGA yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Çalışmada artan yüzey aktif bileşik konsantrasyonu ile fenol adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir; ayrıca alkil zincirlerinin yapısı göz önüne alındığında üçlü alkil zincirli MTOA-Br yüzey aktif bileşik kullanılarak hazırlanan organo-bentonit ile de fenol adsorpsiyonunun en yüksek değeri aldığı gözlenmiştir

Kaufhold ve diğ. (2007) yüksek düzeyli radyoaktif atık gömü sistemlerinde tampon malzemesi olarak kullanılan ve anyonik radyonüklitleri tutamayan bentoniti, tabakalı çift hidrokisit, ferrihidrit, geotit, atapuljit, zeolit, aktif karbon, pirit gibi malzemelerle geliştirip, anyonik radyonüklitleri tutabilen tampon malzemesi olarak kullanılacak organo-bentonit üreterek, üretilen yeni malzemede radyoaktif iyodürün tutunumunu araştırmışlardır. Genellikle radyoaktif izotoplar eser miktarda bulunduğundan, üretilen malzemenin iyot seçiciliğinin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca bu malzemelerin sıcaklığa ve radyasyona da dayanıklı olması ve katkı maddesi bentonitin şişme kapasitesi gibi istenen özelliklerini de etkilememesi gerekmektedir. pH, Eh, konsantrasyon, süre, katı/sıvı oranı gibi farklı deney koşullarının adsorpsiyona belirgin etkileri olduğundan, deney sonuçlarının farklı deneysel koşullar için karşılaştırılması çok zordur. Bu nedenle sabit deneysel koşullarda farklı malzeme grupları ile yapılan araştırmalardan, karşılaştırılabilir iyot adsorpsiyonu sonuçları elde edilmiştir. Çalışmada sonuç olarak, organo-bentonitlerin iyodür tutma kapasitesi bakımından en uygun malzeme olduğu belirlenmiştir.

Stathi ve diğ. (2007) çevresel iyileştirme amacıyla ağır metal iyonlarının organokillere adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Organo-bentonit üretiminde heksametilen diamin ve 5-amino valerik asit gibi farklı organik molekül kullanımının Pb, Cd ve Zn gibi ağır metallerinin adsorpsiyonuna etkisini incelemişlerdir; adsorpsiyon özelliklerinin önemli oranda iyileştiğini belirlemişlerdir.

Yan ve diğ. (2007) Na⁺- ve Ca⁺²-montmorillonite ve HDTMA⁺ katyonu ile modifiye edilmiş Na⁺- ve Ca⁺²-montmorillonite, fenol ve kurşunun birlikte ve ayrı ayrı

adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Ortamda Pb olduğunda Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonitte fenolün adsorpsiyonu önemli oranda azalırken, kurşunun adsorpsiyonunun fenol varlığından pek etkilenmediği gözlenmiştir. Ancak fenolün HDTMA⁺ eklenerek üretilmiş Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonit adsorpsiyonuna, ortamdaki kurşun varlığının etkisi çok az olduğu ve adsorpsiyon miktarının önemli oranda arttığı gözlenmiştir. Fenol adsorpsiyonu, ham bentonit ve üretilen malzemelerde HDTMA-Na⁺>HDTMA-Ca²⁺->Na⁺->Ca²⁺-montmorillonit sırasıyla gerçekleşmiştir.

Oyanedel-Craver ve Smith'in (2006) kalsiyum bentonite ve iki farklı organik bileşik ile hazırladıkları organo-bentonitlere Pb, Cd, Zn ve Hg ağır metallerinin soğurulmasını inceledikleri çalışmada, YAM türünün, miktarının ve pH'ın soğurulmaya etkisi araştırılmıştır. pH ile değişimin Pb ve Cd soğurulmasında, Zn ve Hg soğurulmasına göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Organo-bentonitlerin etkin bir şekilde ağır metalleri sulu çözeltiden uzaklaştırdığı, artan YAM miktarı ile Pb, Cd ve Zn metallerinin soğurulmasının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni de metallerin büyük kuvaterner amonyum katyonları ile etkili bir şekilde yer değiştirmemesi olarak açıklanmıştır. Hg için ise, pH'a göre değişen türlerin söz konusu diğer elementlerden farklı yapıda olması nedeniyle, iyon değiştirme yerine iyon paylaşımı mekanizması ile soğurulmanın gerçekleştiği ve bu nedenle soğurulmanın artan YAM miktarı ile artmış olabileceği belirtilmiştir.

Majdan ve diğ. (2005) tarafından anyonların kuvaterner alkil amonyum tuzları kullanılarak üretilmiş organo-bentonitlere adsorplanma mekanizması incelenmiştir; bu amaçla kromat iyonu konsantrasyonu 0.0001-0.001 M ve katı/sıvı oranı 0.1 g·100 mL⁻¹ olarak alınmıştır. Bentonitin KDK'nin % 100'ünün üzerindeki miktarlarda, alkil amonyum katyonlarının kil yüzeyine tutunarak kil yüzeyinde pozitif yüklü iki tabakalı yapı oluşturduğu ve çözeltideki anyonları organo-bentonit bünyesine çektiği gözlenmiştir. Bu süreç nedeniyle de kromat ve dikromatın organik malzemeye tutunduğu ve bentonitin yapısını koruduğu belirtilmiştir.

Riebe ve diğ. (2005) tarafından bentonit ve vermikülit killerinden dört farklı organik katyon kullanılarak farklı organo-bentonitler üretilmiştir ve organofilik killerin adsorpsiyon öncesinde ve adsorpsiyon sırasında farklı sıcaklıklara maruz kaldığı durumlar için farklı konsantrasyonlardaki radyoaktif iyot adsorpsiyonları incelenmiştir. Denenen tüm organo-bentonit sistemleri oda sıcaklığında yüksek iyot adsorplarken, artan sıcaklıkla iyot adsorpsiyonu bir dereceye kadar azalmaktadır; adsorpsiyon azalması sıcaklığın adsorpsiyon işlemi sırasında artması durumunda daha da belirgin olmaktadır. Radyoaktif atıkların ileri soğuma aşaması sırasında gömü sistemindeki atık bariyerlerinin korozyonu beklendiğinden, kil bariyerinin

beklenen radyonüklit sızıntısından önce yüksek ısılara maruz kalacağı düşünülmektedir. Bu çalışma, adsorpsiyon öncesi maruz kalınan yüksek sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin az olduğunu göstermiştir. Deneylede ısıtma sırasında bazal boşluktaki değişime bakılmış ve sonuçlar organo-bentonit minerallerinin 180 °C'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermiştir. 12 farklı organo-bentonit kombinasyonundan altı tanesi, anyon adsorpsiyonu ve termal dayanım açısından bariyer malzemesi olarak uygun görülmüştür ve ön deneylede üretilen malzemelerin iyodür, perteknetat ve selenit için yeterli seçiciliği gösterdiği belirlenmiştir.

Yapar ve diğ. (2005) tarafından fenolün adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi, adsorban olarak HDTMA-bentonit kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle HDTMA⁺ katyonunun bentonite adsorpsiyonunu araştıran araştırmacılar, eklenen HDTMA⁺ katyonu miktarının bentonitin KDK'nin % 100'ünün üzerine çıktığı durumlar için de bentonite tamamen adsorplandığını tespit etmişlerdir; bunun nedeni zincir etkileşiminin HDTMA⁺ katyonunu adsorplanan tabakada tutacak kadar güçlü olmasıdır. Daha sonra % 100 KDK miktarına eşdeğer miktarda YAM ile hazırlanan organo-bentonitle farklı katı-sıvı oranları kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylelerinde fenol adsorpsiyonu miktarının % 5'lerden % 30'lara çıktığı gözlenmiştir; sonuç olarak adsorplayan madde miktarı arttıkça adsorpsiyonda göreceli hızlı bir artış olduğu tespit edilmiştir.

Yılmaz ve Yapar'ın (2005) çalışmasında bentonitten farklı KDK'ne eşdeğer miktarda (% 25, 50, 100) tetradesil trimetil amonyum bromür (TDTMA-Br) ve HDTMA-Br kullanılarak hazırlanan organo-bentonitlerin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Yapılan XRD analizlerinde % 100 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM kullanılarak hazırlanan organo-bentonitlerde iki tabakalı bir yapının, diğelerinde ise tek tabakalı ve iki tabakalı yapıların bir arada olduğu ve BET analizlerinde bentonitlerin yüzey alanlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Üretilen malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için pH 5.5'de 50-1000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda fenol kullanılmıştır. Çalışmada % 100 KDK'ne eşdeğer miktarda HDTMA-Br kullanılarak hazırlanan organo-bentonitteki fenol adsorpsiyonunda, diğelerine göre önemli bir artış gözleendiği belirtilmiştir.

Wang ve diğ. (2004) tarafından yürütölen çalışmada YAM iyon değişiminin, gözenek yapısına, yüzey özelliklerine ve montmorillonitin adsorpsiyon özelliğine etkisini anlamak için, kalsiyum bentonit tetrametil amonyum klorür ve HDTMA-Br gibi kuvaterner aminlerle modifiye edilerek boyar madde adsorpsiyonu incelenmiştir. İyon değişim işleminin, bentonit içindeki yer değiştiren iyonun büyüklüğüne, moleküler yerleşimine ve hidrasyon derecesine bağlı olarak montmorillonitin yüzey

alanını ve gözenek yapısını değiştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca yüzey özelliklerindeki bu değişimin boyar madde adsorpsiyonuna etkisi değerlendirilmiştir.

Lee ve diğ. (2002) bentonit yüzeyinin uygun miktarda katyonik YAM ile kaplandığında hem organik hem de inorganik kirliliklerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmak için, sodyum bentonite farklı KDK oranlarında HDTMA⁺ ekleyerek, ürettikleri organo-bentonitte Pb ve klorbenzenin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Yapılan deneylerde artan HDTMA⁺ miktarı ile klorbenzen adsorpsiyonu artarken Pb adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir; bu farkın organik madde ve ağır metalin adsorpsiyon mekanizmasındaki farklılıktan dolayı meydana geldiği belirtilmiştir. Klorbenzen ara tabakada bulunan organik maddeye tutunurken, kilin, HDTMA⁺ katyonunun girmediği katyon değişim bölgelerine, Pb tutunmakta ve bentonitin kenarlarına bağlanmaktadır. Çalışmada, atıkların depolandığı alandaki sızıntı sularındaki Pb konsantrasyonunun 0.5 mg·L⁻¹'den az olması ya da maden atık sahalarındaki sızıntı sularındaki Pb konsantrasyonunun 50 mg·L⁻¹'den az olması durumlarında, kilin KDK'nin % 100'üne eşdeğer miktarda HDTMA⁺ eklenerek üretilmiş organo-bentonitlerin, etkili bir şekilde kullanılabileceği, yazarlar tarafından açıklanmaktadır.

Riebe ve diğ., (2001) tarafından farklı miktarlarda HDPy⁺ katyonu eklenerek üretilmiş organo-bentonitlerdeki radyoaktif I⁻, TcO₄⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı iyonik şiddetteki denge çözeltilerinde yapılan deneyler, iyonların tutunmasının kullanılan elektrolitlerin içeriğinden etkilendiğini göstermektedir; elektrolit çözeltilisinin iyonik şiddeti arttıkça, tutunum azalmıştır. Çalışmalar kil minerallerinin anyonik iyonları tutma kapasitelerinin inorganik ara tabaka katyonlarının kuvaterner alkil amonyum iyonları ile değiştirilmesi ile büyük ölçüde arttığını göstermiştir. Eklenen HDPy⁺ katyonu miktarı arttıkça anyonik radyonüklitlerin tutunumu artarken, katyoniklerin tutunumu azalmaktadır. Anyon tutunmasının, HDPy⁺ katyonunun bentonit bünyesine KDK'nin % 100 miktarından fazla alınması ve/veya HDPy-Cl moleküllerinin bentonit bünyesine alınması sonucu tanecik yüzey yükünün negatiften pozitifte dönüşümü ile açıklanabildiği, belirtilmektedir. Bu üretilen malzemelerde gözlenen göreceli yüksek termal dayanım da, organo-bentonitlerin nükleer atıkların gömülmesi için uygun jeoteknik bariyerleri oluşturmaları açısından önemlidir.

Bors ve diğ. (2000) yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında HDPy-Cl eklenerek üretilmiş organo-bentonitte radyoaktif haldeki I⁻, TcO₄⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Üretilen organo-bentonitin organofil özelliği arttıkça iyot ve perteknetat adsorpsiyonunun arttığı, sezyum ve stronsiyum adsorpsiyonunun

azaldığı gözlenmiştir. Çalışmada üretim sırasında KDK'nin %100'üne eşit veya üzerindeki miktarlarda organik malzeme kullanıldığında, inorganik katyonların tamamının bu organik malzeme ile yer değiştirmeyebileceği belirlenmiştir. Yapıda kalan bu inorganik katyonların katyonik radyonüklitlerle yer değiştirerek, o katyonların da bentonitte tutunmasını sağlayacağı ve bu durumun da organo-bentonitlerin hem anyonik hem de katyonik kirliliklerin gideriminde kullanılabilmesini sağladığı açıklanmıştır.

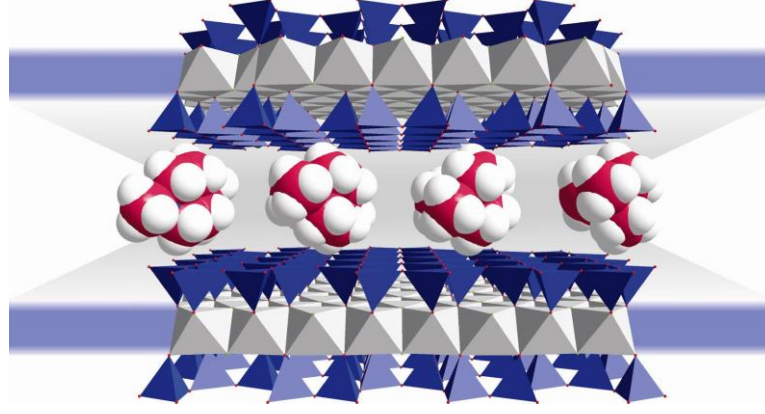
Krishna ve diğ. (2000) çalışmalarında, bentonit ve YAM eklenerek üretilmiş organo-bentonitlerde Cr (VI) türlerinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Bentonitlerde herhangi bir soğurulma olmamasına rağmen, organo-bentonitlerde Cr(VI) türlerinin soğurulmasının önemli miktarda arttığı yapılan adsorpsiyon deneylerinde gözlenmiştir. Bu kapsamda temas süresi incelenerek adsorpsiyon kinetiği, sıcaklığın etkisi incelenerek termodinamik parametreler, Cr(IV) konsantrasyonunun etkisi incelenerek adsorpsiyon mekanizması ve pH incelenerek farklı Cr (IV) türlerinin etkisi araştırılmıştır.

5.3 İnorgano-bentonitler

İnorgano-bentonitler tabakalı killerin ara tabakalarında bulunan katyonların, inorganik oligomerik oksid-hidroksi, polioksi katyonlarla yer değiştirilmesiyle üretilirler. Genellikle 2:1 tabakalı kil türü olan bentonit kullanılır. Literatürde sıklıkla yaralan sütunlaştırılmış killer üretilen inorgano-bentonitlere yüksek sıcaklık uygulandığı kalsinasyon işlemi ile elde edilirler.

5.3.1 Sütunlaştırılmış killer

Sütunlaştırılmış killer, moleküler mühendislik alanında geliştirilmiş yeni mikro gözenekli malzemeler içerisinde çok yaygın olarak araştırılan konulardan biridir. Bu malzemeler çapraz bağlı killer veya ara tabakaları sütunlaştırılmış killer olarak da bilinirler (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 : Sütunlaştırılmış kil mineralinin yapısı, (Url-2).

Sütunlaştırılmış kil kavramı, yetmişli yıllarda petrol rafinasyonu işlemlerinde büyük moleküllerin kraking işlemi ile küçük moleküllere dönüştürülmesinde, çok gözenekli katalizör kullanımının araştırılması sonucu ortaya çıkmıştır (Bahranowski ve diğ., 2000). 1973 yılında petrol fiyatlarının artmasıyla petrol üreticileri petrol rafinasyonunu daha fazla nasıl artırılabilceği konusunu düşünmeye başlamışlardır. Göreceli olarak daha fazla gözenek büyüklüğüne sahip olan ve var olan moleküler eleklerden daha büyük moleküllerle etkileşen, termal ve hidrotermal dayanımı daha fazla olan bir katalizör geliştirilmesi için çalışmalar yoğunlaştırılmıştır (Kloprogge, 1998; Gil ve diğ., 2000). Ayrıca zeolit katalizörünün sınırlı mikro gözenek büyüklüğüne sahip olması ve ağır petrol fraksiyonlarında metallerle kolayca kirlenmesi de, yeni katalizör arayışında etkili olmuştur (Bergaya ve diğ., 2006).

Montmorillonitin, Al_{13} polikasyonlarıyla sütunlaştırılması ilk kez 1970'li yılların sonlarında gerçekleştirilmiştir. Daha önceden büyük moleküllü organik bileşiklerin tabakalı killerin ara boşluklarına eklendiğinin bilinmesi, killerin interkalasyonunun birçok araştırmacı tarafından çalışılması ve pozitif yüklü polimerik alüminyum türlerinin yapısının iyi bilinmesi, bu malzemelerin üretilmesinde etkili olmuştur (Gil ve diğ., 2000). Sütunlaştırılmış kil üretimi, kil katyonları ile Al_{13} katyonlarının yer değiştirmesi sonucu Al_{13} katyonlarının ara tabakaya interkalasyonu ve daha sonra da kalsinasyon işleminden oluşmaktadır. Kalsinasyon işlemi sırasında dehidrasyon ve dehidroksilasyon sonucu oluşan Al_2O_3 benzeri kümeler, sütunları meydana getirmektedir (Sivaiah ve diğ., 2010). Sütun olarak davranan Al_2O_3 benzeri bu kümeler, birbirine komşu silikat tabakalarını birbirinden ayırarak bazal boşluk mesafesini artırırlar ve yüzey alanı büyük, termal dayanıma sahip, daimi gözenekli bir yapı oluştururlar (Sivaiah ve diğ., 2010; Kloprogge, 1998).

Sütunlaştırma genellikle, katalitik olarak aktif mikro gözenekli yapıların oluşturulması ve hazırlanması ile ilgilidir (Bergaya ve diğ., 2006). Sütunlaştırılmış killerin üretimi

sırasında, kil yüzeyindeki oksijen atomlarıyla destek malzeme arasında kimyasal bağlar oluşur; sütun, yapının bir kısmını destekleyen kolon anlamındadır (Jiang ve diğ., 2002). Organik bileşiklerin killerin ara tabakalarına eklenebileceği 1950'lerden beri bilinmektedir. Ancak çok yüksek olmayan sıcaklıklarda ara tabakaya eklenen organik bileşiklerin bozunması nedeniyle, üretilen malzemelerdeki sütunlaşmış yapı çökerek bozunmaktadır. Polikasyon ile kil arasındaki reaksiyon, kilin tabakaları arasında bulunan değişebilen katyonların inorganik polioksi katyonlarla yer değiştirmesi ile gerçekleşir; bu reaksiyon katyon değiştirme reaksiyonu veya interkalasyon olarak adlandırılır. İnorganik polioksi katyonlarla interkale edilmiş killerin, organik katyonlarla interkale edilmiş killerden önemli olan farkı termal davranışlardır. Organik bileşikler ısıtıldığında kolayca bozunmalarına rağmen, inorganik bileşiklerle oluşturulan malzemeler yüksek termal dayanım göstermektedirler (Gil ve diğ., 2000). Günümüzde bu tür sütunlaştırılmış killer jelleştirici ajan, kalınlaştırıcı ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Kloprogge, 1998).

İnterkale polioksi katyonlar killerin bazal boşluk mesafesini artırır; ısıtıldıklarında da dehidrasyon veya dehidroksilasyon ile metal oksitlere dönüşürler. Sütun olarak adlandırılan bu metal oksitler, kil tabakaları arasına sokularak tabakaları birbirinden ayırırlar ve sıcaklığa dayanıklı oksit sütunlarını oluşturarak tabakaların çökmesini önlerler. Sonuçta, moleküler büyüklükte ara tabaka boşluğu olan iki yönlü gözenekli bir ağ oluştururlar (Gil ve diğ., 2000; Bahranowski ve diğ., 2000; Sivaiah ve diğ., 2010; Gonzalez ve diğ., 1992; Kloprogge, 1998; Moronta, 2004).

1990 yılında Bergaya tarafından yapılan çalışmada başarılı bir sütunlaştırma işleminin gerçekleşmesinin

- 1) iyonik veya nötr, organik veya inorganik sütunlaştırıcı türlerin yarı tersinir interkalasyonu ile kilin bazal boşluk mesafesinde 5 kat artışa neden olması,
- 2) yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında bu boşluk mesafesinin kalıcı olması,
- 3) üründe ulaşılabilir gözenekliliğin sağlanması; yani interkale olan türlerin tüm ara tabaka boşluğunu doldurmaması

ile mümkün olacağı belirtilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda bu kriterlerde;

- 1) özellikle inorganik ara tabaka katyonlarının katyonik sütunlarla yer değiştirilmesi işlemi olan interkalasyon ile d_{001} mesafesinin en az 0.7 nm artması,

- 2) bazal boşluk mesafesi ve boşluk yüksekliği en az 200 °C'ye kadar ve bazı durumlarda 700-800 °C'ye kadar ısıtıldığında değişmemesi
- 3) gözenek boyutunun sınırlanmaması

şeklinde esneklikler yapılmıştır (Bergaya ve diğ., 2006).

1999 yılında International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından yayınlanan teknik raporda, sütunlaştırma işlemi için benzer kriterler kullanılmıştır. Burada sütunlaştırma, tabakalı bileşiklerin tabakalı yapılarını koruyarak termal dayanımlı mikro ve mezo gözenekli malzemelere dönüştürülmesi, olarak tanımlanmıştır. Oluşan malzeme de sütunlaştırılmış kil veya sütunlaştırılmış tabakalı malzeme olarak adlandırılmıştır. Termal dayanımlarının olması ve gözenekli bir yapının oluşması, sütunlaştırılmış malzemeleri interkale edilmiş malzemelerden ayıran en temel özelliktir. Sütunlaştırılmış malzemelerde;

- 1) Tabakalar birbirinden dikey olarak uzaklaşmalı, çözücü maddenin ortamdaki uzaklaşmasından sonra sütunlar yıkılmamalı,
- 2) Bazal boşluk mesafesindeki en düşük artış, yüzey alanı ve gözenek hacmi ölçümünde kullanılan N₂ molekülünün çapı (0.315±0.353 nm) kadar olmalı,
- 3) Sütunlaştırıcı madde, moleküler boyutlara sahip olmalı ve moleküler uzunluk ölçeğine göre ara tabaka boşluğunda yan yana ve aralıklı olarak sıralanmalı,
- 4) Ara tabaka boşluğu en az N₂ molekülünün ulaşabileceği gözenek büyüklüğünde olmalıdır (Schoonheydt ve diğ., 1999).

Zhu ve diğ., (2009) doğadaki asidik topraklarda, çeşitli [OH⁻]/[Al³⁺] oranlarındaki Al³⁺'nin hidrolizi ile polimerik hidroksi-aluminyum (HyAl) katyonlarının ve Fe içeriği yüksek olan topraklarda da polimerik hidroksi-demir (HyFe) katyonlarının oluşabileceğini belirtmişlerdir. Polimerik HyAl katyonları için önerilen yapısal modeller tek [Al₆(OH)₁₂⁶⁺] veya çift [Al₁₀(OH)₂₂⁸⁺] gibbsit benzeri halkalar veya daha karmaşık [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺] Al₁₃ polinükleer türleridir. HyAl ve HyFe iyonlarının yüzey reaktiviteleri ve yüksek yüzey yükleri nedeniyle, özellikle yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olan montmorillonit gibi genişleyebilen filikosilikat killere adsorplanma ve pH'a bağlı olarak HyAl-Mt, HyFe-Mt veya HyFeAl-Mt komplekslerini oluşturma eğilimlerinin olduğunu açıklamışlardır. Bulgular, polimerik HyAl ve HyFe katyonlarının, killerin ara tabakalarına interkale olduğunu ve killerin düzlemsel dış yüzeylerine ve/veya kenarlarına da adsorplandığını ve bu sabitlenen katyonların yer değiştirmeyen katyonlar olduğunu göstermiştir. Ara tabakalarda bulunan polimerik HyAl ve HyFe katyonları, serbest halde bulunan ve

doğrudan çökeltme ile oluşan amorf Fe ve Al hidroksitlerden çok daha fazla yüzey alanına sahiptir. Asidik veya kısmen asidik topraklarda HyAl-Mt, HyFe-Mt veya HyFeAl-Mt kompleksleri bulunmaktadır (Zhu ve diğ., 2009).

Sütunlaştırılmış killerin üretiminde farklı killer, sütunlaştırıcı madde olarak farklı katyonlar ve hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılabilir (Frini ve diğ., 2009; Bergaya ve diğ., 2006; Gil ve diğ., 2000; Plee ve diğ., 1985). Ancak bu farklılıklar nedeniyle üretilen malzemelerin kazandığı özellikler birbirinden farklı olacağından, uygun karakterizasyon yöntemleri kullanılarak bu özellikler belirlenmelidir.

5.3.1.1 Kullanılan kil türleri

Simektit türü kil minerali olan montmorillonit sütunlaştırılmış kil üretiminde en çok kullanılan kil türüdür; ancak saponit, baydellit, vermikülit, hektorit, mika veya laponit kullanılarak sütunlaştırma yapılan çalışmalar da vardır (Gil ve diğ., 2000; Schoonheydt ve diğ., 1993; Bergaya ve diğ., 2006).

Simektit türü killer düşük yük yoğunluğu ve şişme kabiliyetine sahip olduklarından kolaylıkla sütunlaştırmaya hazırdırlar ve genellikle sütunlaştırılmış kil üretiminde kullanılırlar. Ayrıca özellikle Na-montmorillonit farklı poli-oksi metal katyonları ile sütunlaştırılabilir. Killerin değişebilen katyonlarıyla gerçekleştirilen iyon değişimi işlemi, sütunlaştırılmış killerin üretimini başlatmaktadır (Canizares ve diğ., 1999). Su, simektitlerin tabakaları arasına girerek kil tabakalarının arasını genişletebilir, böylece tabakalar arasında bulunan ve yer değiştirebilen katyonlar hidrolize olmuş metal katyonları, veya organik/inorganik kompleksler gibi daha büyük katyonlarla yer değiştirebilir. Simektitlerin şişme ve iyon değiştirme özelliği sütunlaştırılmış kil sentezinin başarısı için önemlidir (Ding ve diğ., 2001).

5.3.1.2 Kullanılan sütunlaştırıcı madde türleri

Doğru sütunlaştırıcı madde seçilerek istenen gözenek büyüklüğüne sahip katılar elde edilebilir (Tomul ve Balci, 2008). Literatürde alkil amonyum katyonları, organometalik kompleksler, metal oksit çözeltileri ve alüminyum, demir ve krom polikatyonları gibi polioksi katyonlar gibi farklı sütunlaştırıcı bileşikler, killerin gözenek ve katalitik özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Polioksi katyonlar en çok kullanılan sütunlaştırma malzemesidir (Jiang ve diğ., 2002). Kalsinasyonla birlikte oluşan malzeme kil tabakalarının ağırlığını taşıyan metal oksit sütunlardan oluşur. Sütunlaştırıcı madde çözeltilerinde bulunan polioksi metal katyonlarının bir

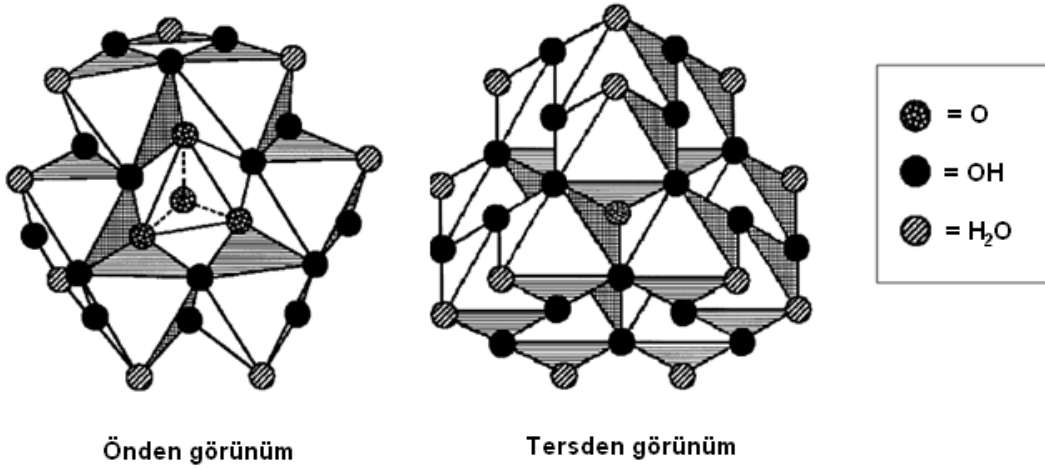
araya gelip topaklanmasıyla oluşan oligomerlerin büyüklüğü, sütunlaştırılmış killerdeki gözenek büyüklüğünü kontrol eder ve kil tabakalarının iç yüzey alanları ölçülebilir hale gelir (Canizares ve diğ., 1999).

Prensipte hidrolize edilerek polinükleer türleri üretilebilen metal oksitler veya tuzları sütun olarak eklenebilir. Sütunlaştırıcı madde olarak en yaygın kullanılan polikasyonlar alüminyum, demir ve krom polikasyonlarıdır (Canizares ve diğ., 1999). Alüminyum kimyasının iyi bilinmesi nedeniyle ve diğer katyonlara göre polimerizasyonunun daha iyi anlaşılmasından dolayı en fazla kullanılan polimerik katyon Al_{13} veya Kegging iyonu olarak da ifade edilen $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ katyonudur. Bu nedenle alumina ile sütunlaştırılmış killer de en fazla üretilen sütunlaştırılmış kil türüdür (Gil ve diğ., 2000; Jiang ve diğ., 2002). Alüminyum veya zirkonyum polioksi oligomerlerinin büyüklüğü yaklaşık 9-11 Å'dır. Bazal boşluk mesafesi 10-12 Å civarında olan doğal killere bu hidroksi katyonların eklenmesiyle genellikle 18-20 Å gözenek büyüklüğüne sahip sütunlaştırılmış killer üretilmektedir (Canizares ve diğ., 1999).

Araştırmaların çoğu sütunlaştırma malzemesi olarak Al_{13} polioksi katyonu (Kegging iyonu) üzerinde yoğunlaşmış olmasına rağmen Zr, Cr, Fe, Be, Mg, Ti, Ga, Nb, Ta, Mo, Ni, Cu, B, Si, ve Bi gibi metal iyonlarının sütunlaştırıcı madde olarak kullanıldığını gösteren çalışmalar da vardır (Bergaya ve diğ., 2006; Jiang ve diğ., 2002; Gil ve diğ., 2000). Ayrıca Ga-Al, Lantanit-Al, d-bloğu elementleri-Al, Fe-Zr, Fe-Cr gibi birden fazla katyon kullanılarak da sütunlaştırılmış killer üretilmektedir (Gil ve diğ., 2000).

5.3.1.3 Al polikasyonlarının hazırlanması

Al sütunlaştırma çözeltisinin içeriği hazırlama koşullarına çok bağlıdır; hidroliz derecesi ($[OH^-]/[Al^{3+}]$ oranı) çözelti pH'ını ve dolayısıyla da oluşan Al türlerinin yapısını kontrol eden önemli bir faktördür. Al tuzlarının kontrollü hidrolizi, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ monomerleri ve farklı polimerleri içeren çeşitli türlerin oluşumunu sağlamaktadır. Al_{13} olarak adlandırılan $[Al^{IV} Al^{VI}_{12} O_4 (OH)_{24} (H_2O)_{12}]^{7+}$ katyonunun sütunlaştırma işlemini gerçekleştiren tür olduğu kabul edilmektedir (Şekil 5.6). Bu katyonun yapısı iyi kristalize olmuş Al_{13} sülfat kullanılarak X-ışını kristalografi yöntemi ile anlaşılmuştur; geometrik yapısı ise Kegging tarafından (1934) XRD incelemeleri ile ortaya konmuştur ve araştırmacının ismi eklenerek Kegging iyonu olarak da adlandırılmaktadır (Bergaya ve diğ., 2006).



Şekil 5.6 : Al_{13} kationunun yapısı, Klopogge, (1998) den uyarlanmıştır.

Hidroliz reaksiyonu çözeltide gerçekleştirildiğinde

- $AlCl_3$ çözeltilisine metal karbonat (Na, Mg, Zn vb.) eklenmesi,
- $AlCl_3$ çözeltilisine metal hidroksit (Na, K vb.) eklenmesi,
- Metalik alüminyumun HCl ve/veya $AlCl_3$ çözeltilisine eklenmesi ve
- 1 M $AlCl_3$ (veya diğer metal klorürlerin) elektrolizi

gibi farklı yöntemler uygulanabilmektedir (Jiang ve diğ., 2002; Bergaya ve diğ.,2006; Klopogge, 1998).

Orta veya düşük konsantrasyondaki alüminyumun kuvvetli baz (NaOH veya Na_2CO_3) ile nötrlenmesi, Al_{13} hazırlanmasında kullanılan klasik bir yöntemdir (Sivaiah ve diğ., 2010). Ortam pH'ı 3'ün üzerine çıktığında çözeltide bulunan Al iyonları hidrolize olarak hidroksi kompleksler, polikasyonlar ve hidroksi polimerler olarak isimlendirilen az veya çok çözünebilir polinükleer yapılar oluşur (Bottero ve diğ., 1980).

Du ve diğ. (2009) kimyasal çöktürme ile alüminyum-hidroksit oluşturulmasında pH'ın bileşime, yapıya, morfolojiye ve faz geçişine etkisini incelemişlerdir. Alüminyum-hidroksit, pH 5 ve 6'da amorf olarak çökmekte ve 950 °C'ye kadar ısıtıldığında amorf alüminyum-hidroksit \rightarrow amorf $Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ şeklinde bir dönüşüme uğramaktadır. pH 7'de çöken alüminyum-hidroksit, boehmit olarak adlandırılır; 950 °C'ye kadar ısıtıldığında $\gamma-Al(OH)_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ şeklinde bir dönüşüme uğrar. pH 8-11 aralığında çöken alüminyum-hidroksit bayerit olarak adlandırılır; 1000 °C'ye kadar ısıtıldığında $\alpha-Al(OH)_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \epsilon-Al_2O_3 + \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ şeklinde bir dönüşüme uğrar. pH değerindeki bu değişim, kolayca dağılabilen top şeklindeki çok ince taneli floklardan (50 nm), şekilsiz aglomeraların (150 nm) oluşmasını sağlar. pH değeri, alüminyum-hidroksit morfolojisini etkilemenin yanı sıra, alüminyum-

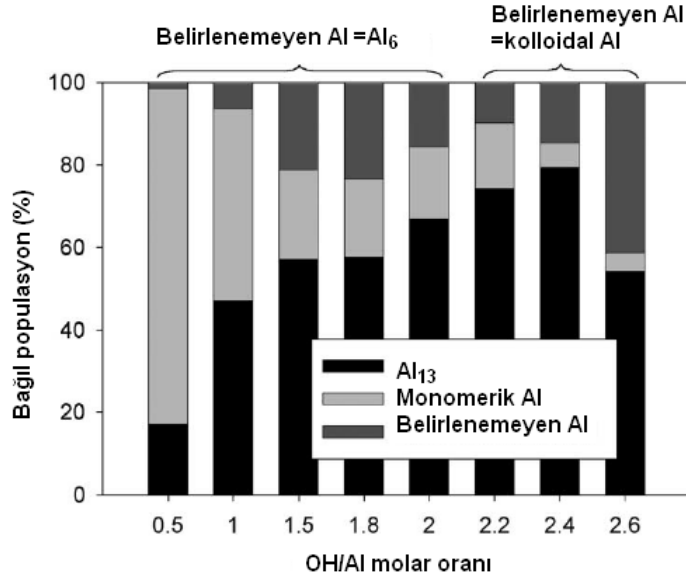
hidroksitin bozunumu ile oluşan son ürünün mikro yapısını da etkilemektedir (Du ve diğ.,2009).

Wang ve diğ. (2003) sıcaklığın ve kıvam süresinin, hidrolitik alüminyum türlerinin oluşumuna ve dönüşümüne etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla 0.5-2.6 aralığında farklı $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranlarını sağlamak üzere, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine NaOH çözeltisini 25 ve 70 °C'de ekleyip karıştırarak ve daha sonra 25 °C'de 1, 30 ve 180 gün yaşlandırarak, oluşan Al türlerini incelemişlerdir. Kısmen nötralize edilen ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2 ile 2.5 aralığındaki Al çözeltisinde, Al_{13} türü baskındır. Bu oran 2.5'in üzerine çıkarıldığında, Al_{13} fraksiyonunda düşüş gözlenmekte ve Al-hidroksit kolloidlerinin oluşumu gözlenmektedir. ^{27}Al Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yönteminde belirlenemeyen Al türleri, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2'den az olduğu durumlarda Al_6 türünü, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2'den fazla olduğu durumlarda polimerik ve/veya koloidal Al türlerini ifade etmektedir. Çizelge 5.2 ve Şekil 5.7'de 25 ve 70 °C'de kısmen nötralize edilen ve 25 °C'de 1 gün yaşlandırılan Al türlerinin dağılımı ile ilgili veriler ve grafik yer almaktadır.

Çizelge 5.2 : 25 ve 70 °C'de kısmen nötralize edilen ve 25°C'de 1 gün yaşlandırılan Al türleri, (Wang ve diğ., 2003).

25 °C						
$[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$	pH	Bulanıklık (NTU)	Al çökeltisi	Monomerik Al [Al] (mg/L)	Al_{13} [Al] (mg/L)	Belirlenemeyen [Al] (mg/L)
0.5	3.94	0.09	-	439	93	8
1.0	3.97	0.08	-	251	255	34
1.5	4.05	0.10	-	117	309	114
1.8	4.12	0.07	Eser	102	312	126
2.0	4.20	0.10	-	95	361	84
2.2	4.35	0.11	-	85	402	53
2.4	4.65	0.10	-	32	429	79
2.6	5.66	0.20	-	24	293	223
70 °C						
$[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$	pH	Bulanıklık (NTU)	Al çökeltisi	Monomerik Al [Al] (mg/L)	Al_{13} [Al] (mg/L)	Belirlenemeyen [Al] (mg/L)
0.5	3.90	0.10	-	371	84	92
1.0	3.98	0.09	-	279	139	129
1.5	4.06	0.12	-	165	232	150
1.8	4.14	0.08	Eser	138	242	159
2.0	4.20	0.11	-	86	396	63
2.2	4.35	0.09	-	43	425	72
2.4	4.68	0.12	-	20	519	2
2.6	5.78	0.40	-	-	280	260

NTU : bulanıklık birimi.



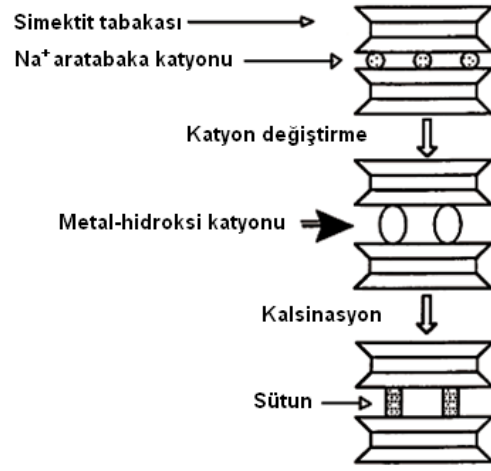
Şekil 5.7 : 25 °C'de kısmen nötralize edilen ve 25°C'de 1 gün yaşlandırılan Al türleri, Wang ve diğ. (2003) den uyarlanmıştır

Tablo ve grafik incelendiğinde $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı 2'ye kadar monomerik Al türünün baskın olduğu, 2'den sonra sıcaklığa bağlı olmaksızın Al_{13} türünün baskın olduğu gözlenmektedir. Ancak, 2.4'ün üzerindeki oranlarda Al_{13} miktarının azaldığı ve polimerik veya kolloidal Al türlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kıvam süresinin uzatılmasının bulanıklığın artmasına, Al çökelinin oluşmasına ve çözeltideki Al türlerinin miktarının azalmasına neden olduğu gözlenmiştir.

5.3.2 Sütunlaştırılmış killerin üretilmesi

Sütunlaştırılmış killerin sentezlenme aşamaları

1. Simektit killerin su ile şişirilmesi veya suda açılması,
2. Ara tabakada bulunan ve yer değiştirebilen katyonların kısmen hidrate olmuş polimerik veya oligomerik metal katyon kompleksleri ile yer değiştirmesi (Şekil 5.8),
3. Tabakalarının arası genişlemiş ıslak kilin kurutulması ve kalsine edilerek metal polioksi katyonlarının, metal oksit sütunlara dönüştürülmesinden meydana gelir (Ding ve diğ., 2001; Altunlu ve Yapar, 2007). Bu dönüşümle silika tabakaları arası kalıcı olarak genişletilebilir ve kilin tetrahedral tabakaları ile kovalent bağ oluşumu gerçekleştirilebilir (Ding ve diğ., 2001).

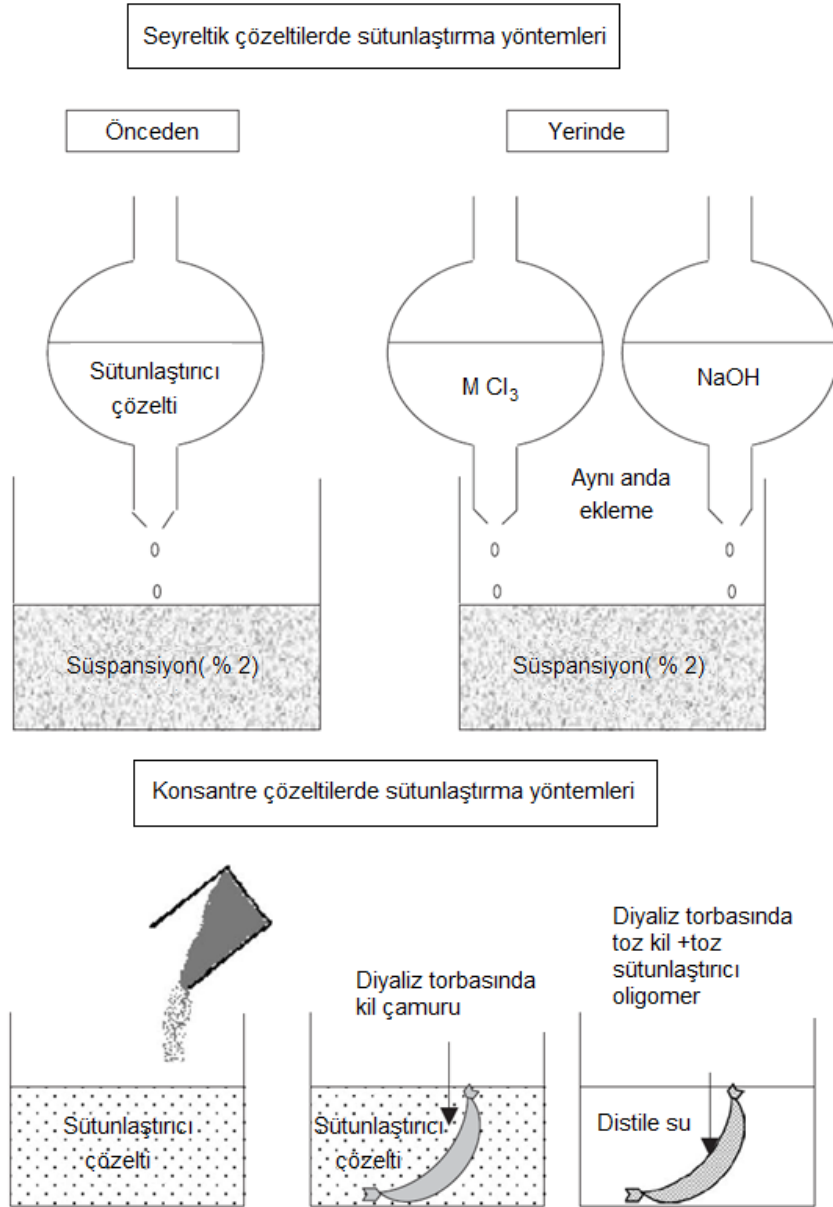


Şekil 5.8 : Sütunlaştırılmış kil minerallerinin üretilmesi şematik diyagramı, Ding ve diğ., (2001) den uyarlanmıştır.

Sütunlaştırılmış kil üretimi farklı yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir (Bergaya ve diğ., 2006; Gil ve diğ., 2000; Frini ve diğ., 1997, Altunlu ve Yapar, 2007, Schoonheydt ve diğ., 1993; Klopogge, 1998). Bergaya ve diğ. (2006) seyreltik çözeltilerde ve konsantre çözeltilerde sütunlaştırma yapılabileceğinden bahsetmektedir (Şekil 5.9).

Seyreltik çözeltiler kullanılarak yapılan üretimde, sütunlaştırıcı madde çözeltisinin 6.3.3'de belirtilen yöntemlerden biri ile hazırlanıp yaşlandırılmasının ardından, katı/sıvı oranı % 2 olan seyreltik kil süspansiyonuna yavaş yavaş eklenebileceği gibi, metal tuzu çözeltisi ile baz çözeltisinin aynı anda katı/sıvı oranı % 2 olan seyreltik kil süspansiyonuna yavaş yavaş eklenebileceği ve sütunlaştırıcı türlerin kil süspansiyonu içinde oluşacağı düşünülmektedir. Her iki çözeltinin eklenme hızının çok dikkatli kontrol edilmesi gereklidir; böylece her iki çözeltilerden eklenen her bir damla ile son pH çok fazla değişmeyecektir. Bu nedenle, tüm ekleme süresince çözeltinin şeffaf kalması ve önemli bir çökme göstermemesi için, kil süspansiyonu kuvvetli bir şekilde karıştırılmalıdır. Bu yerinde hazırlama yönteminin avantajı, birincisinden daha kısa süresidir, çünkü interkale edilecek malzemenin ayrıca hazırlanmasına gerek yoktur ve başlangıç kil mineralinin öndeyişim işlemi gerekmemektedir. Interkalasyon işlemi tamamlandıktan sonraki ikinci aşamada, kalsinasyon işlemi ile sütunlaştırılmış kil üretilmektedir. Sütunlaştırılmış killer son 30 yıldan fazla bir süreden beri çok ilgi görmesine rağmen ticari katalizör olarak kullanılmamaktadırlar; bunun bir nedeni laboratuvar ortamında geliştirilen sütunlaştırma işleminin endüstriyel ölçeğe genişletilmesi zorluğudur. Bu yöntem çok zaman ve çok fazla miktarda sıvı gerektirmektedir; büyük miktarda kil süspansiyonunun santrifüj veya filtrasyon yöntemiyle tekrarlanan bir ayırma işlemine

ihtiyaç vardır. Endüstriyel ölçekte sütunlaştırılmış kil üretmek için, özellikle kullanılan tüm reaktiflerin hacminin büyük oranda azaltılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Konsantre çözeltilerin kullanıldığı yöntemlerde toz halindeki kil, sütunlaştırıcı madde çözeltisi içine eklenebilir; diyaliz torbası içinde bulunan kil çamuru sütunlaştırıcı madde çözeltisi içine aktarılabilir veya toz halindeki kil ve toz halindeki sütunlaştırıcı oligomer diyaliz torbası içerisinde distile su ortamına yerleştirilir (Bergaya ve diğ., 2006).



Şekil 5.9 : Seyreltik ve konsantre çözeltilerde farklı sütunlaştırma yöntemleri, Bergaya ve diğ., (2006) dan uyarlanmıştır.

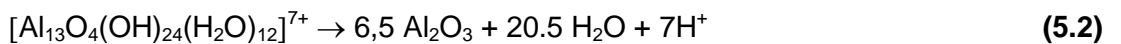
Genel olarak sütunlaştırılmış tabakalı killerin üretilmesi için deneysel işlemler Şekil 5.10'da verildiği gibi tanımlanır. Montmorillonit, saponit, hektorit gibi tabakalı kil

içeren süspansiyon, polioksi katyon içeren çözelti ile karıştırılır. Bu çözelti, çok değerlikli katyon polimer oluşumunu sağlamak amacıyla, daha önceden kısmen hidrolize edilerek yaşlandırılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen süspansiyonda katı ve sıvı fazlar ayrılır, katı faz defalarca yıkanarak interkale edilmiş kil elde edilir. Bu kilde, 400 °C civarında bir sıcaklıkta kalsinasyon gerçekleştirilerek ara tabakanın çökmesinin önlenmesi nedeniyle, polimerizasyon sağlamlaştırılmış olur ve dayanıklı ve gözenekli bir yapıya sahip malzeme üretilir (Gil ve diğ., 2000).



Şekil 5.10 : Sütunlaştırılmış kil üretimi, Gil ve diğ. (2000) den uyarlanmıştır.

Sütunlaştırılmış kil üretiminde orta sıcaklıktaki kalsinasyon kilit adımdır; bu aşamada metastabil polioksi katyonlarla dehidrasyonla kararlı sütunlara dönüşürler. Al_{13} Kegging benzeri polikatyonlarda



reaksiyonu gerçekleşir (Gil ve diğ., 2000).

Frini ve diğ. (1997) sütunlaştırılmış kil üretiminde seyreltik çözelti ile % 2 katı/sıvı oranında seyreltik kil süspansiyonu, seyreltik çözelti ile toz halinde kil ve seyreltik çözelti ile % 33 katı/sıvı oranında konsantre kil süspansiyonu kullanarak üç farklı yöntemle sütunlaştırılmış kil üretmişlerdir. İlk yöntemde, %2 katı sıvı oranında harılanmış kil süspansiyonuna seyreltik çözelti yavaş yavaş eklenip karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde büyük miktarda sıvı hacimde çalışılması gerekli olmuştur. İkinci yöntemde, toz halindeki kuru kil seyreltik çözeltiliye yavaş yavaş eklenerek çözelti içinde dağıtılmıştır, böylece çalışılan sıvı miktarı azaltılmıştır. Son yöntemde ise, diyaliz torbası içindeki konsantre kil süspansiyonu çözelti içerisine yerleştirilmiştir. Bu yöntemde sıvı hacminde azalma olmaktadır ve kil çözelti içerisinde kolloid şeklinde dağılmamaktadır; fakat üretim sonunda oluşan malzemenin sütunlaştırma özellikleri göz önüne alındığında kolloid dağılımın çok da gerekli olmadığı belirlenmiştir. Çözeltinin diyaliz torbası içine difüzyonu, sütunlaştırma işleminin en yavaş aşaması olarak belirtilmiştir.

Seyreltik kil süspansiyonu ile seyreltik sütunlaştırma çözeltisinin karıştırılmasının, sütunlaştırılmış killerin laboratuvar ortamında üretim yöntemi olduğunu belirten Altunlu ve Yapar (2007) çalışmalarında, konsantre süspansiyonların, mikrodalga ile ısıtma ve ultrasonik yöntemlerin sütunlaştırılmış kil üretiminde kullanılabilecek gelişmekte olan yöntemler olduğunu belirtmişlerdir. Mikrodalga uygulaması geleneksel interkalasyon aşaması için gerekli olan sürenin azaltılmasında yeterince hızlı bir yöntem olmasına rağmen, tüm sütunların bu işlemde tam olarak etkilenmediğini Bergaya ve diğ. (2006) çalışmalarında belirtmektedirler.

5.3.3 İnorgano-bentonitlerin karakterizasyonu

İnorgano-bentonitlerde bazal boşluk mesafesi, birim yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve hidrotermal dayanım üretilen malzemelerin karakteristik özellikleri olarak verilmektedir ve bu özelliklerdeki gelişim üretimin başarısının göstergesi olarak ele alınmaktadır (Gil ve diğ., 2000; Tabak ve diğ., 2007; Tomul ve Balcı, 2008; Bergaya ve diğ., 2006). Sütunlaştırılmış killerin bağlanma yapılarının moleküler ölçekte incelenmesinde spektroskopik yöntemler güçlü birer araçlardır (Kloprogge ve diğ., 1999). Üretilen malzemelerin karakterizasyonunda XRD, FTIR, TGA/DTA, BET, NMR spektroskopisi (Gil ve diğ., 2010; Tabak ve diğ., 2007; Canizares ve diğ., 1999; Xu ve diğ., 2009; Gil ve diğ. 2000) yöntemleri yaygın olarak kullanılırken, daha az yaygın olmakla birlikte kullanılan diğerleri de Uv-Vis (Canizares ve diğ., 1999; Gil ve diğ. 2000), Yakın Infrared (NIR), Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Mössbauer Spektroskopisi gibi spektroskopik

yöntemler, Nötron Saçılması yöntemi ve Sıcaklık Ayarlı İndirgenme (Temperature Programmed Reduction) gibi termal yöntemler (Gil ve diğ. 2000), XRF ve SEM (Tabak ve diğ., 2007) yöntemleridir.

NMR yöntemi killer içindeki ^{27}Al ve ^{29}Si atomlarının bulunduğu ortamın araştırılmasını sağlar; Al-polikasyonları ile üretilmiş malzemelerde aynı zamanda interkalasyon çözeltilerinin ve interkale ve sütunlaştırılmış katıların incelenmesine olanak sağlayarak yapısal bilgiler verir. Sütunlaştırılmış killerin karakterizasyonunda XRD, azot adsorpsiyonu, FTIR ve NMR yöntemi dışındaki özel tekniklerin kullanımı, bu malzemelerin özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar. Interkale katyonların bulunduğu ortam Uv-Vis ile analiz edilirken, polikasyonların sıcaklık altında değişimi Yakın Kızılötesi Spektroskopisi tarafından ve TGA/DTA yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Interkale edilen katyonun indirgenliği, sıcaklık ayarlı indirgenme (Temperature Programmed Reduction) yöntemi ile belirlenirken, Elektron Paramanyetik Rezonans veya Mössbauer Spektroskopisi yöntemi ile sütunlaştırılmış kil içinde oluşan türlerin doğası hakkında önemli bilgiler sağlanmıştır; nötron saçılması ise ara tabakada bulunan suyun hareketliliği hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemlerin birçoğu bazı sütunlaştırılmış killerle ilgili bilgiler vermelerinin yanı sıra, üretilen malzemeler hakkında yapısal bilgi edinilmesine önemli katkıda bulunmuş ve yeni sentezler için yeni pencereler açmışlardır (Gil ve diğ. 2000).

5.3.4 İnorgano-bentonit oluşumunu etkileyen faktörler

İnterkalasyon/sütunlaştırma işlemini birçok değişik faktör etkileyebilir; bu durum farklı araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçların karşılaştırılmasını ve aynıısının tekrar üretilebilirliğini zorlaştırmaktadır (Gil ve diğ., 2000). Modifiye ürünün sahip olduğu asitlik, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, hidrotermal dayanım gibi özellikleri sentez yöntemine ve kullanılan kilin yapısına bağlıdır (Canizares ve diğ., 1999).

İnterkale edilen kil mineralinin özelliği metalik katyonun yapısına, hidroliz koşullarına, kil mineralinin türüne bağlıdır; ayrıca, kıvam süresi, karıştırma işleminin uygulanıp uygulanmaması, sıcaklık, yıkama (filtrasyon ve/veya diyaliz torbası) ve kurutma (oda sıcaklığında, etüvde düşük sıcaklıkta veya dondurucu-kurutucuda) koşulları da önemli parametrelerdir. İkinci aşama olan kalsinasyona güçlü etkileri olan parametreler, ısıtma sıcaklığı, süresi ve ısı artış hızıdır (Bergaya ve diğ., 2006).

Birçok kil türü sütunlaştırılan malzeme olarak kullanılabilir; bu nedenle, üretimde killerin kimyasal içeriği, kristal yapısı, izomorfik değişim derecesi, yer değiştirebilen katyonların yapısı, miktarı ve safsızlıklar gibi birçok özellik de göz

önüne alınabilir. Farklı kil yataklarından, hatta bazen aynı kil yatağının farklı kısımlarından elde edilen killerin, özellikleri farklılık gösterebilmektedir (Gil ve diğ., 2000). Ara tabaka kimyasını etkileyen olası faktörler kullanılan kilin boyutu, süspansiyondaki kilin topaklanması ve tabaka yüküdür (Schoonheydt ve diğ., 1993). Tabaka yükünü ve oktahedral ve/veya tetrahedral tabakalardaki yer değiştirme bölgelerini tabaka kompozisyonu belirlediğinden, kil mineralinin doğal yapısı çok önemlidir. Kil tabakalarının şekil ve büyüklüğü partiküllerin ve agregaların farklı yerleşimi de işlemede etkilidir; bu yerleşim sulu ortamdaki kil süspansiyonunun başlangıç konsantrasyonu ile ilgilidir. Seyreltik süspansiyonda tek tabakalı yapılar veya partiküller oluşurken, derişik süspansiyonlarda agregalar oluşur. Sütunlaştırmadaki ilk aşamada katyon değiştirme yöntemi ile sütunlaştırıcı maddenin interkalasyonu gerçekleştirildiğinden, çoğunlukla montmorillonit, hektorit, bidelit, saponit gibi doğal olarak şişebilen killer ve saponit, laponit gibi sentetik killer kullanılmaktadır. Diğer önemli bir faktör de değişebilen katyonların yapısı, yani başlangıçta var olan katyonlardır. Sütunlaştırmada çoğunlukla Na⁺ katyonu ile yer değiştirilmiş simektitler kullanılmaktadır, çünkü bu killer su içerisinde dağılabilmekte ve katyon değiştirme yöntemi ile sütunlaştırıcı maddelerin interkalasyonunu kolaylaştırmaktadırlar. Bazı durumlarda, sütunların interkalasyonundan önce, kil mineralleri saflaştırılmakta veya organik olarak modifiye edilmektedir (Bergaya ve diğ., 2006).

Göz önüne alınması gereken diğer bir faktör de interkalasyon çözeltilisidir (Gil ve diğ., 2000). Uygun polioksi katyonu seçimi ile tabakalar arasındaki ayrılma kalıcı olarak sağlanabilir (Gonzalez ve diğ., 1992). Ara tabaka kimyasını etkileyen olası faktörler Al iyon galerilerinin yapısı ve Al türlerinin ara tabakadaki dağılımıdır. Al türlerinin ara tabakada homojen dağılması sütunlaştırma işleminin başarılı olmasını sağlar; fakat önemli sorunlardan biri de sütunlaştırma çözeltilisinde çeşitli Al türlerinin oluşması ve bunların tam olarak bilinmemesidir (Schoonheydt ve diğ., 1993).

Çözeltideki saf Al₁₃ oluşumunu etkileyen başlıca etkenin hazırlama yöntemi olmasına rağmen, kullanılan reaktiflerin yapısı ve başlangıç konsantrasyonu, hidroliz derecesi ([OH⁻]/[Al⁺³] oranı), reaktiflerin eklenme hızı, hidrolize edilmiş çözeltilinin kıvamlandırma sıcaklığı ve süresi gibi birçok başka faktör de söz konusudur (Bergaya ve diğ., 2006; Jiang ve diğ., 2002; Altunlu ve Yapar, 2007). Reaksiyon koşulları ve ürünlerin reaksiyonları, oligomerik katyonların sütunlaştırıcı çözeltide ve kil içinde dağılımını ve sonuçta nihai ürünün özelliklerini belirler (Altunlu ve Yapar, 2007).

Al ile sütunlaştırılmış killerde çözelti pH'ını kontrol eden önemli bir faktör $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı ile verilebilen hidroliz derecesidir (Tomul ve Balcı, 2008). Aluminyum-hidroksit kolloidlerinin oluşumunu önlemek için $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranı 2.5'in altında tutulur. Alkali eklenmesi sırasında hidroksil iyon konsantrasyonunun homojen olmaması, Aluminyum-hidroksit kolloidlerinin oluşumuna neden olarak ve Al_{13} türlerinin oluşumunu etkilemektedir. Bu homojen olmama durumu yoğun çalkalama, sıcaklık artırımı ve düşük hızda baz eklenmesi ile minimize edilebilir, ancak tamamen ortadan kaldırılamayabilir. Aluminyumun hidrolizi sırasında Aluminyum-hidroksit kolloidi oluşumunu önlemek için bazı çalışmalar yapılmıştır; bu çalışmalar ürenin termal veya katalitik bozunumu, statik iyon değişimi ve metal aluminyumun AlCl_3 'de veya HCl'de elektrokimyasal çözündürülmesi yöntemlerini içermektedir (Sivaiah ve diğ., 2010).

Kil süspansiyonu ile interkalasyon çözeltisinin karıştırılması, interkalasyon işlemini etkilemektedir. Çoğunlukla su içerisinde daha önceden açılan kile interkalasyon çözeltisi eklenir, ancak kilin herhangi bir ön işlem uygulanmadan toz halinde kullanıldığı çalışmalar da vardır. Ayrıca, reaksiyon süresinin, sıcaklık, çalkalama/karıştırma hızı gibi diğer koşulların üretime etkisinin araştırıldığı çalışmalar da vardır. Özellikle gözenek yapısının gelişiminde yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinin büyük etkisi vardır. Yıkama işlemi filtrasyonla veya diyaliz yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Genellikle filtrasyon yönteminde su katı ile daha iyi temas ettiğinden daha az su kullanılmakta ve daha az sürede yıkama işlemi gerçekleşmektedir. Oysa diğer yöntemde fazlalık katyonların malzeme üzerinden uzaklaştırılması için daha çok su ve daha uzun süre (en az 3-4 gün) gerekmektedir. Kurutma işlemi oda sıcaklığında yapılabildiği gibi 40-50 °C'de etüvde de yapılabilmektedir. Malzemenin kalsinasyonu ise, metalik polikasyonun dayanımını sağlamak için kontrollü gaz akımı ile açık veya kapalı sistemde, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında veya farklı ısıtma hızlarında yapılabilir (Gil ve diğ., 2000).

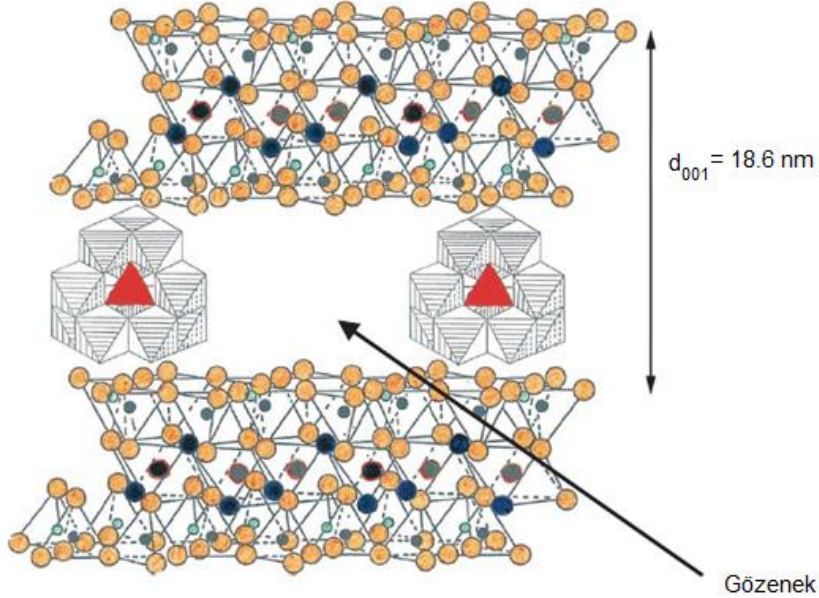
Kalsinasyon sıcaklığı, metal/kil oranı, $[\text{OH}^-]/\text{metal}$ oranı ve kıvam süresi sütunlaştırılmış killerin kimyasal yapısını etkilemektedir. Tabak ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2 olan ve 400 °C'de kalsine edilerek hazırlanan Al ile sütunlaştırılmış killerin, daha düşük KDK'ne sahip benzerlerine göre daha fazla sütunlaşma yoğunluğuna ve mikro gözenek yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Analizler sonucu, polimerik türlerin sütunlaştırılmış killerin termal dayanımını arttırarak sütun yüksekliğini ve yoğunluğunu etkilediği gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 600 °C'ye kadar artırıldığında, yüzey alanı, gözenek hacmi ve

bazal boşluk mesafesinin azaldığı, ara tabakada bulunan su moleküllerinin uzaklaştığı ve yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaştığı görülmüştür.

5.3.5 İnorgano-bentonitlerin özellikleri ve kullanım alanları

Sütunlaştırılmış smektit killeri, hacimli katyonik sütunlaştırıcı maddelerin interkalasyonu sonucu, kil tabakalarının birbirinden ayrılması ile elde edilen kalıcı çok gözenekliliğe sahip killerdir (Xu ve diğ., 2009; Kloprogge, 1998). Bu sütunlaştırıcı maddeler tercihen pozitif yükü fazla olan, organometalik, organik veya inorganik kompleksler olabilir (Kloprogge, 1998). Polimerik katyonların ara tabaka boşluğuna interkalasyonu, bu killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişimlere neden olmaktadır (Zhu ve diğ., 2009).

Sütunlaştırılmış killerin en temel özelliği, interkale kil minerallerinin ısıtılması sonrasında komşu tabakaları birbirinden ayıran mesafedir; sütunlaştırıcı maddeler kil mineralinin bazal boşluğunda 5 kat artışa neden olabilir (Xu ve diğ., 2009). Bu sebeple, sütunlaştırılmış killer kullanılan ana kilden daha büyük birim yüzey alanına ve kalıcı gözenekliliğe sahip olurlar. Al_{13} katyonu ile interkale edilen smektitin bazal boşluk mesafesi yaklaşık 1.8 nm'dir; bu tabakalar arası boşluk mesafesinin 0.9 nm olması anlamına gelmektedir (Şekil 5.11); ara tabaka mesafesinin daha fazla bulunduğu çalışmalar da vardır. Eğer bu mesafe daha küçükse, sütunlaştırma işleminin başarılı olmadığı düşünülebilir (Bergaya ve diğ., 2006).



Şekil 5.11 : Al ile sütunlaştırılmış kilin yapısı, Bergaya ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.

Sütunlaştırma, ara tabakada bulunan inorganik katyonların hacimli katyonik sütunlarla yer değiştirmesi işlemine dayanan yarı tersinir interkalasyonla, yüksek sıcaklıklara ısıtılarak gerçekleştirilir. Isıtma sırasında bazal boşluk mesafesi azalabilir, ancak sütunların çökmemesi gereklidir. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve istenen gözenekliliğe sahip olması için interkalasyon türlerinin kilin tüm ara tabaka boşluklarını doldurması önerilmektedir; sütunlaştırılmış malzeme kimyasal ve termal dayanıma sahip kristal yapısını sürdürmelidir (Tomul ve Balcı, 2008).

Bu ara tabaka boşluk mesafesine ek olarak sütunlaştırılmış kilin sahip olduğu önemli bir özelliği de, ulaşılabilir gözenekliliğinin artması nedeniyle ana kilden daha büyük birim yüzey alanına sahip olmasıdır. Tabakaları birbirinden tamamen ayrılan simektitlerin birim yüzey alanları yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir; sütunlaştırılmış killerin ölçülen en yüksek birim yüzey alanı $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir, gözenek hacmi $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir (Bergaya ve diğ.,2006).

İnorganik polikatyonlar eklenerek bazal boşluk mesafesi artırılmış kile termal işlem uygulandığında, bu polikatyonlar kile bağlı nano ölçekte metal oksit kümelerine dönüşürler. Böylece, asidik, katalitik ve moleküler elek özellikleri olan mikro gözeneklere sahip bir malzeme elde edilmiş olur (Kloprogge ve diğ., 1999). Şişme özelliği olan killerin sütunlaştırılmasındaki ana amaç, adsorpsiyon ve katalitik işlemler için iç yüzey alanını arttırmaktır (Plee ve diğ., 1985). Büyük sütunlaştırıcı maddeler, moleküler elek olarak kullanılabilen zeolitlere göre daha geniş kanalların oluşumunu sağlayabilirler. Geniş kanallara sahip bu killer zeolitlerin gözenek sistemi içine nüfuz edemeyen büyük hidro-karbonların, hidrokraking yöntemi ile daha küçük moleküllere parçalanarak dönüştürülmesinde kullanılır (Kloprogge, 1998).

Sütunlaştırılmış killerin asiditesi katalitik uygulamalar için önemlidir; bu özellik hem kil mineralinden hem de sütunlardan kaynaklanmaktadır. Sütunlaştırılmış killerdeki asidik bölgelerin yapısı, sayısı ve dayanımı, interkalasyon aşamasındaki rekabete dayalı iyon değişimi ile veya sütunlaştırma aşamasından sonra geride kalan katyonların iyon değişimi ile kontrol edilebilir. Sütunlaştırılmış kil üretiminde en çok kullanılan Kegging katyonunun yapısı, özellikle NMR spektroskopisi gibi enstrümantal tekniklerle ortaya konmuştur; diğer metallerle üretilen sütunlaştırılmış killerin yapısı ise daha az anlaşılmıştır (Bergaya ve diğ., 2006). Sütunlaştırılmış killer, Brönsted asit (proton verici) ve Lewis asit (elektron çifti alıcı) alanlara sahiptirler. Bu malzemelerin yüzey asitlik özellikleri yaygın olarak, piridin veya amonyum adsorplanmış malzemenin IR spektrumunun ve adsorplanan amonyumun desorpsiyonunun sıcaklık ayarlı indirgenmesinin incelenmesi ile belirlenir (Ding ve diğ., 2001).

Sütunlaştırılmış killer için mikro gözenekli ara tabaka boşluk mesafesi, kil tabakaları ve metal oksit sütunları arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Sütunlaştırılmış killer genellikle, büyük moleküllerle reaksiyona girme avantajı sağlayan ve zeolitlerden daha büyük gözeneklere sahip olan iki yönlü dağılıma sahiptirler. Asit katalitik uygulamalarda sütunlaştırılmış killerin gözenek yapısı yüzey asiditesi ile ilişkilidir ve reaksiyon tipini, toplam dönüşümü ve ürün seçiciliğini belirler (Ding ve diğ., 2001). Sonuçta, farklı alanlardaki olası kullanımı nedeniyle büyük ilgi gören yüksek yüzey alanına ve karakteristik gözenek yapısına sahip bir malzeme üretilmiş olur (Gonzalez ve diğ., 1992).

Sütunlaştırılmış killer başlangıçta özellikle alkollerin dehidrasyonu, metanolün hidrokarbonlara dönüşümü, oligomerizasyon, alkilasyon, petrol rafinasyonunda kriting ve ince kimyasalların üretimi gibi asit kataliz işlemlerinde kullanılmaktaydı (Bahranowski ve diğ., 2000); günümüzde temel olarak kataliz, adsorpsiyon ve iyon değişimi işlemlerinde kullanılmaktadırlar (Jiang ve diğ., 2002). Kilin genişleyen tabakaları arasını desteklemek için kolon gibi davranan sütunlar, yüksek sıcaklıklara kadar tabakalı yapının bozulmadan kalmasını sağlamaktadır. Ortaya çıkan mikro-mezo gözenek yapıdan dolayı, üretilen malzemelerin katalizör, katalizör destek malzemesi veya adsorblayıcı madde olarak kullanılma olanakları vardır (Altunlu ve Yapar, 2007; Xu ve diğ., 2009; Tomul ve Balcı, 2008). Gerektiğinde özgün adsorpsiyon ve kataliz işlemleri için istenen özelliklere sahip, mukavemeti ve mikro gözenekliliği artırılmış, daha büyük yüzey alanlı farklı özelliklerde sütunlaştırılmış killer üretilmektedir (Carriazo ve diğ., 2005).

İnorgano-bentonitlerin uygulama alanlarından biri de katalizdir. Sütunlaştırılmış simektitler petrokimyasal kriting işlemlerinde zeolitlerin yerine başarıyla kullanılabilmelerini sağlayan asidik özelliklere sahiptirler. Bu malzemelerin zeolitlere göre daha büyük mikro gözenek yapısına sahip olmaları, daha büyük moleküllerin yapılarına girmesine izin vermekte ve daha ağır yağ fraksiyonlarının parçalanmasını sağlamaktadır (Gonzalez ve diğ., 1992).

5.3.6 İnorgano-bentonitlerle kataliz ve adsorpsiyon çalışmaları

Sütun oluşum aşamasında ya da sonrasında geçiş metal iyonlarının başarılı bir şekilde ara tabakaya eklenmesi, sütunlaştırılmış killerin kullanım alanlarının genişlemesini ve sentetik gaz dönüştürme, hidro-karbonların dehidrojenasyonu, azot oksit arıtım reaksiyonları, aromatik bileşiklerin hidroksilasyonu ve oksidasyonu gibi işlemlerde de kullanımlarını sağlamıştır. Bu malzemelerin katalitik özellikleri, sadece

katalitik aktif bölgelerin varlığına değil, aynı zamanda sütunlaştırma ile oluşturulan özel dokusal özelliklerine de bağlıdır (Bahranowski ve diğ., 2000).

Yüzey asiditesine bağlı uygulamalarda sütunlaştırılmış killer asit katalizörü olarak kullanılmaktadır; bu reaksiyonlarda sütunlaştırılmış killerin yüzey asiditeleri hangi tip reaksiyonları kataliz edeceklerini belirleyeceğinden, önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon ve ayırma işlemlerinde moleküler elek olarak, çevresel uygulamalarda katı ve sıvı fazda kirliliklerin kontrolü için kullanılabilir. Sütunlaştırılmış killer gözenekli yapıya bağlı uygulamalarda gaz ayrıştırmasında membran olarak, iyon değişimi işlemlerinde, adsorpsiyon ve kontrollü deşarj işlemlerinde de kullanılmaktadır. Radyoaktif sezyum, stronsiyum gibi nükleer atıkların ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Sütunlaştırılmış killerin organik bileşikleri adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, pestisitlerin ve herbisitlerin kontrollü deşarjında kullanılabilmesini sağlamaktadır (Ding ve diğ., 2001).

Kim ve Lee (2004) sütunlaştırılmış killerin organik kirliliklerin oksidasyonu için katalizör olarak kullanımını araştırmışlardır; Al-Cu ile sütunlaştırılmış killer reaktif boyaların yaş peroksit oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Üretilen malzemenin bazal boşluk mesafesi ve yüzey alanının arttığı ve katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Molina ve diğ., (2006) çalışmalarında Al-Fe ve Zr-Fe ile sütunlaştırılmış killeri, fenolün oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır; Al-Fe ile sütunlaştırılmış kilin daha fazla eğilim gösterdiği, ancak Zr-Fe ile sütunlaştırılmış kilde H₂O₂ bozunumunun daha hızlı olduğu görülmüştür.

Carriazo ve diğ. (2005) sütunlaştırıcı madde olarak Al, Al-Fe ve Al-Ce-Fe polihidroksi katyonlarını kullanarak hazırladıkları sütunlaştırılmış killerin, organik kirliliklerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanımını incelemişlerdir. Katalizörlerin seyreltik sulu ortamda oda şartlarında fenol oksidasyon reaksiyonlarında çok yeterli oldukları gözlenmiştir. Üretim aşamasında inorganik polikatyonlara Ce eklenmesi, bazal boşluk mesafesinin artmasını sağlayarak malzemenin kataliz etkisini artırmıştır ve bu nedenlerle kilin sütunlaştırılmasında olumlu etkisi olmuştur.

Altunlu ve Yapar (2007) [OH⁻]/[Al⁺³] ve [Al⁺³]/kil oranlarının, seyreltik kil süspansiyonu ile seyreltik sütunlaştırıcı madde çözeltilerinin karışımı yöntemiyle hazırlanan Al ile sütunlaştırılmış killerin, fenol ve 2-klorofenol adsorpsiyon performansları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. [OH⁻]/[Al⁺³] ve [Al⁺³]/kil oranlarının artışı ile adsorplanan madde miktarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca [OH⁻]/[Al⁺³] ve [Al⁺³]/kil oranlarının sırasıyla 1.44 ve 1.8 olacak şekilde hazırlanan sütunlaştırılmış

killerin %100 KDK'ne eşdeğer miktarda HDTMA kullanılarak hazırlanan organo-bentonitten üç kat daha fazla fenol adsorpladığı gözlenmiştir. ~

Volzone ve Garrido (2008) ağır metallerin $Al(OH)_x$ türleri üzerine adsorpsiyonunun, pH'a bağlı olduğunu ve metale özgü olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, $Al(OH)_x$ türlerinin montmorillonitin dış yüzeyi ve tabakalar arası boşlukları tarafından adsorplanabildiği ve pH 5'den sonra OH-Al montmorillonitin ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Ağır metal iyonlarının Al_{13} interkale edilmiş simektilere tutunumunun artırılması için, kıvamlandırma, nötralizasyon, anyon eklenmesi gibi bazı faktörlerin etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, malzemenin sulu ortamda bulunan katyonların adsorpsiyonunda kullanımının uygunluğunu göstermiştir.

Zhu ve diğ. (2009) çalışmalarında, hidroksi-aluminyum- ve hidroksi-demir-montmorillonitte fosfat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Topraklarda bulunabilecek fosfor, arsenat ve selenit gibi bazı olası anyonik kirliliklerin hareketinde, yüksek reaktiviteleri, büyük yüzey alanları, yüksek pozitif yükleri nedeniyle HyAl ve HyFe katyonlarının HyAl-Mt, HyFe-Mt veya HyFeAl-Mt komplekslerinin önemli rol oynadığı belirtilmiştir.

Manohar ve diğ. (2006) Al ile sütunlaştırılmış bentonit hazırlayarak, sulu çözeltide bulunan Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH, etkileşim süresi, başlangıç konsantrasyonu, iyonik kuvvet, sütunlaştırılmış bentonit miktarı ve sıcaklık gibi farklı koşulların adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Deneylerde, en etkili pH aralığının 6-8 arası olduğu gözlenmiştir; başlangıç konsantrasyonu 10 ve 25 mg/L olan kobaltın, % 99.8 ve % 87.0'sinin pH 6'da çözeltiden uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

5.4 Organo-inorgano-bentonitler

Montmorillonitler yüksek özgül yüzey alanları, kimyasal ve fiziksel dayanımları ve yüzey özelliklerinin yapısı nedeniyle, birçok araştırmacı tarafından çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere yüzey modifikasyonu yapılarak, incelenmiştir. Bu araştırmacılar killerin yüzey özelliklerini değiştirmek ve adsorpsiyon kapasitelerini geliştirmek için organik katyon, inorganik katyon veya her ikisini bir arada kullanmışlardır. Modifikasyon reaksiyonu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} gibi ara tabaka katyonlarının bu türlerle yer değiştirmesi ile başarılmıştır. Modifikasyon sonrası killerin karakteristik özelliklerinde özellikle organik kirliliklerin adsorpsiyonunda kayda değer bir gelişme olmuştur (Li ve Wua, 2010).

Sütunlaştırılmış killerin gözenek boyutlarının büyüklüğüne bağlı olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı konusunda birçok araştırma yapılmıştır; sütunlaştırılmış killerin sulu ortamdaki organik kirlilikleri adsorplayabilmesi için fazlasıyla polar ve fazlasıyla hidrofilik olması gerekmektedir. Çeşitli organik kirliliklerin, organokil olarak da adlandırılan kuvaternar aminlerle muamele edilmiş simektitler tarafından adsorplanabilmesi, araştırmacıların geleneksel sütunlaştırılmış kil üretimi sırasında yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle inorgano-organo kil üretilebilirliğini araştırmalarına neden olmuştur (Wibulswas ve diğ., 1999).

Sütunlaştırılmış killerin geliştirilmesinin ardından, organik bileşiklerin sütunlaştırılmış killere bağlanması ile ilgili araştırmalar arasında Srinivasan ve diğ., (1985), Zielke ve Pinnavia, (1988), Nolan (1989) ve Fahey ve diğ. (1989) yaptıkları öncü çalışmalar vardır. Fahey ve diğ. (1989) Al ile sütunlaştırılmış killerin metan depolamasını arttırmak için, bentonitin tergitol ile modifiye edilmesi ile ilgili çalışmalarıyla patent almışlardır. İlk defa Srinivasan ve Fogler (1990) YAM ve alüminyum oligomerleri ile kil sentezleyerek, ürünü inorgano-organo kil olarak isimlendirmişlerdir ve endüstriyel atıklarda bulunan klorofenol ve benzopiren giderimi araştırmışlardır (Gil ve diğ., 2000).

Organik kirliliklerin organo-bentonitler tarafından soğurularak uzaklaştırılmasındaki bazı kısıtlamalar araştırmacılar tarafından fark edilmiştir; kuvaterner amonyum gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin organo-bentonite eklenmesi, katyon değiştirme reaksiyonu ile olduğundan, mineral yüzeyiyle bağlantı zayıf bağlarla, elektrostatik etkileşimle veya Van der Waals kuvvetleri ile olmaktadır. Yüzey aktif maddeler sulu çözeltide soğurulma işlemleri sırasında veya sulu ortamda rejenerasyon sırasında, organo-bentonitlerden ayrılma eğilimindedirler. İlâveten, organo-bentonitler zayıf bağları ve düşük termal dayanımları nedeniyle, rejenerasyon işlemi için gerekli olan yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildirler. Bu nedenle termal rejenerasyon veya desorpsiyon yöntemleri organo-bentonitler için uygun değildir (Zhu ve diğ., 2007).

Organik katyonlarla modifiye edilen killer, organik bileşiklere karşı güçlü bir çekim kuvvetine sahiptirler. Fakat deneysel gözlemler organo-bentonitlerin, işlem gören çözeltiden ayrılmalarının zor olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan inorganik metal iyonlarla sütunlaştırılan killer, kolaylıkla çökmektedirler; fakat organik kirliliklere karşı çekim göstermemektedirler. Hem organik, hem de polimerik metal katyonları ile modifiye edilen ve inorgano-organo-bentonit olarak adlandırılan modifiye ürünler, fenol, klorofenol, tekstil boyaları gibi organik kirliliklere karşı çekim gösterdiklerinden, bu alanlarda kullanılmaktadırlar (Ma ve Zhu, 2006).

Sütunlaştırma işlemi sırasında polimer ve organik bileşik olan yüzey aktif maddenin bir arada kullanımı, sütunlaştırılmış kilin özelliklerini geliştirmektedir. Bu işlemde bileşikler daha önceden veya metalik oligomerlerle aynı anda interkale edilirler. YAM'ler tabakaların şişmesini, birbirinden uzaklaşmasını ve ara tabaka boşluğunun artmasını sağlayarak, metal polikasyonların ara tabakaya girmesini kolaylaştırırlar. Kalsinasyon işlemi uygulandığında, bu bileşikler yapıdan uzaklaştırılır ve sütunlaştırılmış kil oluşumu sağlanmış olur (Gil ve diğ., 2000).

Sentez işlemi, Al ile sütunlaştırılmış killerin katalitik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Sütunlaştırılmış killerin gözenekliliğinin ve asiditesinin, kısmen polikasyon oluşturma sırasındaki hidroliz yöntemine, kısmen üretilen malzemeyi kurutma yöntemine, kısmen de diğer üretim değişkenlerine bağlı olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmediğinde, Al₁₃ polikasyonları oda sıcaklığında hidrolize olarak sütunlu yapının çökmesine neden olabileceğinden, sentez işlemlerine ilaveten, sadece Al₁₃ interkale edilerek hazırlanan ürünün kalsine edilerek, sütunlaştırılması gereklidir. Oluşan sütunlaştırılmış ürün, kalsinasyon sonrası da d₀₀₁ dizilim yönünde olağan bir şekilde sıralanma sergiler ve mikro-gözenek büyüklüğü dağılımı daha fazladır. Sütunlaştırılmış kil üretimi ile ilgili bir diğer konuda üretim sırasında gerekli olan su tüketimidir. Sütunlaştırılmış kil sentezi ve işlemleri, üretim sırasında sütunlaştırıcı maddelerin dağılımını sağlamak ve yıkama işlemi sırasında fazla tuzların üründen uzaklaştırılması için çok fazla miktarlarda su kullanımını gerektirir. Su tüketimi sütunlaştırıcı killerin endüstride kullanımını sınırlandıran ekonomik bir faktördür.

İyonik olmayan YAM'lerin, Al ile sütunlaştırılmış kile eklenmesinin kil minerallerinin çözeltideki organik molekülleri adsorplama kapasitelerini arttırdığını göstermiştir. Patent literatüründe, iyonik olmayan YAM'lerin bulunduğu ortamda sütunlaştırılmış killerin üretimi vardır; metan depolanmasının, metan/etan ve etan/propan için moleküler elek özelliğinin geliştirildiği belirlenmiştir. Bu doğrultuda, adsorpsiyon özelliklerindeki bu gelişimin, YAM'lerin kil galerileri içerisindeki sütun dağılımını olumlu etkilediği açıklanmaktadır. YAM kullanımının birçok faydası olduğu anlaşılmıştır; en önemlileri YAM'nin Al₁₃ polikasyonunun hidrolizini önleyerek, bu katyonun galeri yüzeyindeki hidrolitik dayanımını önemli oranda arttırması, tabakalar arasındaki sıralanmayı geliştirmesi, tek tip mikro-gözenek oluşumunu arttırması ve interkale olan maddenin kristolografik dizilimini tabaka dizilimi boyunca önemli oranda geliştirmesi olarak sıralanmaktadır (Micot ve Pinnavia, 1992; Michot ve diğ., 1993).

Son 10 yılda geliştirilen organo-inorgano montmorillonitler, günümüzde de ilgi görmektedir; birçok çalışma, bu malzemelerin farklı mikro kirliliklerin adsorpsiyonunda yüksek verim sergilediklerini göstermiştir. Organik maddeler, hidrofil yapıdaki kil yüzeyini hidrofob hale dönüştürerek, kilin organik kirlilikleri çekimini önemli oranda arttırmaktadır. Diğer yandan, metal iyonlar da hidrofil yapıdaki kil mineralleri tarafından kolaylıkla adsorplanabilmektedirler (Li ve Wua, 2010). Organo-inorgano killer, organik moleküller için geri dönüştürülebilir adsorplayan madde olarak önerilmektedirler; sudaki organik kirliliklerin adsorplanmasında etkili olduğu belirlenmiştir (Wibulswas ve diğ., 1999).

5.4.1 Organo-İnorgano-bentonit kullanılarak yapılan çalışmalar

Micot ve Pinnavia (1992) iyonik olmayan YAM ve Al polikasyonu kullanarak sütunlaştırılmış kil üretmişlerdir; YAM ve Al oligomerlerinin birlikte interkalasyonu yapılmıştır. Tüm interkale Al_{13} iyonlarının 500 °C'de kalsinasyonu ile oluşturulan sütunlaştırılmış kilde, daha dar mikro-gözenek dağılımı elde edilmiştir. Kalsine edilmemiş Al_{13} montmorillonit, oda koşullarında birkaç hafta yaşlandırıldığında klorit benzeri bir türe hidrolize olurken, YAM ile modifiye edilmiş ürün 8 ay yaşlandırıldığında herhangi bir hidroliz gerçekleşmemiştir. YAM ve Al kullanılarak sentezlenen sütunlaştırılmış ürün kalsine edildiğinde, YAM kullanılmadan sentezlenerek kalsine edilen üründen daha fazla miktarda tek tip mikro-gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, YAM kullanımının katalitik ve adsorpsiyon özelliklerine sahip sütunlaştırılmış kil üretiminde gözenek yapısının dağılımında etkili olduğu bir araç olduğu açıklanmıştır. Polieter YAM kullanımı, kilde flokulasyonu kolaylaştırmakta ve üretim sırasında gerekli olan su miktarını da önemli oranda azaltmaktadır; ki bu özellik büyük ölçekte sütunlaştırılmış kil üretimi için önemlidir.

Khalaf ve diğ. (1997) farklı üretim yöntemleri ile Al ve Al ve YAM kullanarak sütunlaştırılmış bentonit üretmişlerdir. Al ile sütunlaştırılmış bentonitin termal dayanımının ve yüzey alanının, OH^-/Al^{+3} oranı, kıvam süresi ve süspansiyondaki bentonit konsantrasyonu ile değiştiği görülmüştür. Uzun zincirli alkil amonyum iyonlarının, kalsine edilmiş Al ile sütunlaştırılmış bentonite adsorpsiyonu sonucu, bentonitin hidrofobik özelliği hidrofilik özelliğe dönüşür; böylece organik kirlilikleri bünyesine alma eğilimi artırılmış olur.

Wibulswas ve diğ. (1999) çalışmalarında katyonik YAM kullanarak ürettikleri sütunlaştırılmış kilde, sulu ortamda bulunan fenol ve türevlerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Üretilen malzeme fenol bileşiklerinin sudan uzaklaştırılmasına karşı

ilginç bir çekim kuvveti ve kapasitesi göstermiştir. Katyonik YAM başlangıçtaki montmorillonit kiline iki etki göstermiştir. Önce, bazal boşluk mesafesini arttırıp, BET yüzey alanını düşürerek, kilin yapısını değiştirmiştir; üretilen yeni malzemenin yüksek bazal boşluk mesafesi ve düşük yüzey alanı sütunlaştırılmış bir yapının oluştuğunu ve oluşan modifiye malzemenin gözeneklerinin yüzey aktif madde ile kaplandığını göstermiştir. Diğer etkisi, YAM moleküllerinin montmorillonitin hidrofil olan yüzey özelliğinin, sütunlaştırılmış kilin organofil yüzey özelliğine dönüştürmesidir. Bu etkiler killerin fenolik kirlilikleri soğurma kapasitelerini arttırmıştır.

Jiang ve diğ. (2002) çalışmalarında, su arıtımında kullanılmak üzere polimerik Al, Fe ve Al/Fe türleri ve alkil amonyum katyonik surfaktanı (HDTMA) ile montmorillonit sütunlaştırmışlardır. Metal polimer ve surfaktan ile modifiye edilmiş montmorillonitin bazal boşluk mesafesinde artış, BET yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Fenol ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında polimerik Al ve HDTMA ile ve sadece HDTMA ile modifiye edilen montmorillonitlerin, fenol adsorpsiyonu fazla olurken, Al/Fe ile modifiye edilen ve doğal bentonitin fenol adsorpsiyonunun çok az olduğu gözlenmiştir.

Ma ve Zhu (2006) çalışmalarında fosfat ve fenantrenin aynı anda uzaklaştırılmasında soğurucu malzeme olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Fe polikasyonları ve setil trimetil amonyum bromür (CTMAB) kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitin, fosfat ve fenantreninin uzaklaştırılmasında etkili bir soğurucu malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Fosfat soğurulmasının azalan pH ile arttığı ve artan sıcaklıkla da bir miktar arttığı gözlenmiştir. Organo-inorgano-bentonitde fosfat soğurulmasının anyon/OH⁻ değişim reaksiyonu ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Dayanıklılık çalışmaları sonuçları, Fe polikasyonlarının ve CTMAB organik katyonlarının, mineralin ara tabaka boşluğuna güçlü bir şekilde tutunduğunu göstermiştir. Organo-inorgano-bentonitin çökme hızının, organo-bentonitlerden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Çalışma, organo-inorgano-bentonitin etkili bir soğurucu malzeme olduğunu ve fosfat ve fenantren gibi, doğada kendiliğinden yok olmayan kirliliklerin aynı anda uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Jiang ve Zeng (2003) çalışmalarında, kil türünün ve modifikasyon koşullarının yapı ve adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. İki tür kil, Al/Fe, HDTMA ve Al/Fe/HDTMA ile modifiye edilmiştir. Ürünlerin XRD analizleri incelendiğinde, bazal boşluk mesafesinin kil türüne ve modifikasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bakır ve fenol adsorpsiyonunun da kullanılan kil türüne ve modifikasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. İnorganik katyonlarla modifiye edilen ürünler bakırı adsorplarken, organik katyonlarla modifiye edilenler

fenolü adsorplamışlardır; inorganik ve organik katyonlarla modifiye edilenler ise her iki kirliliği de adsorplamışlardır.

Zhu ve Zhu (2007) organik bileşiklerin ve fosfatın sudan organo-inorgano-bentonitlerle uzaklaştırılmasını incelemiştir. Farklı oranlarda YAM ve hidroksi-aluminyum kullanarak üretilen çeşitli organo-inorgano-bentonitlerin büyük bazal boşluk mesafesine, düşük yüzey alanına ve yüksek organik karbon içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Organo-inorgano-bentonitlerin organik bileşikler adsorplama kapasiteleri, organo-bentonitlerinki kadar olurken (% 42-98), fosfat adsorpsiyon kapasitesinin Al ile sütunlaştırılmış bentonitten daha fazla olduğu (20 g/L konsantrasyonlu fosfat için % 98'den fazla) gözlenmiştir. Bu nedenle organo-inorgano-bentonitler organik kirliliklerin ve fosfatın uzaklaştırılmasında etkili bir soğurucu malzemedir.

Li ve Wua (2010) çalışmalarında Fe ile sütunlaştırılmış killerin özelliklerini geliştirerek, organo-inorgano-bentonit sentezlemiştir. Farklı yüzey özellikleri ile üretilen malzemenin yapısındaki ve Cu (II) adsorpsiyonundaki değişim incelenmiştir. Bu malzemelerin toprak ve yeraltı sularının iyileştirilmesi ve metal kirlenmesinden muzdarip geniş getiren hayvanlar için bir panzehir olarak yararlıdır. FTIR sonuçları, organik iyonların kil tabakalarına interkale olduğunu göstermiştir. Ürün kompozitler, montmorillonitten çok daha fazla yüzey alanına, fakat daha az mezo gözenek hacmine ve daha az ortalama mezo gözenek çapına sahiptirler. Mezo gözenek hacmindeki ve çapındaki bu düşüş, bazı mezo gözeneklerin bu sütunlar tarafından doldurulması nedeniyle söz konusudur; bu durum da daha büyük mikro gözenek hacminin ve çapının oluşmasına neden olmaktadır. Çalışma sonucunda, pH, etkileşim süresi ve metal konsantrasyonunun adsorpsiyonunun etkenleri olduğu belirlenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN BAŞLICA YÖNTEMLER

Araştırma kapsamında kullanılan gama spektroskopisi ve nötron aktivasyonu yöntemleri, adsorpsiyon yöntemi ve bentonitlerin, organo-bentonitlerin ve inorgano-bentonitlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan XRD, FTIR, TGA, BET analizi gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri bu bölümde incelenmiştir.

6.1 Gamma Spektroskopisi

Malzemedan yayınlanan gama radyasyonlarının ölçülmesini içeren gama spektroskopisi yöntemi, çok sayıda elementin aynı anda nitelik ve nicelik analizi için en uygun yöntemlerdendir. Gama spektroskopi sistemlerinde ilgili elektronik düzenek ve yarı iletken dedektör ile malzemedan yayınlanan gama radyasyonlarını algılama, sayısallaştırma, spektrum oluşturma ve ilgili nükleer analiz programları ile ölçülen gama radyasyonlarına karşılık gelen enerji ve miktar belirlenmesi işlemleri gerçekleştirilir.

Bir nükleer reaksiyonda oluşan radyoaktif ürünler, enerjilerine ve nükleer özelliklerine göre tanınırlar ve radyonüklitlerin radyoaktif bozunum hızları başlangıç nüklitinin niceliğini belirlemek için kullanılır; bu belirlemede en uygun gama ışını, bolluğuna ve bozunum türüne bağlı olarak seçilir. Şekil A.1'de, bu çalışmada kullanılan doğal selenyumun ışınlanmasıyla oluşan ⁷⁵Se radyoizotopunun radyoaktif bozunum şeması görülmektedir (Firestone, 1998).

Gama ışınları, bir nüklit yüksek uyarılmış düzeyden temel düzeye, ya da daha düşük bir düzeye inerken yayınlanan, elektromanyetik radyasyonlardır. Gama ışınlarının yarı iletken algılayıcılarda belirlenmesi, gama ışınlarının malzemeyle etkileştiğinde oluşan temel süreçler nedeniyle mümkün olur (Lehto ve Hou, 2011; Verma, 2010; Knoll, 2007; Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010).

Doğal ve yapay her radyoaktif çekirdeğin yayınladığı radyasyonların cinsi ve enerjileri ile bozunum hızına bağlı olarak, kendine özgü bir bozunum şekli vardır. Radyoaktif bir maddenin birim zamandaki parçalanma sayısı o andaki mevcut atom sayısı ile orantılıdır. Bozunum hızı ya da dönüşümün hızı çekirdeğin aktivitesiyle tanımlanır ki, bu da birim zamanda bozunan atom sayısıdır. Aktivitenin SI

sistemindeki birimi Becquerel'dir (Bq), bir saniyede bozulan atom sayısıdır; aktivitenin eski birimi ise 1g radyumun bozunmasına eşdeğer olan $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq'e karşılık gelen Curie'dir (Ci). Saf bir radyonüklitin aktivitesi zamanla üstel olarak azalır. N bir radyonüklit örneğindeki verilen zamandaki atom sayısı ise, kısa bir zaman dt için bu çekirdek sayısındaki değişim dN, N ve dt ile orantılıdır. λ bu orantının sabiti olmak üzere şu denklem yazılabilir:

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt \quad (6.1)$$

İşaretin negatif olmasının nedeni N'nin t zamanla azalması nedeniyledir. λ dönüşüm sabiti birim zamanın tersidir, (1/s). Bozunum hızı aktivite A aşağıdaki denklemle verilir:

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (6.2)$$

Radyonüklitin t = 0 anında N_0 sayıda atom içerdiği varsayılarak (6.1) denklemi çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda \cdot t} \quad (6.3)$$

Bu son denklem üstel radyoaktif bozunum kanununu tanımlar. Bir örneğin aktivitesinin mevcut atom sayısı ile orantılı olması nedeniyle aktivite için de aşağıdaki denklem yazılır:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-\lambda \cdot t} \quad (6.4)$$

Bu denklemdeki A_0 , t = 0 anındaki aktivitedir (Turner, 2007). Radyonüklitin yarı ömrü $t_{1/2}$ ile gösterilen süreler sonunda yarılanarak aktivite azalır. Yarı ömrü ($t_{1/2}$) bozunum sabiti λ ile açıklamak için denklem (6.4) t = $t_{1/2}$ anı için yazılıp doğal logaritması alınır;

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (6.5)$$

denklemi elde edilir (Yunus ve diğ., 2010; Tavernier, 2010; Varier, 2009).

6.1.1 Gama radyasyonu

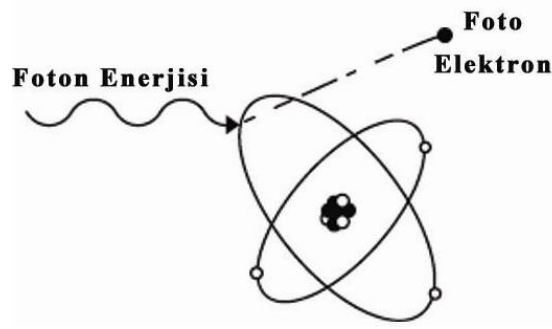
Gama (γ) ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik ışınımlardır; bir radyoaktif çekirdekte alfa (α) ya da beta (β) ışınları meydana geldikten sonra çekirdek çoğu zaman uyarılmış hale geçer. Uyarılmış çekirdeğin ise enerji fazlalığı söz konusu olur; bu türev çekirdek normal haline geçerken enerji fazlalığını α ya da β yayılımını takiben γ -ışınları ile verir. γ -ışınları X-ışınlarına benzerler, ama daha yüksek enerjiye sahiptirler. Böylece, kararsız haldeki bir çekirdek, fazla enerjisinin bir kısmını veya tamamını gama radyasyonu ile yayarak daha kararlı düzeye gelebilir. Radyoaktif bozunumlar sırasında yayınlanan gama ışınlarının ölçümlerinden birçok alanda yararlanılır. Gama ışınları doğrudan iyonlaştırıcı değildirler; fakat oluşturdukları elektronlar ile bunu yaparlar. Gama bozunumunda diğer bozunumlardan farklı olarak, atomun yapısındaki nükleonların numarasında ya da türünde bir değişiklik olmaz; sadece enerji düzeyinde bir düşüş gerçekleşir (Gilmore ve Hemingway, 1995; Berkem, 1992).

Gama radyasyonunun bir diğer kaynağı da, anihilasyon olarak da adlandırılan, pozitronun karşı parçacığı olan elektronla karşılaştığında durması ve her ikisinin birden yok olmasıdır. Bu iki parçacığın yok olması ile sahip oldukları kütleler gama radyasyonu olarak enerjiye dönüşür (L'Annunziata ve Burkart, 2007; Ahmed 2007).

Gama radyasyonunun madde ile etkileşimi

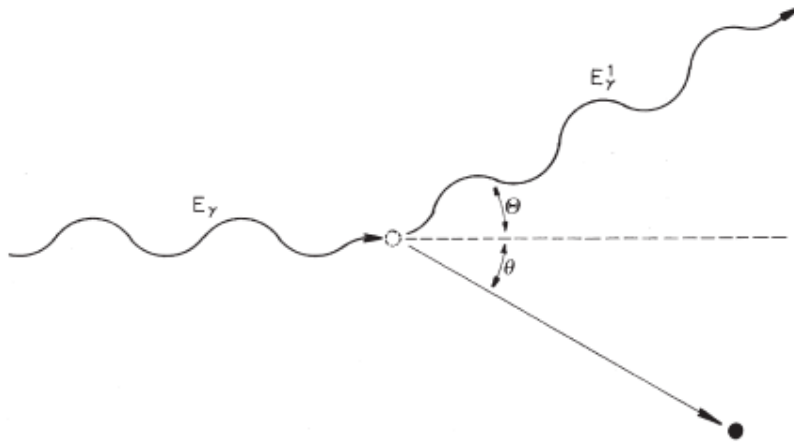
Gama radyasyonunun madde ile etkileşiminde fotoelektrik olay, Compton saçılması ve çift oluşumu olarak isimlendirilen farklı olaylar gerçekleşir.

Fotoelektrik olayda, fotonun enerjisi atom tarafından tamamen yutulur. Böyle bir durumda yutulan enerji atomun elektronuna aktarılır ve elektron bulunduğu yörüngeden ayrılır (Şekil 6.1). Ayrılan bu elektronun enerjisi, elektron tarafından yutulan enerji ile elektronun bağlanma enerjisi arasındaki farka eşit olur. Kopan bu elektron beta parçacığı ile benzer özelliktedir ve bu nedenle de atom içerisinde ilerlerken iyonizasyona sebep olur. Eğer bu kopan elektron K veya L yörüngesinden ise, dış yörüngelerde bulunan ve daha yüksek enerjiye sahip olan elektronlardan biri kararlı hale gelmek için kopan elektronun bıraktığı boşluğu doldurur ve düşük enerjili X-ışınları oluşur (L'Annunziata ve Burkart, 2007).



Şekil 6.1 : Fotoelektrik olay, (Url-3) .

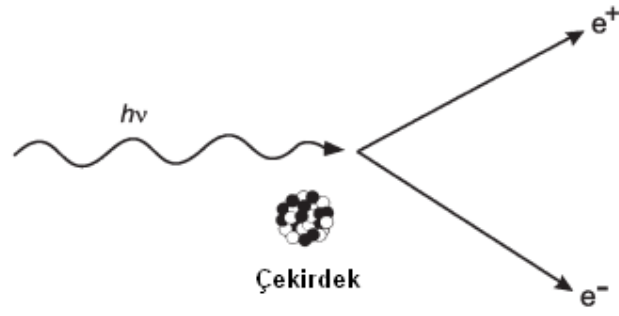
Compton saçılmasında ise foton, enerjisinin bir kısmını elektrona aktarır ve kendisi de kalan enerjisi ile yönünü değiştirerek farklı bir açıyla yayılır; bu etkileşimin sonunda enerji seviyesi yükselen elektron da, yörüngesinden çıkarak farklı bir açıyla saçılır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 : Compton saçılması, (L'Annunziata ve Burkart, 2007).

Compton saçılması sonucunda etkileşimle yön değiştiren foton, kinetik enerjisinin tamamını bitirinceye kadar elektronlarla benzer etkileşimler yaparak yoluna devam eder (L'Annunziata ve Burkart, 2007).

Çift oluşumunda ise gama enerjisinin madde içinde yutulması sonucu atomik parçacıklar oluşur (Şekil 6.3). Çekirdeğin Coulomb bölgesi ile etkileşen gama ışını fotonundan pozitron ve elektron çifti oluşur. Çift oluşumu için gama ışınının enerjisinin belirli bir değerin üstünde olması gerekir. Bu enerji de elektronun durgun kütle enerjisinin (0.511 MeV) iki katına eşit veya üzerinde olmalıdır (L'Annunziata ve Burkart, 2007).

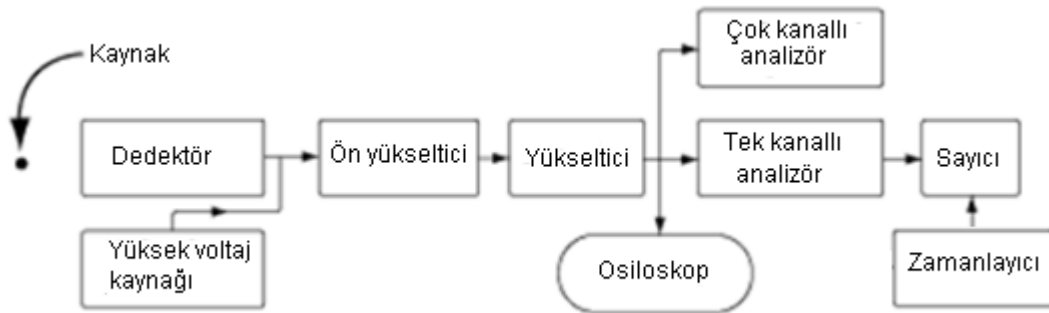


Şekil 6.3 : Çift oluşumu, (L'Annunziata ve Burkart, 2007).

Çift oluşumu sadece gama ışınına maruz kalan çekirdekte meydana gelmez, 1.02 MeV dan daha büyük enerjilerde gama radyasyonu yayınlayan çekirdeklerde de gerçekleşebilir (L'Annunziata ve Burkart, 2007).

6.1.2 Gama radyasyonu algılayıcıları

Radyoaktif parçacıkların veya fotonların dedektöre girmesi dedektörün yapısındaki maddelerin uyarılmasını ve iyonizasyonun gerçekleşmesini sağlar; hem uyarılma hem de iyonizasyon algılamada kullanılır (Lutz, 2007; Friedlander ve diğ., 1981). Elektromanyetik radyasyon veya yüklü parçacıklarla yapılan çalışmalarda, kullanılan ölçme sistemlerin çalışma esasları benzerdir ve genel şeması Şekil 6.4'de görülmektedir. Gerçekleşen iyonizasyon nedeni ile oluşan elektrik akımı voltaj sinyallerine dönüşür ve bu sinyaller önyükseltici ve yükselticiden geçerek kuvvetlendirilir. Daha sonra bu sinyaller elektronik bir düzenek yardımıyla sinyal yüksekliği ile orantılı sayımlar haline dönüşerek analizörde spektrum olarak gözlenirler (Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010).

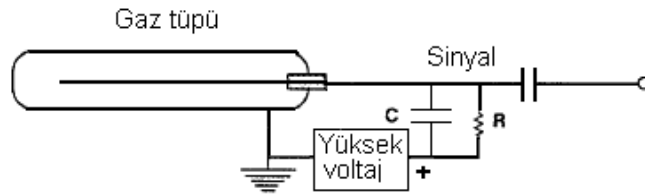


Şekil 6.4 : Radyasyon ölçüm sistemlerinin temel bileşenleri, Tsoulfanidis ve Landsberger (2010) dan uyarlanmıştır.

Gama radyasyonu ölçümlerinde kullanılan başlıca dedektörler gaz dolgulu dedektörler, sintilasyon dedektörleri ve yarı iletken dedektörlerdir.

Gaz dolgulu dedektörler

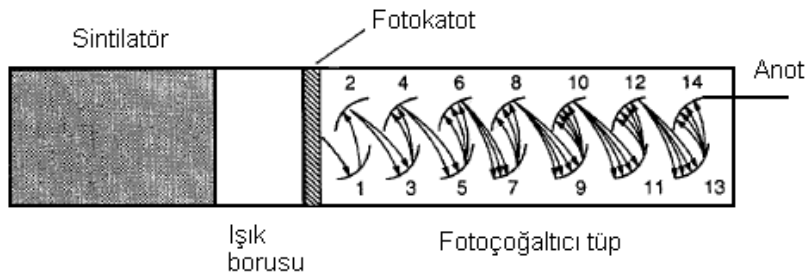
Gaz dolgulu dedektörler radyasyonun gaz içinden geçerken oluşturduğu iyonlar sayesinde işlevlerini yerine getirirler; gaz dolgulu bir tüp içinde bulunan anot ve katottan oluşurlar (Şekil 6.5). Elektrotlar arasındaki gaz dolgudan geçen radyasyon, enerjisinin bir bölümünü gaz atomlarına vererek iyon çifti oluşturur. Elektrotlara uygulanan voltaj nedeniyle de, oluşan elektrik alanı altında iyon çifti hareket eder; pozitronlar katoda doğru hareket ederken elektronlar anoda doğru hareket ederler ve bir akım oluştururlar. Bu akımı veya darbeleri ölçerek radyasyon ölçümü gerçekleştirilir; iyonizasyon odaları, orantılı sayıcılar ve Geiger-Müller dedektörleri gaz dolgulu dedektör çeşitleridir (Knoll, 2007; L'Annunziata ve Burkart, 1988).



Şekil 6.5 : Gaz dolgulu dedektörlerde bulunan düzeneklerin şematik görünümü, Smith ve Lucas (1991) den uyarlanmıştır.

Sintilasyon dedektörleri

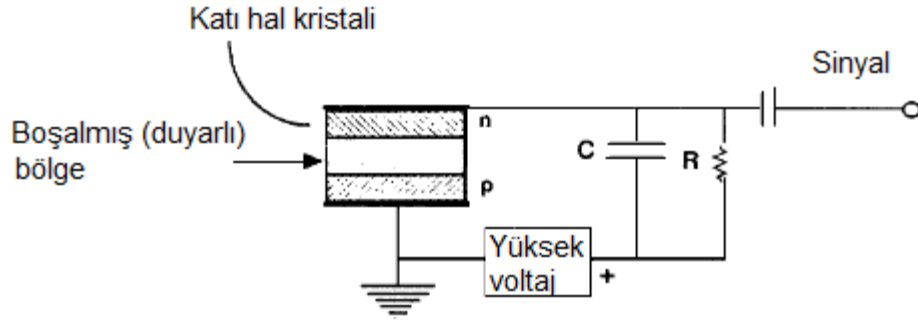
Sintilasyon dedektörlerinde (Şekil 6.6) sintilator adı verilen bölümde radyoaktif parçacıkların veya fotonların dedektörün malzemesiyle etkileşimi sonucu uyarılan elektron, tekrar eski haline dönerken ışık parıltması (sintilasyon) meydana gelir. Fotoçoğaltıcı adı verilen ikinci kısımda, ışık sinyalleri dinotlarda çoğaltılarak elektrik sinyallerine dönüştürülür. Parçacık veya foton fosforlu malzemeye çarptığında ortaya çıkan ışık miktarı genellikle depolanan enerji ile doğru orantılıdır; bu nedenle bu dedektörler kullanılarak parçacık enerjisi belirlenebilir. Sintilasyon dedektörleri kullanılan sintilator malzemesine göre inorganik ve organik sintilasyon dedektörü olarak isimlendirilirler (Varier, 2009; Friedlander ve diğ., 1981).



Şekil 6.6 : Sintilasyon dedektörlerinde bulunan düzeneklerin şematik görünümü, Smith ve Lucas (1991) den uyarlanmıştır.

Yarı iletken dedektörler

Yarı iletken dedektörler (Şekil 6.7) katı hal iyonizasyon odaları olarak da düşünülebilir. Bu dedektörlerde de sintilasyon dedektörlerinde olduğu gibi, gelen radyasyon kristal ile etkileşerek enerjisini kaybeder. Bu etkileşimler sonucu kristal atomlarından çıkan yüksek enerjili elektronlar, kristaldeki atomlarla etkileşerek elektron-boşluk çiftleri meydana getirirler ve çok kısa bir sürede olay kararlı hale gelir. Biriken bu yük, dışarıdan uygulanan bir elektrik alanı ile kristal boyunca sürüklenir ve bir voltaj sinyali elde edilir. Kristal içinde meydana gelen ve temas yüzeylerinde toplanan yük miktarı, radyasyon cinsinden bağımsız olarak yalnızca soğurulan enerji ile orantılıdır; bu nedenle bu tür dedektörlerle enerji ayırımı yapılabilir (Lutz, 2007; Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010).

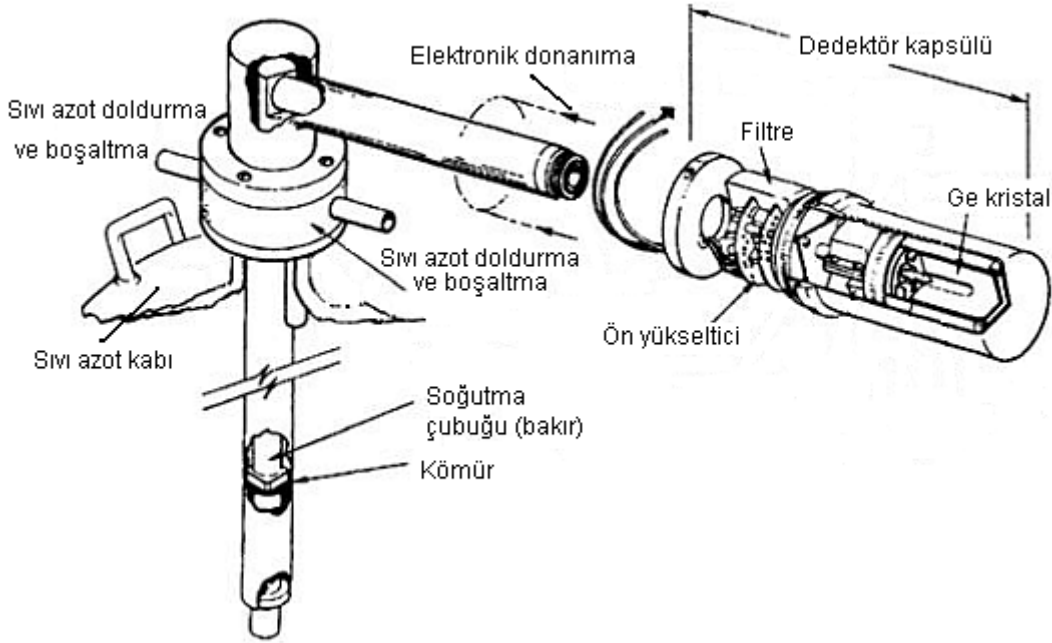


Şekil 6.7 : Yarı iletken dedektörlerde bulunan düzeneklerin şematik görünümü, Smith ve Lucas, (1991) den uyarlanmıştır.

Yarı iletken dedektörlerin çalışma sistemi radyasyonla yarı iletken madde içinde oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin algılanmasına dayanır. Gaz dolgulu dedektörler ile karşılaştırıldıklarında, yarı iletkenlerin avantajı bağımsız yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gereken enerjinin, yaklaşık on kat daha az olmasıdır. Bir diğer önemli fark da, yarı iletkenin yoğunluğunun gazın yoğunluğundan 1000 kat daha fazla olmasıdır.

Yarı iletken dedektör yapımında kullanılan malzemenin oldukça saf olması gerektiğinden ve sadece küçük dedektörler yapılabildiğinden, yarı iletken dedektörler pahalıdır. Yaygın olarak en çok kullanılan yarı iletken dedektör malzemesi germanyum ve silisyumdur. Son teknolojik gelişmelerle, kadmiyum tellür ve kadmiyum-çinko tellür ile yapılan ve parçacık dedektörü olarak kullanılabilen dedektörler de geliştirilmektedir (Tavernier, 2010). Yarı iletkenler normalde elektriği iletmeyen materyallerdir, çünkü bunların kristalleri, akımı iletmek için yeterince serbest yüklü taneciklere sahip değildirler. Fakat kristaldeki atomlar iyonlaştığı zaman iletkenlik kazanırlar (Valkovic, 2000; Smith ve Lucas, 1991).

Germanyum, elektron boşluk çiftinin özgürce hareket edebileceği en ideal elektronik özelliklere sahiptir ve en yaygın olarak kullanılan yarı iletken malzemedir. İyonize olmuş yükler öngerilim voltajı tarafından yarı iletken içinde üretilen yüksek elektrik alanında doğrudan elektrotlara hareket ettiğinden, dedektör bir katı hal orantılı sayıcı gibi çalışır. Toplanan bu yükler bir önyükseltici tarafından voltaj sinyaline dönüştürülür. Yüklerin germanyum içinde bulunan safsızlıklar etrafında toplanmasını engellemek için ilk zamanlar yaygın olarak lityum katkılı germanyum dedektörler kullanılmıştır. Son yıllarda üreticiler katkı maddesi olarak lityumun kullanımını ortadan kaldırmak ve dedektörün çalışmasını basitleştirmek için yüksek saflıkta germanyum kristali üretmişlerdir (Tavernier, 2010). Şekil 6.8'de bir germanyum dedektör düzeneği kesiti görülmektedir.



Şekil 6.8 : Germanyum dedektör düzeneği kesiti, Friedlander ve diğ. (1981) den uyarlanmıştır.

6.1.3 Gama spektrometri sistemi

Gama radyasyonu radyoaktif bozunum sırasında kararsız çekirdek tarafından yayınlanan elektromanyetik radyasyondur; belirlenmesi için bir madde ile etkileşmesi ve bu etkileşimin kaydedilmesi gereklidir. Gama ışını fotonlarının elektromanyetik olması, onların tüm maddelerin atomlarındaki yüklü elektronlarla güçlü bir şekilde etkileşimini sağlamaktadır. Bu ışınların belirlenmesindeki temel mekanizma, gama ışınlarının enerjisinin tümünün veya bir kısmının elektronlara verildiği iyonizasyondur; iyonize olan elektronlar diğer atomlarla çarpışırlar ve çok fazla

elektron açığa çıkarılır. Gama ışınlarının kaydedilmesi veya enerjisinin ölçülmesi, açığa çıkan bu elektronların doğrudan veya dolaylı olarak toplanmasıyla mümkün olur. Gama ışınının enerjisiyle orantılı olarak üretilen elektrik sinyalleri, orantılı sayıcılar, yarı iletken dedektörler veya sintilasyon dedektörleri gibi dedektörlerde depolanarak çeşitli elektronik düzeneklerle ölçülürler. Gama spektrometri sistemi donanımları genel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşur;

- Yarı iletken dedektörler,
- Kurşun veya radyasyon geçirmeyen benzer materyalleri içeren zırh,
- Yüksek voltaj kaynağı, yükseltici, analog dijital dönüştürücü ve benzeri uygun elektronik donanım,
- Çok kanallı analizör,
- Ölçüm spektrumlarının ve işlem verilerinin görüntülenebileceği bilgisayar.

Gama ışını spektroskopisi uygulamalarında, fotonların dedektör malzemesinde gerçekleştirdiği iyonizasyon nedeni ile oluşan elektrik akımı voltaj sinyallerine dönüştürülür; sinyal büyüklükleri fotonlar tarafından dedektör malzemesine aktarılan enerji ile orantılıdır (Smith ve Lucas, 1991). Ancak bu sinyaller milivolt (mV) mertebesinde çok zayıf olduğundan kaydedilmeden önce binlerce kez daha yükseltilmelidir; bu doğrultuda ilk olarak önyükselticide ve daha sonra da yükselticide yükseltilirler. Önyükselticinin kullanılmasının birincil amacı algılayıcıyla sayım sistemi arasındaki bağlantıyı sağlamaktır; aynı zamanda sinyali değiştirilebilecek gürültüleri minimize edebilmek için de gereklidir. Algılayıcıdan çıkan sinyalin elektronik gürültü içinde kaybolmaması için önyükselticiler algılayıcıya mümkün olduğunca yakın yerleştirilirler; sinyali şekillendirir ve yükselticiye gitmesi için güçlendirirler. Yükseltici önyükselticiden çıkan darbenin yüksekliğini 10 Volta kadar yükseltir. Yükselticilerin darbe aralığı 0-10 Volt arasındadır; bu istenilen değere ayarlanır ve bu ayarlamalar kazanç olarak isimlendirilir. Yükselticinin ikinci kullanım amacı darbelerin algılanmasındaki, sinyalin gürültüye oranını iyileştirmektir. Ölçüm sisteminde bulunan elektronik düzenekler, üretilen tüm sinyalleri sıralayıp sayıma dönüştürdükten sonra, bu sayıları görüntüleyen bazı yöntemleri içerir. Bu görevi gerçekleştirmek için temel araç çok kanallı analizördür. Çok kanallı analizörün ana işlevi, dedektörden elde edilen darbeleri, yüksekliklerine göre, her darbe için bir sayım olmak üzere, kanal olarak isimlendirilen hafızaya kaydedip, daha sonra bu kayıtlarla gama spektrumunu değerlendirmektir. Her çok kanallı analizör bir analog dijital dönüştürücü ve darbe-üretim sisteminden oluşur. Analog dijital dönüştürücü

darbeleri, gelen darbenin yüksekliğiyle bağıntılı bir sayıya çevirir (Hacıyakupoğlu, 2010).

6.1.4 Gama spektrometresinin kalibrasyonu

Modern dijital gama ışını spektrumları özünde küçük ardışık darbe yüksekliği aralıklarında ölçülmüş darbe sayılarının listesini içerir. Dedektör kalibrasyonu, gama ışını spektrumunun kanal numarası, enerji ve darbe sayısından ziyade, radyonüklit miktarı açısından yorumlanmasını sağlar. Bu nedenle, enerji kalibrasyonu kanal-enerji arasındaki ilişkiyi ve verim kalibrasyonu da ilgili kanaldaki darbe sayısı ile radyonüklitin bozunum hızı arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılır.

Spektrometrenin kalibrasyonu için kalibrasyonda kullanılacak radyonüklitlerin gama ışını enerjileri, yayınlanma olasılıkları ve yarı ömürleri ile ilgili bilgiler gereklidir. Bu bilgilerle birlikte kalibrasyonda kullanılacak kaynaklar da kullanım amacına uygun olmalıdır. Enerji kalibrasyonunda yayınlanan gama ışını enerjileri tatmin edici derecede doğru olarak bilinmesi yeterlidir, kaynağın aktivitesinin bilinmesine gerek yoktur. Verim kalibrasyonunda ise radyonüklitin yayınlanan gama ışını enerjileri ve kaynağın aktivitesinin bilinmesi gereklidir. Bu nedenle mümkün oldukça radyoaktif içeriği sertifika edilmiş referans kaynaklar kullanılmalıdır. Ayrıca, kalibrasyon kaynaklarının karşılaştırılacak örneklerle benzer şekil ve yoğunlukta olması, geometri ve matris etkisinden gelecek hataları elimine eder (Gilmore ve Hemingway, 1995).

6.1.4.1 Enerji kalibrasyonu

Enerji kalibrasyonunun amacı, spektrumdaki pik pozisyonu ile bu pozisyona karşılık gelen gama ışını enerjisi arasında bir ilişki oluşturmaktır. Enerji kalibrasyonu kaynağın yayınladığı gama ışınlarının tam olarak bilinen enerjileri ölçülerek ve ölçülen pik pozisyonu ile karşılaştırılarak yapılır. Kaynağın bir veya daha fazla radyonüklit içermesi önemli değildir. Kalibrasyonda kullanılan radyonüklitlerin enerjileri, spektrometrede kullanılacak enerji aralığını kapsamalıdır. Enerji-kanal bağıntısını belirlemek amacıyla kalibrasyonda kullanılacak piklerin istatistiksel hassasiyetinin sağlanacağı süre boyunca kaynaklarla ölçüm yapılır; elde edilen spektrumda daha önceden belirlenen incelenecek pikler aranır, incelenecek piklerin yer aldığı kanal ve pik enerjilerinden yararlanarak enerji kanal bağıntısı için veriler elde edilir (Gilmore ve Hemingway, 1995).

$$E = a_1 + a_2 \cdot C + a_3 \cdot C^2 \quad (6.6)$$

Denklemdaki C kanal numarasıdır ve a_1 , a_2 , a_3 sabitleri enerjisi bilinen radyoaktif kaynakların spektrumlarının ölçülmesi ile belirlenir. Birçok kaynaktan gelen sayımlar kaydedilir, böylece geniş bir enerji aralığında gelen radyasyonunun enerjisi ayırt edilebilir. Gelen pikin enerjisi ve o pikin algılandığı kanal numaraları kullanılarak, en küçük kareler yöntemi ile spektrumun enerji kalibrasyon denklemi belirlenir (Hacıyakupoğlu, 2007). Bu işlemler, genellikle, standart spektrumu foton enerji skalasından çok kanallı analizörün kanal skalasına otomatik olarak dönüştüren ve gelecekteki analizler için yararlı bilgileri kaydeden uygun bir yazılım ile yürütülmektedir (ISO 18589-3, 2007; Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010).

6.1.4.2 Verim kalibrasyonu

Verim, göreceli ve mutlak verim olarak farklı şekillerde tanımlanabilir; dedektör ile kaynak arasındaki geometrik yerleşime, dedektörün boyutuna, dedektöre giren radyasyonun enerjisine ve dedektör malzemesinin yoğunluğuna bağlıdır. Gama spektroskopisinde göreceli verim ^{60}Co gama ışınının 1332.5 keV enerjili pikinin yarı iletken dedektörde algılanma veriminin, standart sodyum iyodür sintilasyon dedektöründeki algılanma verimine oranı olarak tanımlanır. Mutlak verim ise, spektrumdaki incelenen enerjideki pikin alanı ile kaynak tarafından o enerjide yayınlanan gamma ışını sayısını ilişkilendirir.

Dedektör verimi hesaplamalarında, amaca göre transport teorisi ve Monte Carlo tekniği veya farklı enerji piklerine sahip radyonüklitleri içeren kaynaklar kullanılabilir. Bu çalışmada mutlak verim kullanıldığından bundan sonraki kısımlarda bahsedilen verim mutlak verimdir. Verim kalibrasyonu, dedektör algılama veriminin radyasyon enerjisinin bir fonksiyonu olacak şekilde oluşturulmasını sağlar. Örnek ölçümleri ile verim kalibrasyonunda kullanılan ölçüm koşulları aynı olmalıdır. Özellikle, elektronik donanım ayarları, ölçüm geometrisi, kaynağın dedektör ve örnek ile olan geometrisi ve örnek ve standardın özdeş matrise sahip olmaları gerekir. Böylece kalibrasyon kaynağı, örnekle aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olacaktır (Hacıyakupoğlu, 2010). Bu koşullarda spektrumun herhangi bir yerindeki E enerjisi için verim (ε_E) aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\varepsilon = \frac{(P_E/t_s)}{A \cdot I} \quad (6.7)$$

P_E : E enerjili, pikin net alanı (bozunum/s),

t_s : Kalibrasyon spektrumu ölçüm süresi (s),

A: Kalibrasyon kaynağındaki radyonüklitin kalibrasyon anındaki aktivitesi (bozunum/s),

I: Radyonüklitin, E enerjisinde gama radyasyonu yayınlanma olasılığı (%).

İncelenen örneğin kimyasal bileşimi, hacim yoğunluğu gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri, verim kalibrasyonunda kullanılan kaynaktan farklı olduğunda, gama radyasyonunun öz soğurulmasından gelen etki, ilgili düzeltme faktörünün belirlenmesiyle elimine edilir (ISO 18589-3, 2007).

6.1.5 Algılanabilir en düşük aktivite

Algılanabilir en düşük aktivite (MDA) sistem tarafından ölçülebilen en düşük aktivite miktarıdır. MDA değeri geometri, doğal ortam radyasyonu (DOR), dedektörün çözünürlüğü ve ölçülen nüklitin özellikleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

MDA değeri, incelenen izotopun spektrumda ilgili enerjideki pikinin DOR değerine göre hesaplanmaktadır. Duyarlılık testini veya pik şekli testini geçemeyen pikler için, pik altındaki alan değeri, aktivite hesabında kullanılmaz; yalnızca MDA hesaplamalarında DOR değerine eklenir. MDA değeri Curie yöntemi, ORTEC yöntemi, DIN 25 482 gibi farklı yöntemler kullanılarak hesaplanabilir. ORTEC yönteminde P spektrumda pik altındaki alan, SENS kullanıcının belirlediği duyarlılık yüzdesi, DOR doğal ortam radyasyonu ve t ölçüm süresi olmak üzere

$$P = \frac{100}{\text{SENS}} \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot \text{DOR} + \frac{2500}{\text{SENS}^2}} + \frac{50}{\text{SENS}}}{t} \quad (6.8)$$

denklemden yararlanılarak pik alanı hesaplanabilir (ORTEC, 2003). Eğer DOR değeri 0 ise, hesaplamalarda 1 olarak alınır ve DOR değeri raporda 0 olarak belirtilir. MDA değeri denklem (6.8)'de verilen pik altındaki alanın (P), dedektör verimine (ϵ) ve nüklitin yayınlanma olasılığına (I) bölünmesi ile elde edilir (Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010; ORTEC, 2003; Uyttenhove, 2003).

$$\text{MDA} = \frac{P}{\epsilon \cdot I} \quad (6.9)$$

6.1.6 Algılama limiti

Analitik çalışmalarda, malzemelerin içerdiği elementlerin miktarının belirlenmesi deneysel koşullara göre değiştiğinden, deney koşullarında belirlenebilecek en düşük miktarın bilinmesi ve kullanılan istatistik yöntemler önemlidir. Radyoaktivite ölçümlerinde malzemedeki element miktarı (x) arttıkça, aktivite (y) arttığından,

miktar ve aktivite arasında doğrusal bir ilişki vardır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan örnekler ile

$$y = a + b \cdot x \quad (6.10)$$

kalibrasyon doğrusu denkleminin elde edilmesinde, deneysel hataların minimize edilmesine dayanan en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır (Miller ve Miller, 2005). Bu denklemle verilen doğrunun y eksenini kestiği nokta a ve doğrunun eğimi b ile gösterilmiştir. Eğim

$$b = \frac{\sum_i (x_i - x_{ort})(y_i - y_{ort})}{\sum_i (x_i - x_{ort})^2} \quad (6.11)$$

denklemleriyle ve a değeri

$$a = y - b \cdot x \quad (6.12)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanır. Bu denklemlerde x_i ve y_i farklı konsantrasyonları ve aktiviteleri ve x_{ort} ve y_{ort} ortalama değerleri ifade etmektedir.

Radyoaktivite ölçümlerinde algılama limiti, ölçüm aletinin ortam aktivitesinden veya radyoaktif madde içermeyen örneğin aktivite ölçümünden oldukça farklı bir sayım verdiği en düşük konsantrasyon miktarıdır. Halen araştırmacılar arasında tam anlamıyla algılama limiti konusunda tam bir fikir birliği olmamasına rağmen, giderek artan bir eğilim olarak algılama limitinin, referans (blank) örneğin ($x=0$ için) ölçüm değerine standart sapmasının üç katının eklenmesiyle elde edildiği yönündedir (Miller ve Miller, 2005; Weiss, 2002).

$$\text{Algılama limiti} = y_B + 3s_B \quad (6.13)$$

Standart sapma regresyon denklemleri kullanılarak hesaplanan y değeri ($y_{i,hes}$) ile, ölçüm sonucu bulunan y değeri (y_i) arasındaki farkların göz önüne alındığı, aşağıdaki denklemlerden hesaplanır:

$$s_B = s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{i,hes})^2}{n-2}} \quad (6.14)$$

6.2 Nötron Aktivasyon Analizi

Aktivasyon analizi, aynı zamanda örnek içinde bulunan kimyasal elementlerin nükleer aktivasyon yöntemi ile radyoaktif hale getirilmesi prensibine dayanan bir kimyasal analiz yöntemidir. Bu yöntemde elementler nötronlarla, protonlarla veya yüklü parçacıklarla çarpıştırılarak radyoaktif hale getirildikten sonra uygun bir dedektör sistemi ile sayılırlar. Bombardımanında nötronlar kullanıldığında yöntem nötron aktivasyon analizi (NAA) olarak adlandırılmaktadır (Hacıyakupoğlu, 2010; Alfassi, 1990). Nötron bombardımanında farklı kaynaklar kullanılabilir. Nötron akısı olarak adlandırılan ve birim alandan birim zamanda geçen nötron sayısının çok fazla olduğu reaktörler, bilinen en yaygın nötron kaynaklarıdır. Bunun yanı sıra hızlandırıcılar ve nötron jeneratörleri de kaynak olarak kullanılmaktadır (Yunus, 2010).

Nötronlar atomun çekirdeği ile çarpıştığında kinetik enerjisinin bir kısmını çekirdeğe ileterek saçılır veya tüm enerjisini çekirdeğe ileterek çekirdek içinde yutulur. Nötronun enerjisinin bir kısmını veya tamamını alarak uyarılan çekirdek kendisine aktarılan enerji miktarına göre fotonlar veya yüklü parçacıklar yayımlayarak kararlı hale geri dönerler (Erdtmann ve Petri, 1986).

Analizi yapılacak malzemeye belirli bir süre düzgün ve kararlı bir nötron akısı uygulandığında, malzemenin içerdiği elementlerin kararlı izotoplarının bazıları bir nötron yutarak yeni ve genellikle uyarılmış bir izotopa dönüşürler. Bu durumdaki çekirdekler 10^{-12} saniye civarında çeşitli enerjilerde karakteristik gama fotonları salarak kararlı duruma geçerler ki, bu gama ışınları ölçülmez. Ya da kararlı izotop oluşabilir, bu durumda da gama radyasyonu ve ölçme söz konusu değildir. Ya da oluşan izotop, algılanabilir bir yarı ömürle β bozunumu yaparak yeni bir elemente dönüşürken γ -ışını verir. Bu ışınlar karakteristik enerji değerine sahip olup, o izotopun kimliğini belirler. Bu γ -ışınlarının enerjileri saptanarak, onları doğuran elementlerin varlığı nitelik olarak, ya da şiddetleri ölçülerek, nicelikleri belirlenebilir (Hacıyakupoğlu, 2010).

Bu yöntemin uygulanmasında nüklitin tesir kesiti, nötron akısı, nötron kaynağı, radyonüklit oluşumu ve bozunumu, sayım teknikleri, kimyasal ayırma gereksinimi, sistematik hatalar ve örnekleme gibi konular detaylı olarak değerlendirilmelidir. Nötron aktivasyon analizinin uygulanabilmesi için ilgilenilen elementin nükleer reaksiyonlar gerçekleştiğinde yeterli miktarda radyoaktif izotop verebilmesi gereklidir. Bu nedenle nükleer reaksiyonun gerçekleşme olasılığı (tesir kesiti), hedef nüklitin izotopik bolluğu ve oluşan radyoizotopun yarı ömrünün yayımlanan

radioaktivitenin ölçümüne yetecek kadar uzun olması gerekmektedir. Özellikle matriste veya diğer safsızlıklarda meydana gelebilecek radyasyon nedeniyle oluşabilecek girişimlerin anlaşılabilmesi ve giderilebilmesi için meydana gelen radyasyonun tipi ve enerjisi de bilinmelidir (De Soete ve diğ., 1972).

Nötron aktivasyon analizinde meydana gelebilecek önemli sistematik hatalar izotopik bolluk anomalileri, örnek ve standardın farklı nötron akılarında ışınlanması, ışınma sonucu meydana gelebilecek farklı nüklitlerdeki nükleer reaksiyon girişimleri, farklı sayım verimi, ölü zaman düzeltmesidir. Bu yöntemin bazı avantajları hassas, hızlı, ekonomik, kolay ve güvenilir bir yöntem olmasıdır. Ayrıca genellikle, ışınlanan malzemede herhangi bir tahribat meydana gelmez ve malzemede kimyasal değişim olmaz. Bir diğer özelliği de pek çok elementin nötronlarla nükleer reaksiyona girmesinden dolayı aynı örnekte aynı anda birden fazla elementin nitel ve nicel analizi yapılabilir (Verma, 2010).

Başlangıçta yarı iletkenler gibi yüksek saflıktaki malzemelerde, eser miktarda safsızlıkların tayininde kullanılan NAA, günümüzde biyolojik bilimler (kan, doku, saç vb.), jeokimya, kriminoloji, arkeoloji, çevre ile ilgili araştırmalar, endüstriyel uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Hacıyakupoğlu, 2010).

6.2.1 Nötron aktivasyon analizi yöntemleri

Nükleer araştırma reaktörlerinde nötron aktivasyonu; reaktör kalbinin merkezi kanalında ya da deneyler için boş bırakılmış çeşitli yakıt çubuğu boşluklarında, yatay ve dikey ışınlama düzeneklerinde gerçekleştirilebilir. Reaktör nötron aktivasyon analizinde bu değerlendirme için kullanılan temel yöntemler mutlak yöntem ve karşılaştırma yöntemidir.

6.2.1.1 Mutlak yöntem

Aktivasyon analizi uygulanması amacıyla bir nükleer reaktörde yapılan ışınlama sonucunda elde edilen aktivite, aşağıdaki denklem ile hesaplanır:

$$A = \sigma \cdot \Phi \cdot N \quad (6.15)$$

Bu denklemde, σ atomun nötron tesir kesiti, Φ nötron akısı, N atom içerisindeki hedef nüklit sayısıdır. Φ_{th} termal ve Φ_{epi} epitermal nötron akılarında t_i ışınlama süresince ışınlanan m miktardaki elementin ışınlama sonundaki bozunum hızı A_0 ise,

$$A = N_A \cdot \frac{m \cdot a}{M_A} (\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I_{epi} \cdot \Phi_{epi}) \cdot \left[1 - e^{-\lambda \cdot t_i} \right] \quad (6.16)$$

denklemlerle hesaplanır. Bu denklemlerde N_A Avagadro sayısı, m elementin kütlesi, a ölçülen radyonüklite dönüşen izotopun bolluğu, M_A radyoaktivitesi ölçülecek elementin atomik kütlesi, σ_{th} izotopun termal nötron tesir kesiti, I_{epi} izotopun rezonans integrali, λ radyonüklitin bozunum sabiti, t_i ışınlama süresidir.

Işınlanmış örneğin gama ışını spektrometresindeki ışınlama bittiği andaki aktivitesi ise, gama ışını yayılım olasılığı I , dedektörün pik algılama verimi ε olmak üzere, t_d bekleme süresinden sonra, t_m ölçüm süresince, pikte toplanan net sayım P kullanılarak,

$$A_0 = \frac{P \cdot \lambda \cdot e^{\lambda \cdot t_d}}{I \cdot \varepsilon \cdot \left[1 - e^{-\lambda \cdot t_m} \right]} \quad (6.17)$$

denklemlerle hesaplanır.

Aktivasyon sonunda oluşan aktivite ve spektrometri sisteminde gözlenen aktiviteyi içeren denklemler birbirine eşitlenerek, bilinmeyen element miktarı m

$$m = \frac{P \cdot M \cdot \left(\frac{\lambda \cdot e^{\lambda \cdot t_d}}{1 - e^{-\lambda \cdot t_m}} \right)}{N_A \cdot a \cdot I \cdot \varepsilon \cdot (\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I_{epi} \cdot \Phi_{epi}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i})} \quad (6.18)$$

denklemlerle hesaplanır (Alfassi, 1990).

6.2.1.2 Karşılaştırma yöntemi

Aktivasyon analiziyle element miktarının belirlenmesinde, mutlak yöntemde kullanılan nükleer verilerdeki belirsizlikler nedeniyle, bazı durumlarda daha uygun sonuçlar veren karşılaştırma yöntemi tercih edilir. Yöntem, eğer doğru standart kullanılırsa, en doğru yöntemdir. Karşılaştırma yöntemi akı oranı ölçümü ve tesir kesiti değerlerini gerektirmez. Verim kalibrasyonu da gerekli değildir. Uygun standart kullanarak, nötron öz zırlama ve gama ışını öz absorpsiyonu etkileri de elimine edilmiş olur.

Yöntemde örnekteki i elementinin miktarını belirlemek için, i elementi içeriği doğru olarak bilinen bir standart kullanılır. Standart ve örnek aynı anda ışınlanıp, gama

spektrometrisinde aktiviteleri aynı koşullarda ölçülür. Örnek ve standart için genel aktivite denklemi yazılıp (denklem (6.18)) birbirine bölünürse, aynı olan parametreler düşerler (De Soete ve diğ., 1972).

$$m_{i, \text{örnek}} = m_{i, \text{std}} \cdot \frac{A_{0, \text{örnek}}}{A_{0, \text{std}}} \cdot f_{\text{abs}, n} \cdot f_{\text{abs}, \gamma} \quad (6.19)$$

Bu denklemlerde $m_{i, \text{örnek}}$ ve $m_{i, \text{std}}$ örnek ve standarttaki i elementinin miktarı, $f_{\text{abs}, n}$ ve $f_{\text{abs}, \gamma}$ örnek ve standart için farklı nötron öz zırlaması ve farklı γ -ışını öz yutulması durumlarında gereken düzeltme faktörleridir. A_0 değerleri genellikle ışınlama sonundaki an için ya da bir referans nokta için bulunan bozunum hızlarıdır. $P_{\text{örnek}}$ ve P_{std} i elementinin kaydedilen pik alanı değerleri, $t_{m, \text{örnek}}$, $t_{m, \text{std}}$, $t_{d, \text{örnek}}$ ve $t_{d, \text{std}}$ örnek ve standardın ölçüm ve bozunum süreleri olmak üzere,

$$\frac{A_{0, \text{örnek}}}{A_{0, \text{std}}} = \frac{\frac{P_{\text{örnek}} \cdot \lambda \cdot e^{(\lambda \cdot t_{d, \text{örnek}})}}{I \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{(-\lambda \cdot t_{m, \text{örnek}})})}}{\frac{P_{\text{std}} \cdot \lambda \cdot e^{(\lambda \cdot t_{d, \text{std}})}}{I \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{(-\lambda \cdot t_{m, \text{std}})})}} \quad (6.20)$$

denklemi yazılır. Karşılaştırma yöntemi birçok elementin aynı anda belirlendiği analizlerde, daha çok kullanılan yöntemdir.

6.2.2 Nötron akısının belirlenmesi

Nötron akısı, nötron yoğunluğu ile nötron hızının çarpımı olarak tanımlanır. Nötron yoğunluğu, 1 cm³ hacimden geçen nötron sayısıdır (n); nötron akısı ise 1 cm²'lik alandan 1 saniyede geçen nötron sayısıdır, birimi n.cm⁻² s⁻¹ dir. Nötronların nükleer reaktör içindeki hareketleri, gaz fazındaki moleküllerin hareketine benzer; parçacıklar yüksek hızda ve her yönde hareket ederler. Fakat nötronlar reaktör kalbinde üretildiklerinden ve buradan ortama yayıldıklarından dolayı, nötronların izotropik olarak yayılmayan bileşeni, izotropik akıyı etkiler; bu nedenle akıdaki bu değişim aktivasyon analizinde dikkate alınmalıdır. Termal ve epitermal nötronlar olarak tanımlanan düşük enerjili nötronlar, genellikle (n,γ) reaksiyonu gerçekleştirirler; çok az durumda (n,p) reaksiyonu meydana gelir. Reaktör içerisindeki nötron spektrumları, reaksiyon hızının hesaplandığı

$$A = -\frac{dN}{dt} = \sigma_{\text{th}} \cdot \Phi_{\text{th}} \cdot N + I_{\text{epi}} \cdot \Phi_{\text{epi}} \cdot N \quad (6.21)$$

denkleminde görüldüğü gibi, ışınlama konumundaki, termal ve epitermal akı oranlarına (Φ_{th}/Φ_{epi}) bağlıdır (Erdtmann ve Petri, 1986).

Termal ve epitermal nötron akılarının bilinmesi mutlak yöntemle aktivasyon analizinde gerekli olur. Termal ve epitermal akılar kadmiyum kesmesi olarak tanımlanan 0,55 eV enerji sınırı ile kolaylıkla birbirinden ayırt edilirler; kadmiyum, enerjileri 0.55 eV'dan düşük olan nötronları kuvvetli bir şekilde yutar. Bu sınır enerji değeri dikkate alınarak termal ve epitermal nötronlarla ilgili bilgi edinilir. Termal nötronlar 1 mm kalınlığındaki kadmiyum tabakasından geçemeyen nötronlardır ve epitermal nötronlar da bu kadmiyum tabakasından geçen ve enerjileri 0.55 eV'dan yüksek olan nötronlardır. $^{113}\text{Cd}(n,\gamma)^{114}\text{Cd}$ reaksiyonunda yer alan ^{113}Cd , 0.4-0,5 eV'tan küçük enerjili nötronlar için çok yüksek yutma tesir kesitine (20.000 barn) sahiptir, oluşan ^{114}Cd radyoaktif değildir; etkin kadmiyum kesmesi (cut-off) deney şartlarına bağlıdır. Etkin kadmiyum kesme enerjisi kullanılan kadmiyum folyo kalınlığına ve geometrisine bağlıdır. Eğer örnek nötron ışınlaması sırasında 0.7-1 mm kalınlığındaki kadmiyum folyo ile kaplanırsa termal nötronlar yutulacağından (n, γ) reaksiyonları sadece kadmiyumu geçen epitermal nötronlarla gerçekleşebilir. Yapılan ışınlama pozisyonu için nüklitin ölçülen aktivitelerinin oranı kadmiyum oranı (CR) olarak adlandırılır ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$CR = \frac{\text{Kadmiyum folyosuz aktivite}}{\text{Kadmiyum folyolu aktivite}} \quad (6.22)$$

Kadmiyum oranı hesaplandıktan sonra genel aktivite denklemi (6.15) kullanılarak, epitermal akıda ışınlanmış örneğin net pik alanı P_{epi} olmak üzere, kadmiyum içine yerleştirilen örneğin aktivitesinden epitermal akı

$$\Phi_{epi} = \frac{\left(P_{epi} / t_m \right) \cdot M_A \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}}{m \cdot I_{epi} \cdot N_A \cdot a \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot I \cdot \varepsilon} \quad (6.23)$$

denklemlerle hesaplanır.

Kadmiyum oranı termal ve epitermal akılarla ve termal ve epitermal tesir kesitleri ile de orantılı olduğundan, aşağıda verilen denklem kullanılarak termal akı hesaplanabilir.

$$CR = \frac{\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I_{epi} \cdot \Phi_{epi}}{I_{epi} \cdot \Phi_{epi}} \quad (6.24)$$

Denklem düzenlenerek termal akı

$$\Phi_{th} = \frac{\Phi_{epi} \cdot (CR - 1) \cdot I_{epi}}{\sigma_{th}} \quad (6.25)$$

denklemleriyle hesaplanır.

6.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, Foley (2002) tarafından katı ile etkileşen sıvı fazdaki moleküllerin katı yüzeye hareket etmesi ve onunla etkileşime girmesi süreci olarak, İnglezakis ve Pouloupoulos (2006) tarafından gözenekli katı maddelerin dış ve/veya iç yüzeylerindeki karışımlarda bulunan gazlı veya sıvı bileşenleri alması olarak, Masuda ve diğ. (2006) tarafından gaz-katı, gaz-sıvı, sıvı-katı veya sıvı-sıvı ara yüzey tabakasında bir bileşenin konsantrasyonun ortam fazındaki konsantrasyonundan daha yüksek veya daha düşük olması durumu olarak, Dabrowski (1998) tarafından ise iki faz arayüzeyinde gerçekleşen madde konsantrasyonundaki değişim olarak, tanımlanmıştır. Bu fazlar sıvı/gaz, katı/gaz, sıvı/sıvı ve katı/sıvı olabilir; hatta bazen katı/katı arayüzeyinde de adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda gerçekleşen adsorpsiyon çalışmaları çoğunlukla katı/sıvı ve katı/gaz fazlarında yapılmaktadır (Dabrowski,1998). Ara yüzeydeki konsantrasyon değişimi pozitif veya negatif olabilir; diğer bir deyişle yüzeyde konsantrasyon artışı veya azalması görülebilir. Yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye adsorplanan madde (adsorbat), bu konsantrasyon artışına sebep olan maddeye de adsorplayan madde (adsorban veya adsorbent) denir. Adsorplanan madde, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar boşluklarında yoğunlaşabileceği gibi, malzemedeki kılcal çatlaklarda ve gözeneklerde de birikebilir. Adsorpsiyonda, yüzeydeki konsantrasyon değişimi iki fazdaki moleküller arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır; bu kuvvetlerdeki değişim adsorpsiyonun özelliklerini etkilemektedir. Adsorpsiyon ve soğurulma kavramları adsorpsiyon ile karışabilmektedir. Adsorpsiyon süngerin suyu içine çekmesi gibi, gaz veya sıvının katı içine nüfuz ederek, katı içerisindeki gözeneklere dolduğu durumlar olarak tanımlanır (Weber, 1985). Soğurulma ise adsorpsiyon, absorpsiyon, yüzeyde çökeltme ve yüzeyde film tabakası oluşumu kavramlarını içermektedir (Lu ve diğ., 2005).

Literatürde adsorpsiyonun, bağ oluşumuna göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki ana grupta, kimyasal adsorpsiyonun da kovalent ve iyonik adsorpsiyon

olarak iki alt grupta incelendiği (Masuda ve diğ., 2006; Yong ve Mulligan, 2004) veya adsorpsiyonun, fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olarak üç ana gruba ayrılıp incelendiği çalışmalar mevcuttur (Weber, 1985). Inglezakis ve Pouloupoulos (2006) tarafından yapılan çalışmada ise, adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki ana gruba ayrılmıştır; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle oluşan iyon değişiminin adsorpsiyon türü olmamasından dolayı bir tür soğurulma olduğundan bahsedilmektedir. Buradaki soğurulmada soğurucu madde, soğurulan maddeden artı veya eksi yüklü iyonları alıp, kendi içindeki aynı değerlikli farklı iyonları verip, kendi yüzeyinde tutunan madde miktarını arttırmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arasındaki çekim, Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır, adsorplanan madde konsantrasyonundaki değişimin nedeni pozitif ve negatif yükler arasındaki etkileşimdir; bu nedenle adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlı olarak çok tabakalı bir adsorpsiyon gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı oluşur, geri dönüşümü de kolay olduğundan yüzeyde adsorplanan madde bu yüzeyden çok kolay ayrılır; sıcaklıkla ters orantılıdır.

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan madde ile adsorplayan madde molekülleri arasında, elektron değişimi veya paylaşımı ile kovalent bağ oluşumu gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş oluşur, oluşumu sıcaklıkla doğru orantılıdır ve oluşan bağlar kuvvetli olduğundan kendiliğinden geri dönüşümü yoktur. Bir elektron değişimi veya paylaşımı söz konusu olduğundan tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşebilir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006).

6.3.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü ve yapısı gibi kimyasal özellikler, adsorplayan madde yüzeyinin iyonizasyon derecesi, adsorplayan madde üzerindeki fonksiyonel grupların türü, adsorplayan maddenin yüzey alanı, tane büyüklüğü, gözeneklerinin dağılımı gibi fiziksel özellikler, çözelti pH'ı, sıcaklık ve çözelti içinde adsorplanan maddeye rakip olabilecek diğer bileşiklerin varlığı olarak sıralanabilir (Weber, 1985).

6.3.2 Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi ve dağılım katsayısı

Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile, çözültide kalan konsantrasyonu arasındaki farka bağlı olarak tanımlanan, adsorplayan maddenin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (Su ve diğ., 2011; Baskaralingam ve diğ., 2006; Hameed ve diğ., 2007):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot MK \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (6.26)$$

Burada q_t adsorplayan maddenin t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_0 adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (M), C_t t anında çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu (M), t zaman (saat), m adsorplayan madde miktarı (g), V kullanılan adsorpsiyon çözültisi miktarı (mL), MK adsorplanan maddenin moleküler kütlesi (g/mol) olarak verilmiştir. Adsorplayan maddenin adsorpsiyon verimi (V_A), C_0 başlangıç konsantrasyonu (M), C_f adsorpsiyon sonrası çözültide kalan konsantrasyon (M) olmak üzere

$$V_A = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (6.27)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Radyonüklitlerin soğurulma davranışları genellikle radyonüklitlerin sıvı ve katı fazdaki dağılımını gösteren dağılım katsayısı (K_d) kullanılarak değerlendirilir ve genellikle kesikli adsorpsiyon ve difüzyon deneyi yöntemleriyle elde edilir. Kayaçta gerçekleştirilen difüzyon deneyleri ile elde edilen dağılım katsayıları kayacın bulunduğu koşullara daha yakın olduğundan, kesikli adsorpsiyon yöntemi ile elde edilenlerden daha gerçekçidir. Fakat dağılım katsayılarının çoğu, deneysel kolaylığı nedeniyle kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilmiştir (Tachi ve diğ., 1998).

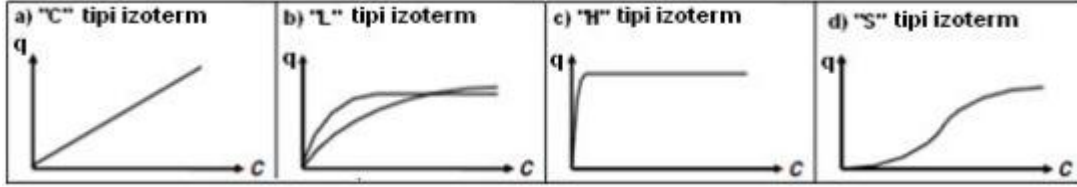
Dağılım katsayısı, katı ve sıvı faz arasında adsorplanması istenen iyonların fizikokimyasal davranışlarının değerlendirilmesinde kullanılan standart parametre olarak kabul edilir (Xu ve diğ., 2008; Missana ve diğ. 2009). IAEA (2003a) dağılım katsayısını

$$K_d = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{C_f \cdot m} \quad (6.28)$$

denkleminde olduğu gibi, kuru katının birim kütlesinin üzerine soğurulan madde miktarının, katı ile temas eden çözültide kalan madde konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmıştır ve SI sisteminde m^3/kg cinsinden ifade etmiştir; sistemin dengede olduğu varsayılmıştır. Bu denklemde C_0 adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (M), C_f adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu (M), V sıvı fazın hacmi (mL), m kuru katının kütlesi (g) olarak tanımlanmıştır.

6.3.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon biliminde en önemli konulardan biri olan adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı q ile sıvı fazdaki konsantrasyon C veya basınç arasındaki denge ilişkisi olarak tanımlanmaktadır (Dabrowski, 1998). Adsorpsiyon izotermi Şekil 6.9'da görüldüğü gibi C tipi, L tipi, H tipi ve S tipi izoterm olmak üzere 4 ana gruba ayrılmaktadır (Limousin ve diğ., 2007).



Şekil 6.9 : Adsorpsiyon izotermi a) "C" tipi izoterm, b) "L" tipi izoterm, d) "H" tipi izoterm, d) "S" tipi izoterm.

"C" tipi izotermde izoterm eğrisi sıfır başlangıç noktasından geçer ve çözültide kalan bileşik konsantrasyonunun (C), katı üzerine adsorplanan madde miktarına (q) oranı her konsantrasyonda aynıdır. Bu izoterm genellikle düşük konsantrasyon aralığında veya eser element kirlilikleri gibi, çok düşük konsantrasyonlarda kullanılan kolay bir izotermdir (Limousin ve diğ., 2007). Adsorpsiyon için yüzeyde bulunan aktif bölgeler geniş konsantrasyon aralığında adsorplanan madde ile doğrudan orantılıdır. Bu durum genellikle, adsorplayan madde gözenekli yapıya sahip olduğunda gözlenir (Lu ve diğ., 2005).

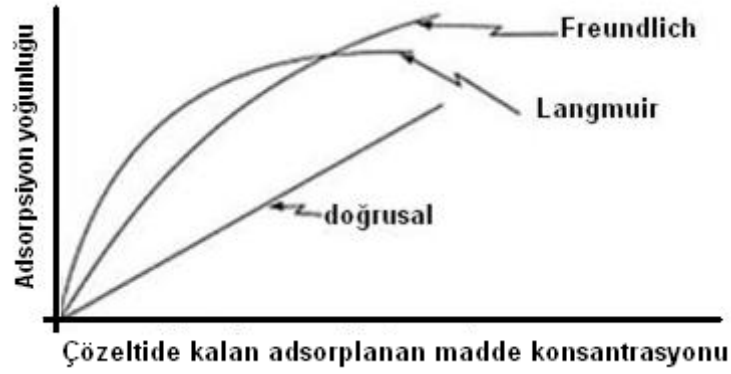
"L" tipi izoterm en yaygın izotermidir. Bu izotermde, çözültide kalan bileşik konsantrasyonunun katı üzerine adsorplanan madde miktarına oranı, çözülti konsantrasyonu arttıkça, azalır ve dışbükey bir eğri oluşur. Katı maddenin adsorpsiyon kapasitesi sınırlıysa izoterm eğrisi asimtotik bir platoya ulaşır, ancak eğer katı madde sınırlı bir adsorpsiyon göstermezse eğri platoya ulaşmadan sonlanabilir. Fakat, pratikte elde edilen izoterm ilk gruba ya da ikinci gruba ait olduğunu bilebilmek zordur (Limousin ve diğ., 2007).

"H" tipi izoterm L tipi izotermi özel bir durumdur; başlangıç eğimi L tipi izotermi göre çok yüksektir. Diğer izotermi farkı, başlangıç eğiminin sonsuzdan ayırt edilemeyecek kadar yüksek olmasıdır (Limousin ve diğ., 2007). Bu izoterm, yüzey bileşiminin oluşabildiği seyreltilmiş konsantrasyonlarda, adsorpsiyonun güçlü bağ kuvvetleriyle meydana geldiğini ifade eder (Lu ve diğ., 2005).

"S" tipi izoterm eğrisi içbükey ve dışbükey eğrilerin bir dönüm noktasında birleştiği eğridir. Bu tür izotermi en az iki zıt mekanizmanın sonucunda oluşurlar. Polar

olmayan organik bileşiklerin killere ilgisi azdır ve bu durum için elde edilen adsorpsiyon izotermi S tipine tipik bir örnektir. Kil yüzeyi bu bileşiklerle kaplanır kaplanmaz diğer organik bileşikler daha kolay adsorplanırlar; bu olay işbirlikli adsorpsiyon olarak adlandırılır ve yüzey aktif maddelerde de görülür. Eğrideki dönüm noktası ise, adsorpsiyonuna karmaşıklaştığı bileşik konsantrasyonunu tanımlar (Lu ve diğ., 2005; Limousin ve diğ., 2007).

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerle hazırlanan izoterm için çeşitli denklemler oluşturulmuştur. Bunlar arasında Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, BET, Jura-Harkins, Henry denklemleri sayılabilir. Radyoaktif malzemelerin adsorpsiyonları ise genelde Freundlich ve Langmuir izotermine uymaktadır (Tedder, 2000; Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006); Şekil 6.10'da Freundlich, Langmuir ve doğrusal izotermilerin grafiksel görünüşleri verilmiştir (Geankoplis, 2003).



Şekil 6.10 : Bazı genel adsorpsiyon izotermi, Geankoplis, (2003) ten uyarlanmıştır.

6.3.3.1 Langmuir izotermi

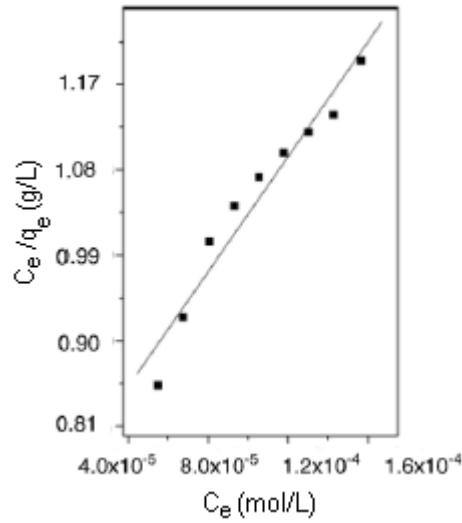
Langmuir modeli ilk olarak gaz moleküllerinin metal yüzeyinde adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Fakat, bu model diğer birçok işlemde de başarıyla kullanılmaktadır (Xu ve diğ., 2008; Masuda ve diğ., 2006; Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006). Bu yöntemde adsorpsiyon ısısının her molekül için aynı olduğu, adsorplanan moleküller arasında herhangi bir ilişkinin olmadığı ve tek tabakalı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği kabulleri yapılmıştır. q_m adsorplanan maddenin birim kütlesinde adsorplanan maksimum madde miktarı, K_L adsorpsiyon denge sabiti, q_e adsorplanan maddenin birim kütlesinde denge durumunda adsorplanan madde miktarı ve C_e denge durumunda çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu olmak üzere oluşturulan

$$q_e = q_m \cdot \frac{(K_L \cdot C_e)}{1 + (K_L \cdot C_e)} \quad (6.29)$$

izoterm denkleminin düzenlenmesiyle elde edilen

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6.30)$$

denkleminde yararlanarak çizilen grafiğin, Şekil 6.11'de olduğu gibi bir doğru oluşturması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğunu gösterir.



Şekil 6.11 : Pb (II)'nin MX-80 bentonite adsorpsiyonu için Langmuir izotermi, Xu ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.

Langmuir izotermi tek tabakalı homojen adsorpsiyonun gerçekleştiği adsorpsiyon sistemlerinde kullanılabilirken, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde, denge durumunu net olarak açıklayamaz. C₀ başlangıç çözeltisindeki adsorplanan madde konsantrasyonu (mg·L⁻¹) ve K_L Langmuir adsorpsiyon sabiti (L·mg⁻¹) olmak üzere, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olup olmadığı, boyutsuz sabit R_L için verilen

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \cdot C_0)} \quad (6.31)$$

denklemleriyle hesaplanarak, R_L>1 ise Langmuir izotermine uygun olmayan izoterm, R_L=1 ise doğrusal izoterm, 0<R_L<1 ise Langmuir izotermine uygun olan izoterm ve R_L=0 ise tersinir olmayan izoterm şeklinde ifade edilmektedir (Baskaralingam ve diğ., 2006; Hameed ve diğ., 2007).

6.3.3.2 Freundlich izotermi

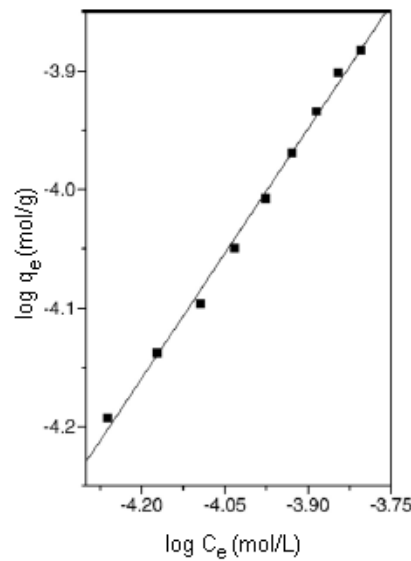
Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısına bağılı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır; aynı zamanda adsorpsiyonun kolay veya zor gerçekleşmesi hakkında bilgi vermektedir (Baskaralingam ve diğ., 2006). Katı yüzey üzerinde birçok adsorpsiyon alanının oluştuğunu göz önüne alarak, düşük ve orta seviyeli konsantrasyonlarda heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon verilerini uygun şekilde temsil etmektedir (Xu ve diğ., 2008; Geankoplis, 2003; Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006). Deneysel olarak elde edilmiş olan

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6.32)$$

denklemini, Freundlich izotermi denklemdir; burada q_e adsorplayan maddenin birim kütlesinde denge durumunda adsorplanan madde miktarı, C_e denge durumunda çözültide kalan madde konsantrasyonu, K_F Freundlich adsorpsiyon izotermine göre deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve n boyutsuz adsorpsiyon yoğunluğu sabitidir. n değerinin birden büyük olması adsorpsiyonun verimli olduğunu gösterir. Freundlich denkleminin logaritmik olarak düzenlenmesiyle elde edilen

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.33)$$

denkleminde yararlanarak çizilen grafiğin Şekil 6.12'de olduğu gibi bir doğru vermesi, adsorpsiyonun Freundlich denklemine uygun olduğunu gösterir.



Şekil 6.12 : Pb (II)'nin MX-80 Bentonite Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi, Xu ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.

6.3.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, reaksiyon kinetiğinden yararlanılarak çözünmüş maddenin adsorplanma hızının ve adsorplayan maddenin adsorpsiyon veriminin anlaşılmasında uygulanan önemli konulardan biridir (Chen ve diğ., 2009; Arnaut ve diğ., 2007; Ho ve diğ., 1996). Bir sistemdeki en yavaş reaksiyon, reaksiyon hızını belirleyen reaksiyon mekanizması hakkında bilgi vereceğinden, reaksiyon kinetiği incelemelerinden reaksiyon mekanizmasının açıklanmasında yararlanır. Reaksiyonların derecesi arttıkça ise, reaksiyon kinetik denklemlerinin elde edilmesi güçleşir. Hız denklemindeki bir ya da birden çok bileşenin sabit kaldığı durumlarda, bu terimler hız sabiti k içinde verilebilirler ve reaksiyonlar daha düşük dereceden reaksiyonlar olarak tanımlanabilirler. Bu tür reaksiyonlar n.dereceden sanal ya da pseudo reaksiyonlar olarak isimlendirilirler; burada n reaksiyon sırasında değişen bileşenlerin üslerinin toplamıdır (Coker, 2001).

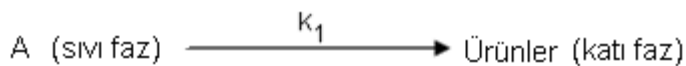
Adsorpsiyon kinetiği aynı zamanda adsorplanan maddenin ara yüzeyde bulunma süresini kontrol eden, adsorplanma hızını tanımlar. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması bu nedenle önemlidir (Ho ve McKay, 1999). Bir maddenin, katı bir maddeye soğurulma mekanizmasının anlaşılması için

- 1. dereceden reaksiyon,
- tersinir 1. dereceden reaksiyon,
- reaksiyona giren bileşenlerin aynı olduğu 2. dereceden reaksiyon,
- sanal 1. dereceden reaksiyon,
- sanal 2. dereceden tersinir reaksiyon

kinetik modelleri denklemlerinden yararlanarak, soğurulmanın karakteristik sabitleri belirlenebilir (Ho ve Mc Kay, 1999; Arnaut ve diğ., 2007; Coker, 2001).

6.3.4.1 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli

1. dereceden reaksiyon kinetik modeli, A sıvı fazı temsil etmek üzere, sıvı fazın katı faza adsorpsiyonu için kullanılır. Reaksiyon hızının (k_1) belirlenmesi için basit birinci dereceden



reaksiyonu dikkate alınır. Sıcaklık, hacim gibi reaksiyonu etkileyecek herhangi bir değişimin olmadığı ve dt süresinde kimyasal değişime uğrayan miktarın dC_t olduğu

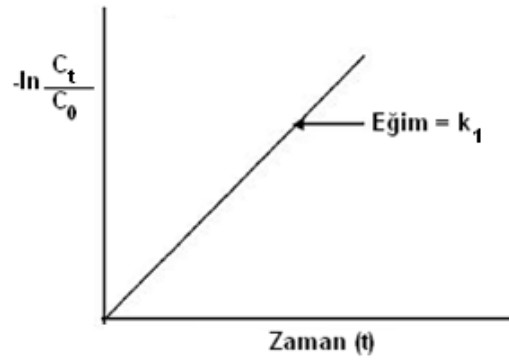
koşullarda, reaksiyon hızı yalnızca reaksiyona giren A bileşeninin başlangıçtaki C_0 konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit hacimdeki bir sistemde birinci dereceden bir reaksiyonun hızı

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 \cdot C_t \quad (6.34)$$

denklemlerle ifade edilir; denklemin düzenlenmesi ve $t=0$ ve $t=t$ aralığında integrasyonu ile elde edilen

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 \cdot t \quad (6.35)$$

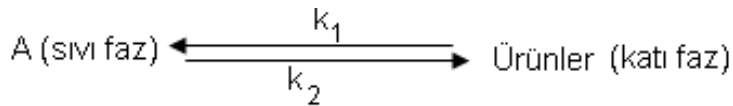
denklemden yararlanarak Şekil 6.13'deki grafik oluşturulur ve doğrunun eğiminden yararlanarak reaksiyon hızı belirlenir (Coker, 2001).



Şekil 6.13 : 1.dereceden reaksiyon hızı.

6.3.4.2 Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli

Tersinir 1. dereceden reaksiyon için verilen



reaksiyonunda A sıvı faz olmak üzere, iki faz arasında denge kurulduğunda, sıvı fazın katı faza adsorpsiyonu tersinir 1. dereceden reaksiyon olarak düşünülür. Reaksiyon hızının belirlenmesi için tersinir 1. dereceden reaksiyon hızı

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{dq_t}{dt} = C_0 \cdot \frac{dX_t}{dt} \quad (6.36)$$

$$-\frac{dC_t}{dt} = [k_1 \cdot C_t] - [k_2 \cdot q_t] \quad (6.37)$$

$$-\frac{dC_t}{dt} = [k_1 \cdot (C_0 - C_0 \cdot X_t)] - [k_2 \cdot (C_0 \cdot X_t)] \quad (6.38)$$

denklemleriyle ifade edilebilir (Ho ve Mc Kay, 1999). Denklemden C_0 A maddesinin başlangıç çözeltisindeki konsantrasyonu, X_t A maddesinin çözeltideki t anındaki kesri, q_t A maddesinin adsorplayan maddedeki t anındaki konsantrasyonu, k_1 ve k_2 ileriye ve geriye doğru olan reaksiyonların hızlarıdır. Denge durumunda ileriye ve geriye doğru olan reaksiyonların hızları birbirine eşit olur;

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{dq_t}{dt} = 0 \quad (6.39)$$

Bu denklemlerden yararlanarak K_e denge sabiti, A maddesinin çözeltideki denge anındaki kesri (X_e) cinsinden yazılabilir:

$$[k_1 \cdot (C_0 - C_0 \cdot X_t)] = [k_2 \cdot (C_0 \cdot X_t)] \quad (6.40)$$

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{q_e}{C_e} = \frac{[C_0 \cdot X_e]}{[C_0 - C_0 \cdot X_t]} \quad (6.41)$$

(6.35), (6.39) ve (6.40)'in düzenlenmesi ve integrasyonuyla denge durumu için hız denklemini

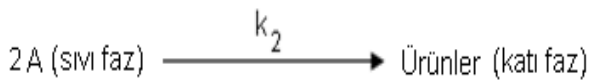
$$-\ln\left(1 - \frac{X_t}{X_e}\right) = -\ln\left(1 - \frac{C_t}{C_e}\right) = \frac{1}{X_e} \cdot k_1 \cdot t \quad (6.42)$$

olarak elde edilir. Bu nedenle, $-\ln\left(1 - \frac{X}{X_e}\right)$ teriminin zamana göre değişiminin

grafîğinden, k_1 elde edilebilir. Çizilen grafiğin eğiminden yararlanarak k_1 hesaplanır; k_1 kullanılarak (6.40) denkleminde k_2 elde edilir.

6.3.4.3 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli

İkinci dereceden bir reaksiyon modeli de, başlangıçta tek bileşenin ($A=B$) olduğu durumdur;



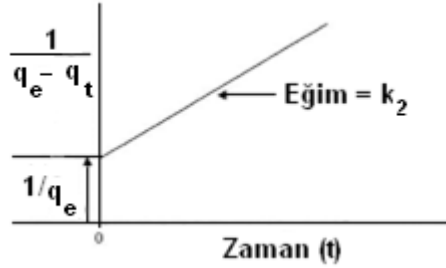
şeklinde verilebilen reaksiyon hızı

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6.43)$$

denklemlerle ifade edilebilir; bu denklemin düzenlenmesi ve sınır koşulları için integrasyonuyla hız denklemi

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (6.44)$$

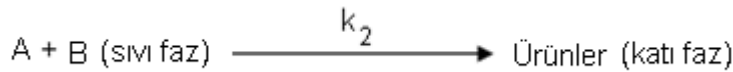
olarak elde edilir. Bu denklem kullanılarak Şekil 6.14'deki grafik oluşturulur; doğrunun eğiminden yararlanarak ikinci dereceden reaksiyonun, reaksiyon hızı belirlenir (Coker, 2001).



Şekil 6.14 : Tek bileşenli 2.dereceden reaksiyon hızı.

6.3.4.4 Sanal 1. dereceden reaksiyon

Soğurulmanın incelenmesinde A ve B reaksiyona giren bileşenler olmak üzere



Olarak gösterilen ikinci dereceden bir reaksiyondan yararlanılabilir. Reaksiyonu oluşturan bileşenlerden B'nin konsantrasyonu, A'nın konsantrasyonundan çok çok büyükse, B'nin konsantrasyonu sabit kalır ve böylece 2.dereceden reaksiyon 1.dereceden reaksiyona dönüşmüş olur ve sanal 1.dereceden reaksiyon olarak adlandırılır (Purich, 2010; Coker, 2001). Soğurulma analizinde, sanal 1.dereceden reaksiyon için

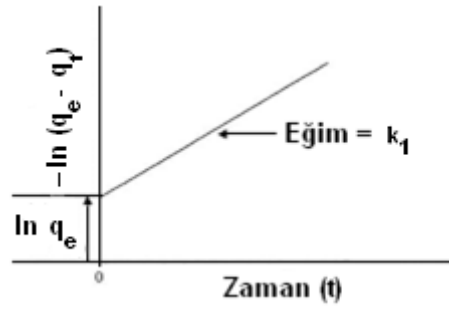
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (6.45)$$

denklemlerle verilen sanal 1. dereceden Lagergren hız denklemi uygulanabilir (Ho ve Mc Kay, 1999). Denklemden k_1 1.dereceden soğurulma sabiti, q_t adsorptan

maddenin birim kütlesinde t anında adsorplanan madde miktarı, q_e adsorplayan maddenin birim kütlesinde denge durumunda adsorplanan madde miktarıdır. Burada denge ile kastedilen adsorplayan maddeye adsorplanan madde miktarının, sabit kaldığı durumdur. Denklem düzenlenmesi ve $t=0$ için $q=0$ ve $t=t$ için $q=q_t$ koşulları için integrasyonu

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (6.46)$$

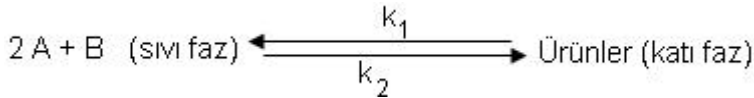
elde edilen lineer denklemden yararlanarak çizilen grafikten (Şekil 6.15) k_1 hesaplanır.



Şekil 6.15 : Sanal 1. dereceden reaksiyon hızı.

6.3.4.5 Sanal 2.dereceden tersinir reaksiyon

Tersinir 2. dereceden reaksiyonun



denklemleriyle verildiği durum için kinetik hız kanunu denklemleri

$$-\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6.47)$$

olarak yazılabilir (Ho ve Mc Kay, 1999). Denklem

$$-\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k \cdot dt \quad (6.48)$$

olarak düzenlenmesi ve $t=0$ için $C=C_0=0$ ve $t=t$ için $C=C_t$ koşulları için integre edilmesiyle elde edilen

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k \cdot t \quad (6.49)$$

denklemini, sanal 2.dereceden tersinir reaksiyon için kullanılan denklemdir; bu denklemin yeniden düzenlenmesi ve $q_e^2.k=h$ yazılarak elde edilen

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.50)$$

denklemindeki t/q_t teriminin t 'ye göre değişiminden ise reaksiyon sabitleri elde edilir.

6.3.5 Adsorpsiyon Yöntemleri

Laboratuvar ortamında yapılan adsorpsiyon deneyleri için statik veya dinamik yöntemler kullanılmaktadır. Statik yöntem beher, erlenmeyer, tüp, şişe ya da benzeri kaplar içerisinde yapılırken, dinamik yöntem sabit veya akışkan yataklı kolon sistemleri ile gerçekleştirilmektedir.

6.3.5.1 Statik yöntem

Bu yöntemde, belirli miktardaki adsorplayan madde ile adsorplanan maddenin içinde olduğu çözelti, tüp veya şişe içerisine aktarılır ve su banyosunda çalkalanır veya bir beher, erlenmeyer, tüp, şişe ya da benzeri kap içerisinde karıştırıcı ile karıştırılır; böylece adsorplayan madde ile adsorplanan maddenin birbirleri ile belirli bir süre temas etmeleri sağlanır. Daha sonra çözültide santrifüj yardımıyla çökme sağlanarak veya filtre kağıtlarının kullanıldığı vakumlu filtrasyon yöntemi ile süzülerek, çözültide kalan madde miktarı tayin edilir. Bu yöntem yapılan bazı çalışmalarda kesikli adsorpsiyon yöntemi olarak da adlandırılmıştır (Balcı, 2007, Başbuğ, 2008, Crittenden ve Thomas, 1998). Şekil 6.16'da bir kesikli adsorpsiyon yöntemi düzeneği görülmektedir.

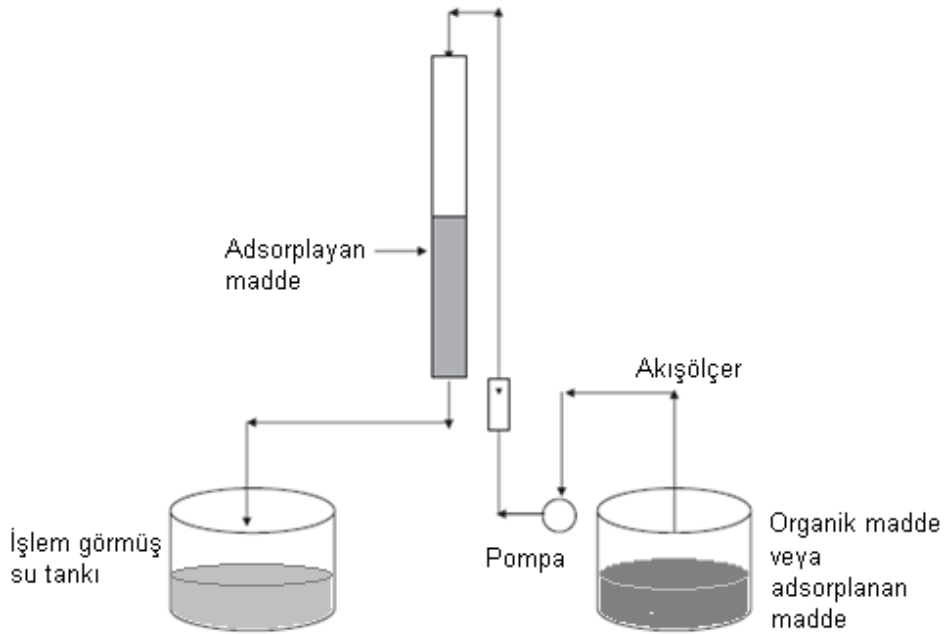


Şekil 6.16 : Kesikli adsorpsiyon yöntemi düzeneği, (Balcı, 2007).

6.3.5.2 Dinamik yöntemler

Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon

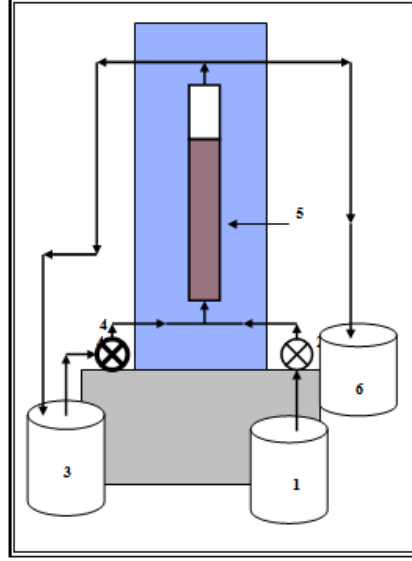
Bu yöntemde kolon içine yerleştirilmiş olan adsorplayan madde üzerine, adsorplanacak maddeyi içeren çözelti belirli bir hızla yukarıdan veya aşağıdan gönderilir; ancak özellikle çözelti aşağıdan verildiğinde, çözelti hızı adsorplayan maddeyi yerinden oynatamayacak kadar yavaş olmalıdır. Adsorpsiyon miktarı, işlem görmüş çözültideki adsorplanan madde konsantrasyonu ölçülerek, belirlenir (Crittenden ve Thomas, 1998). Şekil 6.17’de sabit yataklı kolon sisteminin kullanıldığı adsorpsiyon akış şeması, zeolit ve organik madde veya boya çözeltisi için verilmiştir (Benkli ve diğ. (2005) ten uyarlanmıştır).



Şekil 6.17 : Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon düzeneğinin akım şeması, Benkli ve diğ. (2005) ten uyarlanmıştır.

Akışkan yataklı kolonda adsorpsiyon

Bu yöntemde ise adsorplanacak madde çözeltisi kolon içindeki adsorplayan maddeye, belirli bir hızla kolonun altından verilir ve yukarıdan pompa yardımı ile alınan çözültideki adsorplanan madde konsantrasyonu ölçülür (Şekil 6.18). Kolon altından verilen çözeltinin hızı, adsorplayan maddenin hareket etmesini sağlayacak kadar olmalıdır (Crittenden ve Thomas, 1998; Özdemir, 1999).

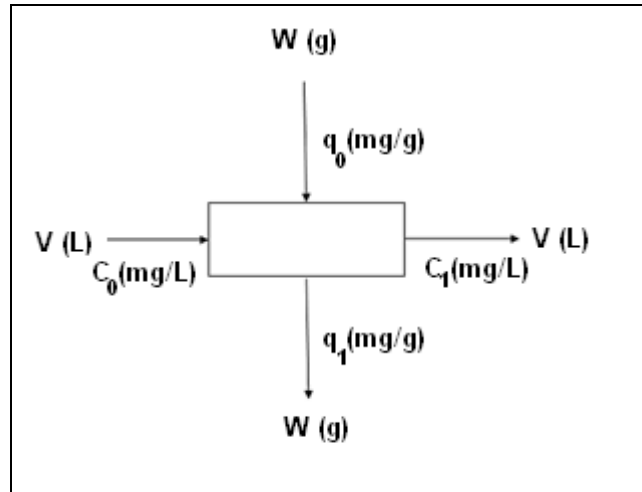


1 Besleme tankı 4 Sirkülasyon pompası
2 Peristaltik pompa 5 Mineral yatak
3 Sirkülasyon tankı 6 Toplama tankı

Şekil 6.18 : Su ile akışkan yataklı kolonda adsorpsiyon düzeneğinin akım şeması, (Özdemir, 1999).

6.3.6 Adsorpsiyon izotermelerinin kullanımı

Adsorpsiyon izotermelerinden tek basamaklı kesikli adsorpsiyon deney sistemlerinin tasarımında yararlanılabilir. Şekil 6.19'da V hacminde (L) ve C_0 konsantrasyonundaki kirliliğin, adsorplayan madde W (g) üzerine adsorplanarak, konsantrasyonunun C_1 'e düştüğü ve adsorplayan madde üzerinde adsorplanan kirlilik konsantrasyonunun q_1 olduğu ($q_0=0$) tek basamaklı kesikli deney sistemi şematik olarak verilmiştir:



Şekil 6.19 : Tek basamaklı kesikli deney sistemi şematik diyagramı, Doğan ve Alkan, (2003) ten uyarlanmıştır.

Tek basamaklı kesikli deney sistemi şemasına göre kütle denkliği

$$V \cdot (C_0 - C_1) = W \cdot (q_1 - q_0) = W \cdot q_1 \quad (6.51)$$

denklemlerle ifade edilir (Doğan ve Alkan, 2003). Hacmi V , konsantrasyonu C_0 olan kirleticinin konsantrasyonunu, C_1 değerine düşürmek için gereken W denklem (6.51)'in düzenlenmesi ile elde edilen:

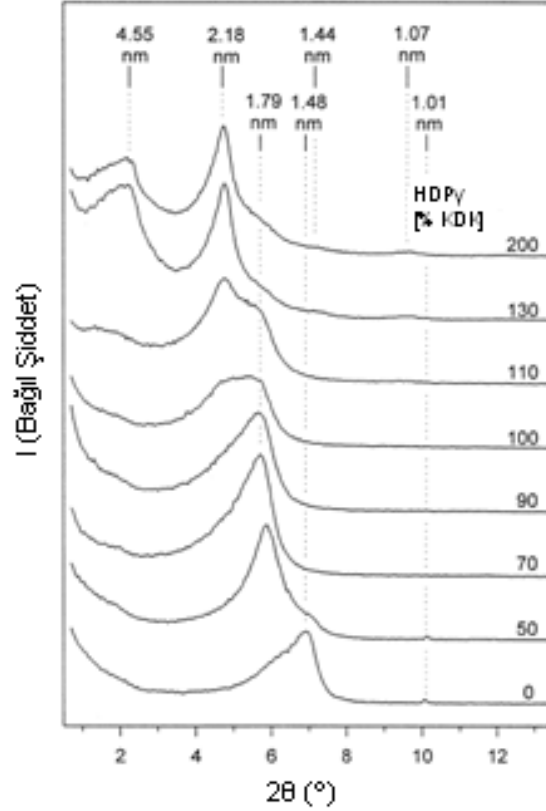
$$W = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{q_e} \quad (6.52)$$

denklemlerle hesaplanabilir (Doğan ve Alkan, 2003). Denklemlerde verilen q_e değeri deneysel adsorpsiyon verileri ile oluşturulan izotermelerden en uygun olanı kullanılarak elde edilebilir.

6.4 Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

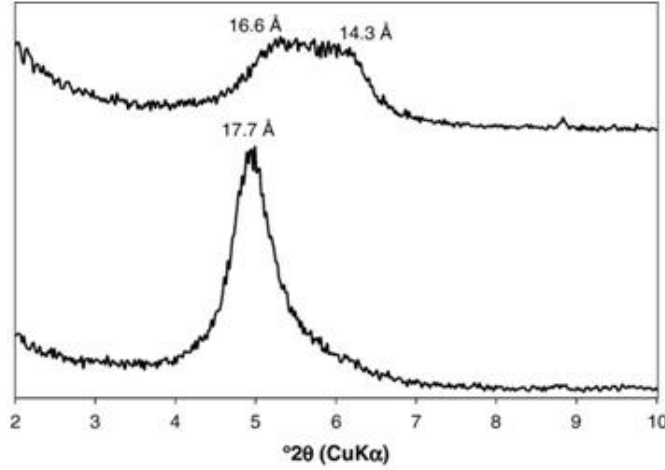
6.4.1 X-ışını kırınımı analizi

Silikat tabakaları arasına eklenen YAM'lerin ve polikasyonların incelenmesinde en çok kullanılan yöntem, modifiye bentonitin kristal yapısı (Jiang ve Zeng, 2003; Gil ve diğ., 2000), tabakaları arasının yapısal özellikleri (Dultz ve diğ., 2005) ve YAM'nin tabakalanma yapısı (Lee ve diğ., 2005a) hakkında bilgi veren XRD yöntemidir. Montmorillonit minerallerinin ara tabakalarına giren YAM'ler nedeniyle bazal boşluk genişliği arttığından, XRD yöntemi bu katyonların yüzey özelliklerindeki değişimi incelemek için kullanılmaktadır (Xi ve diğ., 2004). Organo-bentonitin X-ışını kırınımından hesaplanarak elde edilen bazal boşluk genişliği, ara tabaka yapısı hakkında değerli bilgiler vermektedir (Dultz ve diğ., 2005). Bazal boşluk değerinden (d_{001}) yararlanarak dolaylı olarak, eklenen organik katyonun ara tabaka içindeki yerleşimi belirlenebilir (Lee ve diğ., 2005a). Dultz ve Bors'un (2000) çalışmasında, montmorillonit kili farklı konsantrasyonlarda 1-heksadesil piridinyum klorür (HDPy-Cl) ile modifiye edilmiştir. Şekil 6.20'de verilen XRD spektrumları alkilamonyum iyonlarının eklenmesiyle bentonitin tabakalar arası boşluğunda önemli oranda genişleme olduğunu göstermektedir. Burada, HDPy⁺ katyonunun konsantrasyonunun artırılmasının, bazal boşluğun genişlemesini ve montmorillonitte bulunan inorganik katyonların kademeli olarak HDPy⁺ katyonu ile değişimini sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 6.20 : Orijinal MX-80 bentonitin ve farklı konsantrasyonlarda HDPy+ katyonuyla modifiye edilmiş MX-80 bentonitin XRD spektrumları, Dulits ve Bors (2000) den uyarlanmıştır.

Üretilen malzemenin XRD spektrumlarındaki pikler, kilin tabakaları arasına giren YAM'nin tabakalar arasındaki yerleşimi hakkında da bilgi verir. Pik genişliğinin büyük olması, ara tabaka yüzeyine rastgele adsorplanan organik YAM moleküllerin başlangıç aşamasında olduğu veya adsorplanmış dayanıksız misel fazının olabileceği anlamına gelebilir (Lee ve diğ., 2005a). Baldassari ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada iki farklı yöntemle üretilen organo-bentonitlerin Şekil 6.21'de verilen XRD spektrumları incelendiğinde, birinde iç içe geçmiş iki pik ($d=16.6$ ve $14,3 \text{ \AA}$) değerinde ise dar bir pik ($d=17.7 \text{ \AA}$) belirlenmiştir; bu sonuçların birinci yöntemle üretilen organo-bentonitte yer yer tek tabakalı ve yer yer çift tabakalı bir yapı oluştuğunu, ikinci yöntemle üretilen organo-bentonitte ise homojen çift tabakalı yapı oluştuğunu gösterdiği açıklanmıştır.



Şekil 6.21 : Farklı yöntemlerle üretilen organo-bentonitlerin XRD spektrumları, Baldassari ve diğ. (2006) dan uyarlanmıştır.

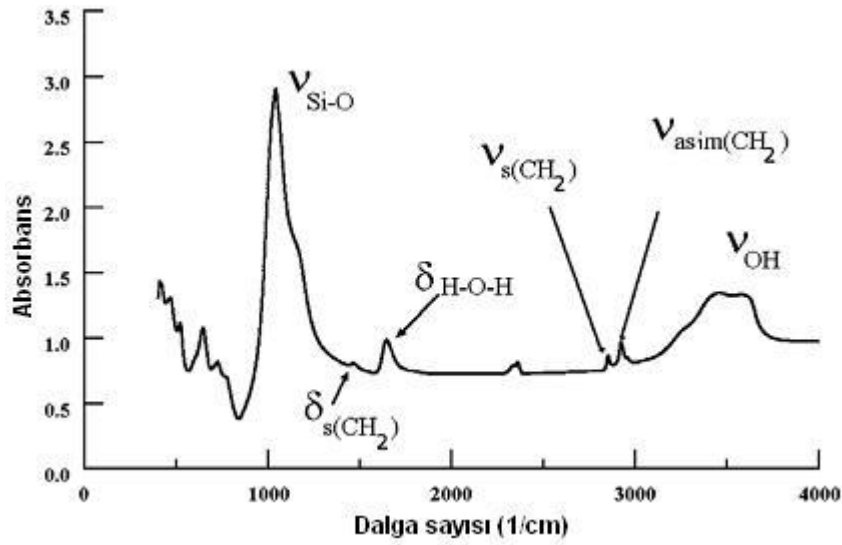
Sütunlaştırılmış killerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan XRD yöntemi bazal boşluk mesafesindeki artışa dayanarak interkalasyon(sütunlaştırma) işlemlerinin başarısı hakkında hemen bir bilgi verir; sentez sırasında süspansiyondan alınan tek bir damlanın XRD çekimi analizi ile de interkalasyonun başarısı daha hızlı tespit edilebilir. XRD yöntemi interkalasyon ve sütunlaştırma işlemlerinin gerçekleştiğini anlamak için kullanılır (Gil ve diğ., 2000).

Bu yöntem YAM ve/veya inorganik polikatyonlar eklenerek üretilen modifiye bentonitlerin, ara tabaka boşluk mesafesini verdiğiinden, karakterizasyonda en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak, ara tabakaya eklenen katyonik maddenin yerleşimi ve faz durumu hakkında detaylı bilgi vermediğinden, başka yöntemlerle desteklenmesi gerekli olur.

6.4.2 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi

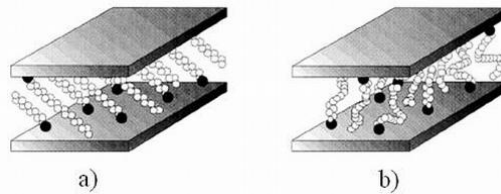
Kızılötesi (infrared (IR)) spektroskopisinden yararlanarak uygulanan FTIR yöntemi ara yüzeylerde, kolloidlerde, agregalarda ve bimoleküler filmlerde bulunan moleküllerin yapısını, fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekilleri ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Davarcıoğlu ve Çiftçi, 2010; Vaia ve diğ. 1994; Zeng ve diğ., 2004; Massinga Jr. ve diğ., 2010). Bu yöntem amin zincirlerinin bir araya gelme düzeni, zincirlerin dizilimi gibi bileşiklerin yapısal özelliklerinin detaylı olarak anlaşılmasını sağlamaktadır (He ve diğ., 2004). Majdan ve diğ. (2008) tarafından YAM eklenerek üretilen organo-bentonit örneğinin Şekil 6.22'deki FTIR spektrumunda, Si-O gerilme titreşimi $\nu(\text{Si-O})$, C-H makaslama titreşimi $\delta_s(\text{CH}_2)$, H-O-H deformasyon titreşimi $\delta(\text{H-O-H})$, C-H

simetrik gerilme titreşimi $\nu_s(\text{CH}_2)$, C-H asimetrik gerilme titreşimi $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)$ ve O-H gerilme titreşimi C-H (OH) gözlenmektedir.



Şekil 6.22 : Organo-bentonit örneğinin FTIR spektrumu görüntüsü, Majdan ve diğ. (2008) den uyarlanmıştır.

Vaia ve diğ. (1994) tarafından yürütülen bir çalışmada ise, amin zincirlerinde bulunan CH_2 ve CH_3 gruplarının kızılötesi adsorpsiyon bant sıklığı, genişliği, yüksekliği ve yoğunluğunun zincirlerin gauche/trans yerleşim oranına ve zincirler arasında meydana gelen moleküler etkileşime duyarlı olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.23'de aynı bazal boşluk mesafesine sahip iki organo-bentonitteki farklı gauche ve trans yerleşimleri görülmektedir.



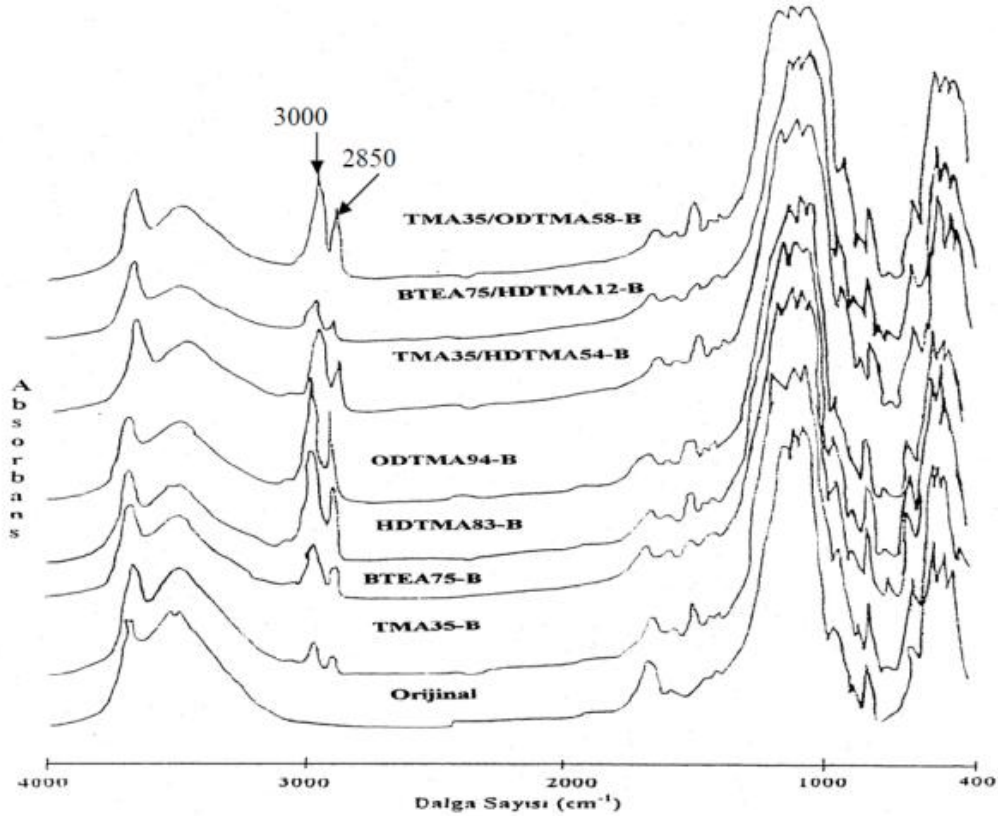
Şekil 6.23 : Aynı bazal boşluk mesafesine sahip iki organo-bentonitteki farklı a) trans ve b) gauche yerleşimleri, Vaia ve diğ. (1994) den uyarlanmıştır.

Ayrıca aynı çalışmada, ara tabakaya eklenen YAM miktarı, zincir uzunluğu ve sıcaklığın etkisi nedeniyle CH_2 grubunun gerilim ve makaslama titreşimlerinde meydana gelen frekans kayması incelenerek, alkil amonyum eklenmiş killerin ara tabaka yapısı ve alkil amonyum bileşiklerinin yerleşimi belirlenmiştir. Asimetrik CH_2 gerilim ve makaslama titreşimlerinde meydana gelen frekans kayması incelendiğinde, ara tabakaya eklenen zincirlerin farklı derecelerde sıralandığı görülmüştür. Genel olarak, ara tabaka yükleme yoğunluğu arttıkça veya zincir

uzunluğu azaldıkça veya sıcaklık arttıkça, ara tabakaya eklenen zincirlerin daha düzensiz sıralanmakta olduğu gözlenmiştir.

He ve diğ. (2004) çalışmalarında organo-bentonitte bulunan suyu ve heksadesil trimetil amonyum katyonunu (HDTMA⁺) karakterize etmek için FTIR yöntemini kullanmışlardır. FTIR spektrumunda soğurulan suya karşılık gelen piklerde meydana gelen kaymalar ve frekans düşüşü değerlendirilerek, yüzeye soğurulan su miktarının ara tabakaya eklenen HDTMA⁺ konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı anlaşılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, asimetric CH₂ gerilmesinin yerleşim sırasına daha duyarlı olduğu gözlenirken, hem asimetric hem de simetric CH₂ gerilmelerinin amin konsantrasyonuna ve konumuna çok bağlı olduğu ortaya çıkmıştır.

Yıldız ve diğ. (2006) tarafından orijinal bentonit ve organo-bentonit örneklerinin kristal yapılarının aydınlatılması için yapılan FTIR analizlerinde, O-H esneme titreşim frekansı absorpsiyonlarının genelde tüm örneklerde 3000-3700 cm⁻¹ aralığında olduğu belirlenmiştir; O-H bağı absorpsiyonları ise genellikle daha büyük dalga boylarında ve daha geniştir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24 : Orijinal bentonit ve organo-bentonitlerin FTIR analiz spektrumları, (Yıldız ve diğ., 2006).

Kozak ve Domka (2004) tarafından yapılan çalışmada farklı kuvaterner alkil amonyum klorürleri kullanılarak organo-bentonitler üretilmiştir. Üretilen organo-

bentonitler ve Na-bentonitin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, üretilen tüm örneklerin spektrumlarında C-C gerilme ve C-H titreşim bantlarının oluşmasıyla, alkil amonyum iyonlarının varlığı tespit edilmiştir.

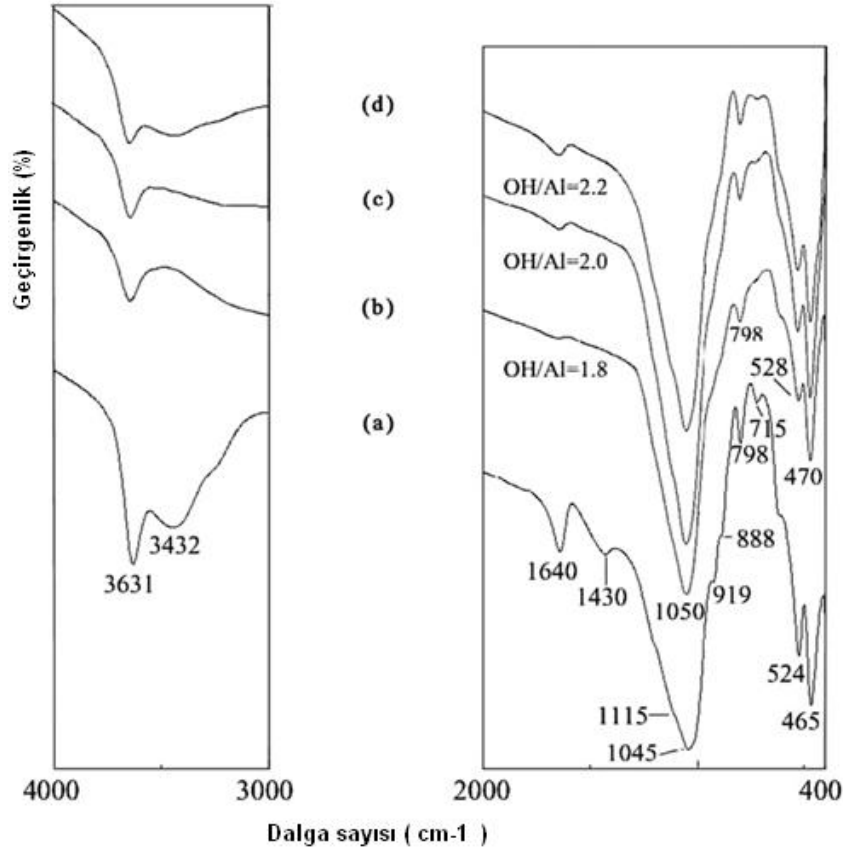
FTIR spektroskopisi organo-bentonitlerde ara tabakaya eklenen katyonik maddenin yerleşimi ve faz durumunun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak ara tabaka boşluk mesafesi veya termal dayanım ile ilgili bilgi vermediğinden üretilen organo-bentonitlerin tam olarak karakterizasyonun yapılabilmesi için bu yöntemin de tamamlayıcı başka yöntemlerle birlikte kullanılması uygun olur.

Üretilen inorgano-bentonitlerin ve sütunlaştırılmış killerin karakterizasyonunda FTIR yöntemi de muhtemelen bir sonraki en çok kullanılan tekniklerdendir. Yaygın olarak FTIR yöntemi kullanılarak, sütunların kil mineraline sabitlenmesi, çapraz bağ oluşumu ve malzemelerin asidik özellikleri ile ilgili bilgi edinilebilir (Gil ve diğ. 2000).

Tabak ve diğ. (2007) farklı $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranlarında hazırladıkları ve 400 °C'de kalsine ettikleri Al ile sütunlaştırılmış R-sb'lerinin ve modifiye edilmemiş R-sb'nin FTIR spektrumlarını incelemişleridir. R-sb'nde 3600-3400 cm^{-1} arasında OH gerilme titreşimleri, 1100-900 cm^{-1} arasında Si-OH gerilme titreşimleri ve 750-400 cm^{-1} arasında da bükülme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil 6.25). Modifiye killerin kalsinasyonlarında, ara tabakada bulunan su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması nedeniyle farklı $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranları ile üretilen bentonitlerin H bağlı OH gerilme ve bükülme titreşimlerinin şiddetlerinde düşüş gözlenmiştir. R-sb'nin FTIR spektrum verileri Çizelge 6.1'de görülmektedir.

Çizelge 6.1 : R-sb'nin FTIR spektrum verisi

	Dalga sayısı (cm^{-1})
Al(Mg)-O-H gerilme titreşimi	3631
H-O-H gerilme titreşimi (H_2O)	3432
H-O-H bükülme titreşimi	1640
Kalsit ve dolomitin CO_3 gerilme titreşimi	1430-1382
Si-O gerilme titreşimi	1111
Si-O-Si gerilme titreşimi	1090, 1045
$2Al^{+3}$ 'e bağlı OH bükülme titreşimi	919
Al^{+3} ve Fe^{+3} bağlı OH bükülme titreşimi	888
Mg^{+2} ve Al^{+3} bağlı OH bükülme titreşimi	843
Kuvars ve silikadaki Si-O gerilme titreşimi	798
Si-O gerilme ve kalsit ve dolomitin düzlemsel bükülme titreşimi	710-715
Al-Si-O bükülme titreşimi	524
Si-O-Si bükülme titreşimi	465



Şekil 6.25 : 4000-3000 ve 2000-400 cm^{-1} aralığı için FTIR spektrumları a) R-sb, b-d) 1.8, 2.0, ve 2.2 değerlerindeki $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranları için modifiye edilmiş R-sb'leri, Tabak ve diğ. (2007) den uyarlanmıştır.

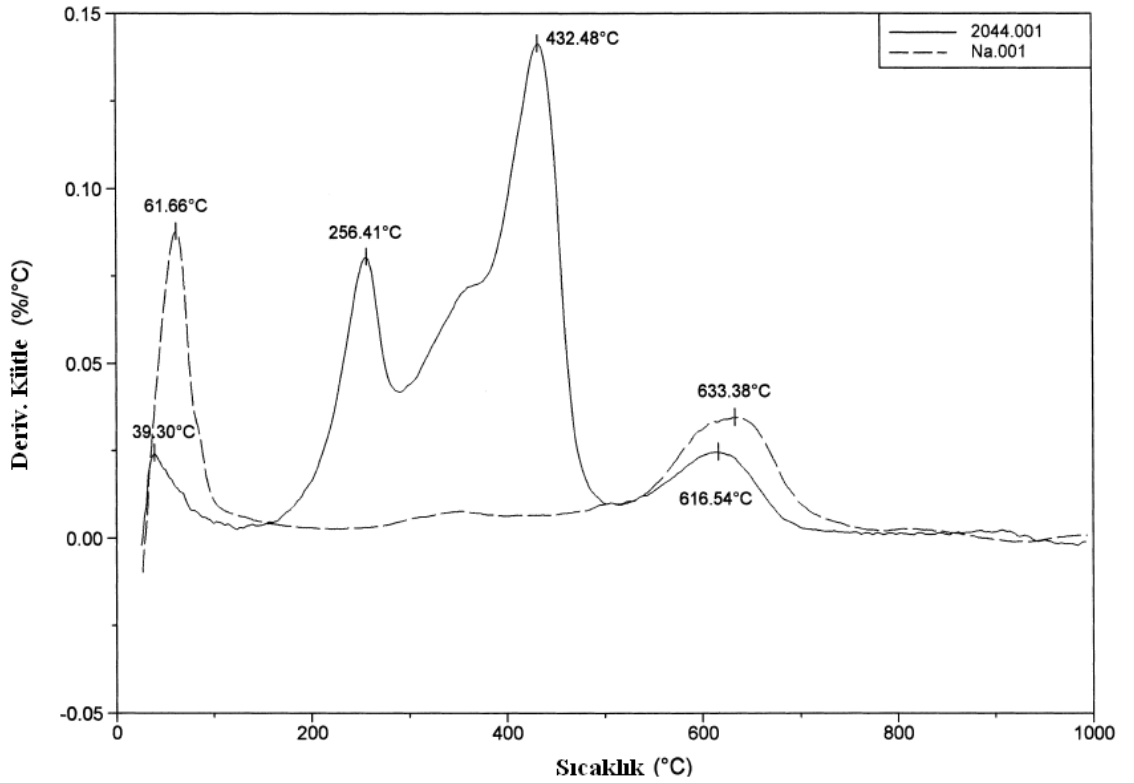
6.4.3 Termogravimetrik analiz

TGA yöntemi modifiye bentonitlerin ve bentonit yüzeyine tutunan organik moleküllerin termal dayanımını araştırmak için kullanılmaktadır. Bu yöntemde organo-bentonitin bozunum sıcaklığı ve modifikasyonda kullanılan organik maddenin kil yüzeyinden ayrılma ve/veya yanma sıcaklığı belirlenir (Liu ve diğ., 2008). Bu yöntemle yapılan çalışmalarda, örnekler 700-1000 °C arasındaki bir sıcaklığa çıkarılarak, artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybı incelenmiştir (Akçay, 2006; Atia, 2008; Bors ve diğ., 2001; Dultz ve diğ., 2005; Kozak ve Domka, 2004; Majdan, 2008; Xie ve diğ., 2001a;b; Yıldız ve diğ., 2006; Zhu ve Zhu, 2007; Gil ve diğ., 2000; Tabak ve diğ., 2007).

Tabak ve diğ. (2007) çalışmalarında ham R-sb'nin TGA/DTA eğrisini incelediklerinde 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda nem ve ara tabakada bulunan suyun buharlaştığını, 550-750 °C'de yapısal OH gruplarının uzaklaştığını gözlemlemişlerdir.

Termal bozunum sürecini ve ara tabakaya eklenen YAM'lerin su, CO₂, alkan, alken gibi bozunum ürünlerini belirleyebilmek için Xie ve diğ. (2001a, b) organo-bentonitlerin termal bozunumunu TGA, FTIR ve kütle spektroskopisi yöntemlerini kullanarak detaylı bir şekilde araştırmışlardır.

Xie ve diğ. (2001a, b) Na⁺-bentonit ve organo-bentonitin termal bozunumlarını DTA eğrileriyle karşılaştırdığında, Na⁺-bentonit için bozunumun iki bölgede, organo-bentonit için dört bölgede incelenmesinin daha uygun olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 6.26). Na⁺-bentonit için birinci bölge 100-300 °C arasındaki bölüme kapsar; burada Na⁺-bentonit bünyesinde ve ara tabakada bulunan serbest haldeki suyu kaybeder. İkinci bölgede de, 500-1000 °C arasında kalan alanda OH bağlarının kopmasıyla dehidroksilasyon gerçekleşir ve yapıda bulunan su uzaklaşır. Organo-bentonitte ise, 200 °C'nin altındaki birinci bölgede, malzemede partiküller arasında bulunan veya kristallerin dış yüzeyine tutunan su açığa çıkarken, 200-500 °C arasındaki ikinci bölgede organik malzemenin bozunduğu, 500-800 °C arasındaki üçüncü bölgede kristal kafese kovalent bağla bağlı olan hidroksil gruplarının uzaklaştığı ve 800-1000 °C arasındaki son bölgede de organik karbonla inorganik oksijen arasında reaksiyon gerçekleşerek malzemeden CO₂ çıkışı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.26: Na-bentonitle organo-bentonitin DTA eğrilerinin karşılaştırılması, Xie ve diğ. (2001a) dan, uyarlanmıştır.

Nanokompozit malzemelerin üretiminde ve sıcaklık gerektiren diğer koşullarda organo-bentonitlerin sıcaklık karşısında yapılarında oluşacak değişiklikler, böylece bu yöntem kullanılarak karakterize edilebilmektedir.

Kil mineralleri organik fonksiyonel gruplar içeren inorganik polikasyonlarla interkale edildiklerinde, TGA/DTA sonuçları daha fazla bilgi verebilir. Bu durumda inert ve yükseltgen atmosferde polikasyonun bozunumu çok farklı olabilir. Karbonik yapı oluşturmadan polikasyonların sütunlara tam olarak dönüşümü istendiğinde, yükseltgen atmosferde sıcaklık uygulaması yapılmalıdır (Gil ve diğ. 2000).

Al, Ti ve Zr türleri ile interkale olmuş killer genellikle hava atmosferinde ısıtılırlar ve inert atmosferde ısıtıldıklarında da aynı sonuçların elde edileceği beklenir. Ancak Cr ve Fe ile interkale edilmiş killerde, inert veya yükseltgen ortamda farklı dönüşümler gözlemlenebileceğinden, TGA/DTA eğrilerinden elde edilen sonuçlar ortam atmosferine göre birbirinden farklı olabilir (Gil ve diğ. 2000).

6.4.4 Brunauer Emmet Teller yöntemi

BET yöntemi bentonit ve modifiye bentonitlerin yüzey alanındaki değişimleri incelemek için kullanılmaktadır. Yöntemin temeli, toz halindeki malzemelerin yüzey alanını gaz adsorpsiyon yöntemi ile belirlemektir.

BET yöntemi ile yüzey alanı belirlenmesi YAM'lerin bentonit tabakaları arasındaki yerleşiminin anlaşılmasına katkıda bulunulabilmektedir (Oruçoğlu ve Hacıyakupoğlu, 2010). Atia (2008) tarafından yapılan çalışmada yüzey alanının YAM eklenmesiyle azaldığı görülmüştür. Krishna ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise Cr(IV) türlerinin adsorpsiyonunda kullanılmak üzere YAM kullanılarak üretilen organo-bentonitin ve doğal bentonitin yüzey alanları arasındaki farklılıklar belirlenerek, YAM'nin kile adsorplanmasının, gözenek kanallarının daralmasına ve yüzey alanında önemli azalmaya neden olduğu anlaşılmıştır. Yıldız ve diğ. (2006)'nın çalışmasında uzun ve kısa zincirli alkil amonyum tuzları kullanılarak üretilen organo-bentonitlerin yüzey alanları BET yöntemi ile belirlenerek zincir yapısının etkisi ortaya çıkarılmıştır.

Sütunlaştırılmış killerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan gaz adsorpsiyon yönteminde 196 °C 'de azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı değerleri tahmin edilir. Çeşitli modellerin uygulanmasıyla üretilen malzemelerin gözenekliliği hakkında bilgi verilir ve interkalasyon ve sütunlaştırma işlemlerinin gerçekleştiğini anlamak için kullanılır (Gil ve diğ., 2000).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar SeO_2 bileşiğinin İTÜ Enerji Enstitüsü'nde bulunan TRIGA MARK II reaktöründe ışınlanarak radyoaktif hale getirilmesi, bentonitlerde radyoaktif selenyum adsorpsiyonu, organik ve/veya inorganik bileşikler kullanılarak modifiye bentonitlerin üretilmesi, karakterizasyonu ve üretilen modifiye bentonitlerde radyoaktif selenyum adsorpsiyonu deneylerinin gerçekleştirilmesini kapsayan konuları içermektedir.

Deneylerde İ.T.Ü. Cevher Hazırlama Bölümü Yüzey Kimyası Laboratuvarından temin edilen Ç-ab ve ham R-sb ve sR-sb, İ.T.Ü. TRIGA Mark II Reaktörü'nde nötronlarla ışınlanan selenyum dioksit (SeO_2 , % 99 saflıkta, Fluka) ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, heksadesil piridinyum klorür ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}\cdot\text{H}_2\text{O}$, % 100 saflıkta, Merck) ve heksadesil trimetil amonyum bromür ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, % 100 saflıkta, Merck), alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 100 saflıkta, Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl) bileşikleri kullanılmıştır.

7.1 Deneylerde Kullanılan Bentonitler ve Özellikleri

Deneylerde, Çanbansan'dan temin edilen Na^+ - ve Ca^{+2} -bentoniti içeren Ç-ab (gri bentonit) ve R-sb kullanılmıştır. Türkiye'deki bentonit yatakları Şekil B.1'de görüldüğü gibi farklı bölgelere dağılmıştır; MTA Genel Müdürlüğü tarafından Türkiye'deki görünür ve mümkün bentonit rezervlerinin toplamı 241 519 504 t olarak verilmektedir (Url-4).

Çankırı ara bentoniti

Ara bentonit yataklarının mevcut olduğu Çankırı ilindeki bentonit yataklarında yaklaşık 2 milyon ton görünür rezerv tespit edilmiştir. Çankırı'nın Şabanözü, Eldivan, Kurşunlu, Ilgaz ve Çerkeş ilçelerinde yer alan bentonitler sondaj çamuru, döküm kumu ve ağartma toprağı olarak kullanılmaya uygun niteliktedir. Yatakların birçoğu geçmişte işletilmiş olup, halen işletilen yataklar da mevcuttur (Url-5).

Reşadiye sodyum bentoniti

Sodyum bentonit yataklarının mevcut olduğu Reşadiye ilçesinin bağlı olduğu Tokat ili, endüstriyel hammaddeler bakımından da önemli potansiyellere sahiptir. İlde, Üst Kretase yaşlı volkanik kayalarına bağlı olarak oluşmuş çok iyi kalitede Na- bentonit yatakları bulunmaktadır (Çizelge 7.1). Reşadiye, Türkiye’de bilinen en eski bentonit üretim yeridir; bölgedeki bentonitler sondaj çamurunda katkı maddesi olarak ve döküm sanayinde bağlayıcı olarak kullanıma uygun özellik göstermektedirler. Yurtiçi Na⁺-bentonit ihtiyacının büyük bir bölümü çok sayıda yatak ve zuhurun bulunduğu bu bölgeden karşılanmaktadır. Bunun dışında Niksar ilçesinde de döküm bentoniti ve ağartma toprağı olarak kullanılmaya elverişli büyük bentonit potansiyeli bulunmaktadır (Url-6).

Çizelge 7.1 : Tokat ilinde bulunan yataklar, kalitesi ve rezerv bilgileri, (Url-6).

Yatak	Kalite	Rezerv (ton)
Niksar-Yazıcık bentonit zuhurları	Döküm bentoniti, ağartma toprağına uygun	2 008 828 (mümkün)
Reşadiye-Akdoğmuş sahası	Sondaj, döküm ve peletlemeye uygun	178 585 (görünür+muhtemel)
Reşadiye-Kaşpınar (Kuruköprü) sahası	Sondaj, döküm ve peletlemeye uygun	787 500 (muhtemel)
Taşova-Sepetlioba sahası	Ağartma toprağına uygun	200 000 (mümkün)
Reşadiye-Bereketli-Toklar yatağı	Ağartma toprağına uygun	120 000 000 (mümkün)
Reşadiye-Büşürüm (Akpınar, Karagelin, Çatak) yatakları	Ağartma toprağına uygun	270 000 (mümkün)
Reşadiye-Köklü yatağı	Ağartma toprağına uygun	420 000 (mümkün)
Reşadiye (Köryakup, Doğantepe, İbrahimşeyh) yatakları	Sondaj çamuru ve döküm kumuna uygun	-

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Ç-ab’nin ve R-sb’nin karakterizasyon sonuçları Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3’de verilmiştir (Çelik, 2010; Boylu ve diğ., 2010).

Çizelge 7.2 : Ç-ab’nin ve R-sb’nin karakterizasyonu, (Çelik, 2010; Boylu ve diğ., 2010).

Bileşen (birim)	Ç-ab	R-sb	Bileşen (birim)	Ç-ab	R-sb
SiO ₂ (%)	54.74	57.09	Ba (ppm)	213	746
Al ₂ O ₃ (%)	15.53	16.73	Ni (ppm)	93	7
Fe ₂ O ₃ (%)	5.06	3.24	Sr (ppm)	229	844
MgO (%)	3.11	2.03	Zr (ppm)	148	204
CaO (%)	2.51	3.18	Y (ppm)	23	22
Na ₂ O (%)	1.7	2.51	Nb (ppm)	21	13
K ₂ O (%)	1.51	0.97	Sc (ppm)	13	5
TiO ₂ (%)	0.71	0.3	LOI (%)	14.8	13.4
P ₂ O ₅ (%)	0.09	0.15	TOT/C (%)	1.34	0.6
MnO (%)	0.04	0.08	TOT/S (%)	0.33	0.03

Çizelge 7.3 : Ç-ab'nin ve R-sb'nin minerolojik içeriği, (Çelik, 2010; Boylu ve diğ., 2010).

Numune	Mineral Adı	Miktarı (%)	Numune	Mineral Adı	Miktarı (%)
Çankırı	Kil minerali	55	Reşadiye	Kil minerali	75-80
	Feldispat	10-15		Feldispat	5-10
	Amorf madde	10		Amorf madde	<5
	Kuvars	10		Kuvars	<5
	Kalsit	5		Kalsit	5
	Opal-CT	5-10		Opal-CT	<5

Bu özellikler dışında ayrıca Ç-ab'nin ve sR-sb'nin KDK, nem miktarları, ve deneylerde kullanılan destile suyun özellikleri belirlenmiştir.

Katyon değiştirme kapasitesi belirlenmesi

Bu çalışmada metilen mavisi testi kullanılarak ham Ç-ab'nin, ham R-sb'nin ve sR-sb'nin katyon değiştirme kapasiteleri deneysel olarak belirlenmiştir (OFITE, 2007).

Manyetik karıştırıcıda % 6 katı/sıvı oranında kil süspansiyonu hazırlanmıştır; kil süspansiyonundan alınan 3 mL örneğe, 10 mL distile su, 0.5 mL 5N H₂SO₄ ve 15 mL ağırlıkça % 3'lük H₂O₂ eklenerek, karışım manyetik karıştırıcıda yaklaşık 10 dakika karıştırılarak kaynatılmıştır. Su banyosunda oda sıcaklığına soğutulan örnek 50 mL'ye tamamlandıktan sonra, manyetik karıştırıcıda karıştırılırken titrasyon yöntemi ile 10⁻² M metilen mavisi stok çözeltisinden eklenmeye başlanmıştır. Karışıma 1mL damlatıldıktan sonra yaklaşık 1 dakika karıştırılıp, karışımdan cam çubuk ile alınan damla filtre kağıdına bırakılmış ve damlanın kağıttaki yayılması incelenmiştir; damlanın çevresinde yeşil hare oluşuncaya kadar işleme devam edilmiştir. Bu aşamada oluşan yeşil hare, bentonitin metilen mavisi adsorpsiyonunu tamamladığı ve daha fazla adsorplayamayacağını göstermektedir. Kullanılan metilen mavisi miktarı ve kullanılan bentonit miktarı göz önüne alınarak, 100 g bentonitin mili eşdeğer gram cinsinden ne kadar metilen mavisi adsorpladığı hesaplanmış ve örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri belirlenmiştir. Metilen mavisi analizi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda Ç-ab'nin KDK'sı 65.22 meg·100 g⁻¹, ham R-sb'nin KDK'sı 76 meg·100 g⁻¹ ve sR-sb'nin KDK'sı 90 meg·100 g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Nem tayini

Yüksek sıcaklığın kilin adsorpsiyon özelliklerinin bozulmasına neden olmasından dolayı, kilin etüvde yüksek sıcaklıklarda kurutulması pek istenmemektedir. Bunun yerine kilin doğal ortamda yayılarak kurutulması ve bu kurutulan kilin nem tayinini yapılması ve istenen katı sıvı oranı için belirlenen kuru kil miktarına denk gelen

doğal ortamda kurutulmuş kil kullanılması önerilmektedir (Roy ve diğ., 1992). Bu bilgiler dikkate alınarak, Ç-ab ve R-sb halojen kurutucuda (Precisa XM 60) kurularak, adsorpsiyon ve modifikasyon deneylerinde kullanılan killerdeki nem içeriği Ç-ab için ortalama % 11.79, ve R-sb için % 7.5 olarak tespit edilmiştir. Bu nem miktarları göz önüne alınarak katı/sıvı oranını sağlayacak kuru kil miktarına eşdeğer miktarda nemli kil kullanılmıştır.

Distile suyun özelliklerinin belirlenmesi

Distile su eldesinde İTÜ Enerji Enstitüsü Örnek Hazırlama Laboratuvarında bulunan çift distile su cihazı (GFL 2202) kullanılmıştır. Kullanılan distile su çeşitli özellikleri için İbrahim Ethem Ulagay İlaç Fabrikası, Su İşlem Bölümü'nde analiz edilmiştir, elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4'de görülmektedir.

Çizelge 7.4 : Destile suyun analiz sonuçları.

Özellikler	Sonuç	Özellikler	Sonuç
pH	7.48	Serbest klor	0.04 mg/L
Eh	69.5 mV	Klorür	0.4 mg/L
İletkenlik	3.7 µS/cm	Deterjan	_ mg/L
Fosfor	0.51 mg/L	Amonyum	2.29 mg/L
Aluminyum	_ mg/L	Karbondioksit	18 mg/L
Potasyum	5.19 mg/L	Total sertlik (CaCO ₃ cinsinden)	0 mg/L
Sülfat	3 mg/L	Total alkalinite (CaCO ₃ cinsinden)	8 mg/L
Sülfid	0 mg/L	Fenolftalein alkalinite (CaCO ₃ cinsinden)	0 mg/L
Demir	_ mg/L	Hidrosit alkalinite (CaCO ₃ cinsinden)	0 mg/L
Silis	3.2 mg/L	Karbonat alkalinite (CaCO ₃ cinsinden)	0 mg/L
Nitrit	0.01 mg/L	Bikarbonat alkalinite (CaCO ₃ cinsinden)	8 mg/L
Nitrat	1.7 mg/L		

7.2 ⁷⁵Se Radyoizotopu Üretimi ve Ölçümler

Adsorpsiyon deneylerinin değerlendirilmesinde ölçüm sistemi olarak yüksek ayırma güçlü gama spektrometresi kullanılacağından, selenyum dioksit bileşiği (>% 99 saflıkta, Fluka) İTÜ TRIGA MARK II reaktöründe nötronlarla ışınlanarak radyoaktif ⁷⁵Se izotopu üretilmiştir ve bu izotopu içeren radyoaktif hale gelmiş olan selenyum dioksit bileşiği kullanılarak, radyoaktif adsorpsiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken eklenen SeO₂ miktarı çok az olduğundan çözelti özkütlesini değiştirmemektedir. Bu nedenle çözelti özkütlesi 1g/mL olarak alınmıştır ve örneklerin tartılması ile elde edilen değerleri hacimsel değerlerine eşit alınmıştır.

⁷⁵Se izotopunun gama spektroskopisinde ölçümlerinin değerlendirilebilmesi için kullanılan dedektörün enerji ve verim kalibrasyonları yapılmıştır. Gama spektrometri sistemi tarafından algılanabilecek en düşük ⁷⁵Se aktivitesinin bilinmesi, yapılacak adsorpsiyon deneylerinin doğru değerlendirilmesi için gereklidir; bu değerlendirme için algılama limiti, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin ışınlanması içeren deneylerle elde edilmiştir. Işınlama sırasında ışınlanan malzemenin bulunduğu noktadaki nötron akısının bilinmesi de ışınlanan malzemenin radyoaktivitesinin hesaplanabilmesi için gerekli olduğundan, ışınlama konumlarındaki nötron akıları deneylerle belirlenmiştir ve akı hesaplamalarında dedektör verimi göz önüne alınmıştır. Işınlamalar sonucu oluşan radyoaktivitenin hesaplanmasında, ışınlanan altın akı monitörlerinin aktiviteleri kullanılmıştır. Radyoaktif selenyumun aktivitesinin hesaplanmasında, SeO₂ ışınlamalarında kullanılan akı monitörlerinin aktivitesi ve akı tayini deneylerinde kullanılan akı monitörlerinin aktivitelerinin oranları kullanılmıştır. Ayrıca, aktivitesi ölçülen selenyumun kütlesinin hesaplanabilmesi için, ışınlanan SeO₂ bileşiği içindeki ⁷⁴Se izotopunun ne kadarının ⁷⁵Se izotopuna dönüştüğü de belirlenmiştir.

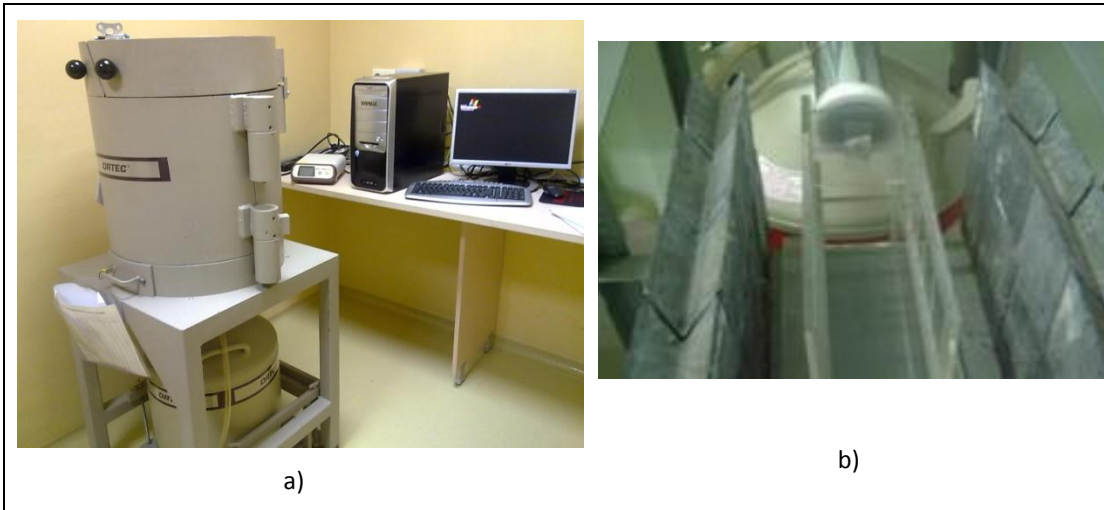
7.2.1 Nötron aktivasyonu ile ⁷⁵Se eldesi

Malzemelerin nötronlar ile bombardıman edilerek radyoaktif hale getirildiği NAA yönteminde, oluşan selenyumun radyoizotoplarının verdiği radyasyonların cinsi, enerjileri ve yarı ömürlerinden yararlanarak malzemelerin nitelik ve nicelik analizleri ışınlama, bekleme ve ölçüm süreleri ve nötron akısına göre hassasiyetle yapıldığından ve selenyumun hassasiyetle belirlendiği birçok çalışma literatürde yer aldığından (Dhillon ve Dhillon, 1999; Missana ve diğ., 2009; Montavon ve diğ., 2009), deneysel çalışmalarda selenyumun nötron aktivasyonu ile belirlenmesine karar verilmiştir. SeO₂ bileşiği toz halde ışınlanarak, adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak ⁷⁵Se radyoizotopu üretilmiştir. Bu kapsamda radyoaktif ⁷⁵Se çözeltisi hazırlanması için SeO₂ bileşiği, farklı zamanlarda I.T.U TRIGA MARK II Nükleer Araştırma Reaktöründe ışınlanarak radyoaktif SeO₂ bileşiği elde edilmiştir. Işınlamalarda hassas tartılmış 0.2 g SeO₂ bileşiği, polietilenden yapılmış kapaklı tüpe doldurulup kapağı kapatıldıktan sonra, polietilen veya alüminyum ışınlama tüpüne yerleştirilmiş ve reaktörün Tavşan Sisteminde (TS) ve/veya Merkezi Işınlama Kanalında (MIK) belirlenen sürelerde ışınlanmıştır. Bu doğrultuda beş farklı ışınlamada radyoaktif SeO₂ bileşiği üretilmiştir. Çizelge C.1'de TS'de ve MIK'nda gerçekleştirilen ışınlamalar ve uygulanan deneylerle ilgili bilgiler verilmektedir.

^{75}Se radyoizotopunu elde etmek için ışınlamalar, TS’de ve MİK’da 10 dakika olacak şekilde uygulanmıştır. Gama spektroskopik ölçümler bu ışınlamalarda elde edilen radyoaktivitelerin adsorpsiyon deneyleri için düşük olduğunu göstermiştir; bu nedenle daha yüksek aktivitelerin elde edilmesi için akının yüksek olduğu bilinen MİK’da 60 dakika süreyle ışınlamalar yapılmıştır. Reaktör içerisinde ışınlama konumuna göre nötron akısı değiştiğinden, tüm ışınlamalarda % 99.997 saflıkta ve 0.762 mm kalınlıkta nikel folyo ve/veya % 99.9918 saflıkta ve 0.0254 mm kalınlıkta altın folyo akı monitörleri olarak (Reactor Experiments Inc.) kullanılmıştır.

7.2.2 Gama spektroskopisinde kullanılan ölçüm sistemleri

Deneylerdeki radyoaktivite ölçümleri Düşük Seviyeli Radyoaktivite Ölçümleri Laboratuvarında (DSROL) bulunan gama spektroskopisi sisteminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.1a). Ayrıca akı tayini deneylerinde kullanılan bazı altın folyoların ölçümleri Nötron Aktivasyon Analiz laboratuvarında (NAAL) bulunan gama spektroskopik ölçüm sisteminde yapılmıştır (Şekil 7.1b).



Şekil 7.1 : İTÜ Enerji Enstitüsü a) DSROL b) NAAL.

Dikey kriyostatlı, n-tipi, koaksiyel saf germanyum gama dedektörünün (GAMMA-X HPGe) kurşun zırh içinde yer aldığı DSROL’de bulunan gama spektroskopik ölçüm sistemi, dijital sinyal üreten entegre gama spektrometresi (DSPEC jr. 2.0), GAMMA VISION-32 spektrum analiz yazılımı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Elektrik kesintilerinden etkilenmemesi için, sisteme kesintisiz güç kaynağı bağlanmıştır; laboratuvar ortam sıcaklığı klima sistemi ile sabit tutulmaktadır. Dedektör, içi ince bakır tabakayla kaplı 10 cm kalınlığında kurşun zırh içine yerleştirilmiştir. Dedektör 61.5 mm çapında ve 71.1 mm uzunluğundadır. Dedektör soğurucu yüzeyinde 0.76

mm kalınlığında karbon fiber ve 0.3 µm kalınlığında aktif olmayan germanyum bulunmaktadır. Dedektörün performans özellikleri Çizelge 7.5’de verilmiştir.

Çizelge 7.5 : DSROL’de bulunan dedektörün performans özellikleri.

Özellik	Ölçülen değer	Darbe şekillendirme süresi (µs)
Göreceli Verim 1,33MeV ⁶⁰ Co	% 45.7	6
Çözünürlük (FWHM) 1,33MeV ⁶⁰ Co	1.84 keV	6
Pik Şekli (FWTM/FWHM) ⁶⁰ Co	1.90	6
Pik Şekli (FWFM/FWHM) ⁶⁰ Co	2.58	6
Pik-Compton Oranı	66:1	6

Gama spektrumlarının analiz edilmesi için gama spektroskopi sisteminde kullanılan GAMMA VISION-32 yazılımı, radyoaktivite hesaplamalarında gereken net pik alanı, sayım belirsizlikleri, FWHM ve net pik alanı değerleri gibi verileri içeren bir liste üretir. Program kütüphanesinde her gama ışını enerjisi için bir radyonüklit aktivitesi ve her enerji piki için minimum ölçülebilir aktivite mevcutsa, örnekteki radyonüklitlerin ortalama aktivitesi de listelenir; uygun olmayan pikler aktivite hesaplamalarında kullanılmamaktadır. Program, analiz parametrelerini, kullanıcı girişlerini, pik listesini ve spektrumda bulunan radyonüklitleri .rpt uzantılı rapor dosyası, spc uzantılı spektrum dosyası ve .ufo uzantılı binary çıktı olarak raporlamaktadır. Şekil D.1 ve Çizelge D.1’de ⁷⁵Se radyoizotopu için .spc uzantılı spektrum dosyası ve .rpt uzantılı rapor dosyası çıktısı örnek olarak verilmiştir.

DSROL gama spektroskopik ölçüm sisteminde ön deneyler, Ç-ab ile K/S oranı ve süre deneyleri, R-sb’yle K/S oranı ve süre deneyleri ve 1. ve 2. organo-bentonit (HDPy ve HDTAB) deneyleri kanal aralığı 8K ve istatistiksel güvenli seviye aralığı 2 σ olmak üzere yapılmıştır; diğer tüm organo-bentonit, organo-inorgano ve inorgano-bentonitlerle yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise hassasiyeti arttırmak için, güvenli seviye aralığı 1 σ olarak ayar yapılmıştır. Örnek radyoaktiviteleri düşük olduğu için ölçümler sırasında ölü zaman %2’yi geçmemiştir.

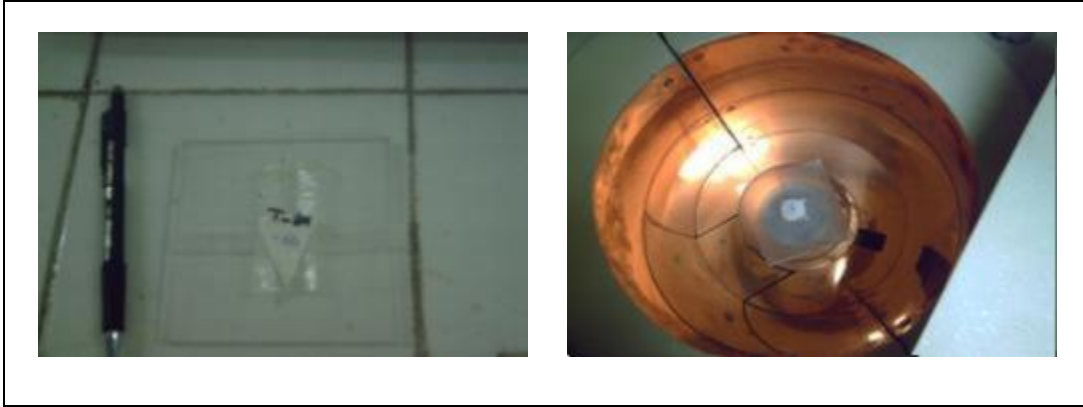
NAAL’ında bulunan gama spektroskopik ölçüm sistemi, yatay kriyostatlı, ters elektrotlu koaksiyel saf germanyum gama dedektörünün (REGe) yer aldığı dijital sinyal üreten entegre gama spektrometresi (Canberra Eagle Plus MCA), Genie 2000 spektrum analiz yazılımı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Program sonucu .pdf uzantılı rapor dosyası ve .cnf uzantılı spektrum dosyası üretilmektedir. Şekil D.2 ve Çizelge D.2’de ⁷⁵Se radyoizotopu için .cnf uzantılı spektrum dosyası ve .pdf uzantılı rapor dosyası çıktısı örnek olarak gösterilmektedir. Dedektörün performans özellikleri Çizelge 7.6’da verilmiştir

Çizelge 7.6 : NAAL’ında bulunan dedektörün performans özellikleri.

Özellik	Ölçülen değer	Darbe şekillendirme süresi (μ s)
Göreceli Verim $1,33\text{MeV }^{60}\text{Co}$	%48.7	2
Çözünürlük (FWHM) $1,33\text{MeV }^{60}\text{Co}$	1.79keV	2
Çözünürlük (FWTM) ^{60}Co	3.28	2
Pik-Compton Oranı	68.3:1	2

NAAL’ında bulunan gama spektroskopik ölçüm sisteminde kanal aralığı 4K ve istatistiksel güvenli seviye 2σ olmak üzere ayarlanmıştır. Örnek radyoaktiviteleri düşük olduğu için ölçümler sırasında ölü zaman % 2’yi geçmemiştir.

Örneklerin radyoaktivite seviyeleri göz önüne alınarak dedektör üstünden, 7 cm uzaklıktan veya 2 MB (18 cm) uzaklıktan ölçümler yapılmıştır (Şekil 7.2).



Şekil 7.2 : Ölçüm için hazırlanan ve dedektörde ölçülen örnek.

7.2.2.1 Aktivite zaman düzeltmeleri yapılması

Işınlanan numunelerin radyoaktivitesi yüksek olduğundan ışınlama sonrası alınan selenyum örnekleri hemen ölçülemedi. Bir süre sonra sayım yapıldığında ise, sayım yapılınca kadar geçen süre dikkate alınmak zorundadır; örneklerin ışınlamadan sonra ölçüme dek geçen bekleme zamanı düzeltmesi yapılmış aktiviteleri A (bozunum/s) denklem (6.4) aşağıdaki gibi düzenlenerek

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t_d} \quad (7.1)$$

hesaplanmıştır; ölçüm süresince olan bozunum yaklaşık 120 gün olan ^{75}Se yarı ömrü ölçüm süresine göre daha uzun olduğundan, dikkate alınmamıştır (Erdtmann ve Petri, 1986; ISO 18589-3, 2007; Yunus ve diğ., 2010; Perry 2004). Denklem (7.1)’de A ölçüm anındaki aktiviteye karşılık gelen, ölçüm süresi boyunca dedektörden algılanarak oluşturulan pik altındaki net pik alanı, t_d bozunum ya da bekleme süresi,

A_0 ışınlanmanın bittiği an için söz konusu olan aktiviteye karşılık gelen, net pik alanıdır.

Adsorpsiyon sonrası ^{75}Se izotopunun aktivitesinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ölçümlerin yapıldığı tarihteki ^{75}Se aktivitesi ile adsorpsiyon sonrası santrifüjlenerek katı ve sıvı fazın birbirinden ayrıldığı zamandaki ^{75}Se aktivitesi, birbirinden farklıdır. Adsorpsiyon sonrası ayırım yapıldıktan sonra, ölçüm yapılıncaya kadar geçen sürede de bozunum devam ettiğinden zaman düzeltmesi yapılmalıdır. Örneklerin ^{75}Se aktivitesi aynı ölçüm koşullarında ölçülerek adsorpsiyon sonrası ayırma işlemi yapıldığı andaki aktiviteleri denklem (7.1)'de verilen eşitlikten yararlanılarak elde edilen aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

$$A_0 = A \cdot e^{\lambda \cdot t_d} = \frac{P}{t_m} \cdot e^{\lambda \cdot t_d} \quad (7.2)$$

Bu denklemlerde A, t anındaki aktivite (bozunum/saniye), P ölçüm süresi boyunca dedektörden algılanarak oluşturulan pik alanı altındaki toplam bozunum sayısı, t_m ölçüm süresi, t_d bozunum süresi, A_0 adsorpsiyon deneyi sonrasında ayrılan çözeltinin aktivitesi ve λ ^{75}Se radyonüklitinin radyoaktif bozunum sabitidir. Bu sabit denklem (7.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

7.2.2.2 Enerji ve verim kalibrasyonunun yapılması

Dedektörün enerji kalibrasyonu, dedektöre giren partikül enerjisinin hangi kanalda depolandığını belirleyen denklem (6.6)'da bulunan a_1 , a_2 ve a_3 katsayılarının en küçük kareler yöntemi ile belirlenmesi ile elde edilmiştir; bu amaçla enerjisi bilinen ^{152}Eu standart nokta kaynağının spektrumu, gözlenen piklerin enerjileri ve piklerin algılandığı kanal numaraları kullanılmıştır; kaynağın özellikleri Çizelge 7.7'de verilmektedir (DKD-K-36901-000386, 2006).

Çizelge 7.7 : Eu-152 kaynağının nükleer özellikleri.

Kaynak	Aktivite	Yarı ömür	Enerji (Şiddet)
Eu-152	40810 Bq	13.542 yıl	121.78 (28.4)
			244.69 (7.616)
			344.28 (26.6)
			411.12 (2.23)
			443.965 (2.839)
			778.9 (13)
			964.13 (14.3)
			1408.01 (20.9)

Sistemin verim kalibrasyonunu yapabilmek için, ilk üretildiği zamandaki aktivitesi bilinen ve sertifika edilmiş Eu-152 standart nokta kaynağı kullanılmıştır. Kaynak ile NAAL sisteminde 28 cm uzaklıktan 15 saat süre ile, DSROL sisteminde 18 cm

uzaklıktan 4 saat süre ile ve 7 cm uzaklıktan 202 saniye süresince belirli tarihlerde ölçümler yapılmıştır. Denklem (7.1) kullanılarak, kaynağın verim ölçümlerinin yapıldığı gündeki aktivitesi hesaplanmıştır; daha sonra denklem (6.7)'da kaynağın ölçüm günündeki aktivitesi (Bq), net pik alanı (bozunum/s) ve kaynağın yaydığı gama ışınlarının yayınlanma olasılığı yerine yerleştirilerek, farklı enerjilerdeki dedektör verimleri hesaplanmıştır.

Dedektörün ⁷⁵Se radyoizotopunu algılama verimini hesaplayabilmek için, ⁷⁵Se radyonüklitinin 121.12 keV gama enerjisine (Çizelge 3.1) yakın değerinde gama radyasyonu yayınlayan, sertifika edilmiş Eu-152 standart nokta kaynağının 121.78 keV enerjili pikinden yararlanılmıştır. Dedektörün akı belirlemelerinde kullanılan 411.80205 keV enerjideki ¹⁹⁸Au radyoizotopunu algılama verimini hesaplayabilmek için, sertifika edilmiş Eu-152 standart nokta kaynağının 411.12 keV enerjili piki kullanılarak dedektör verimi hesaplanmıştır.

7.2.3 Algılanabilir en düşük aktivitenin belirlenmesi

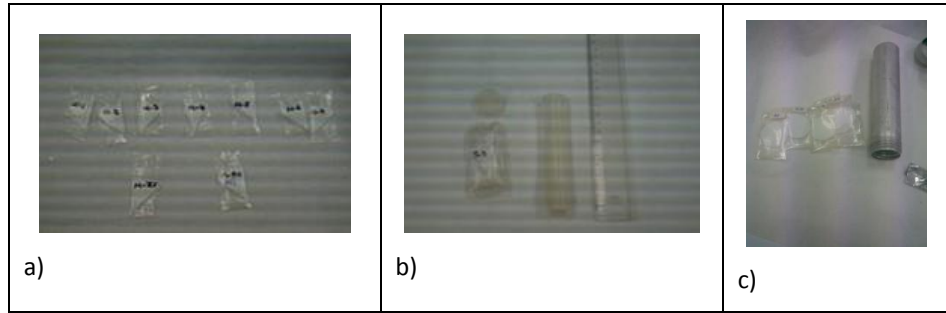
MDA değerinin hesaplanmasında, ORTEC yöntemi kullanılmıştır. Algılanabilir en düşük aktivite miktarını belirlemek için 7 cm uzaklıktan ölçüm yapılmıştır; DOR değeri 1 olarak alınmıştır. MDA ¹⁵²Eu'nin 121 keV enerjideki verimi, ⁷⁵Se'in 121 keV'deki yayınlanma olasılığı verileri ve denklem (6.8)'de hesaplanan pik altındaki alan değeri denklem (6.9)'da yerine yerleştirilerek elde edilmiştir.

7.2.4 Algılama limitinin belirlenmesi

Radyoaktif selenyumun adsorpsiyonunu incelemek amacıyla yapılacak deneylerde, gama spektroskopi sisteminin algılayabileceği en düşük ⁷⁵Se miktarı, adsorpsiyon sonrası çözeltilerde belirlenebilecek minimum selenyum miktarının bilinmesi için, gereklidir. Radyoaktivite ölçümlerinde belirlenmesi istenen izotopun enerjisine, ışınlama koşullarına, gama spektroskopik sistemin özelliklerine göre algılanma limiti değişir. Selenyum için deney koşullarındaki algılanma limitini belirlemek amacıyla, literatürdeki bilgilerden yararlanılarak deneyler tasarlanmıştır.

Algılanma limitinin belirlenmesi için yapılan ilk ışınlama deneylerinde, selenyum dioksit ve saf su kullanılarak 0.182; 0.098; 0.054; 0.007 molariteye sahip çözeltiler hazırlanmış ve bunlardan mikro pipetle (Eppendorf Digital Micropipette) alınan 100 µL çözelti filtre kâğıdına (Whatman 40) emdirilerek naylon poşetlerde paketlenmiştir. Mikro pipetin kullanımından olabilecek hataları elimine etmek için mikro pipet tartılarak kalibre edilmiştir; ışınlanacak çözeltilerin hazırlanmasında bu kalibrasyon dikkate alınmıştır.

Ayrıca kullanılan saf sudan, filtre kağıdından, paket olarak kullanılan poşetten veya paketlenmede kullanılan banttın kaynaklı bir selenyum radyoaktivitesinin olup olmadığını anlamak için de, saf su emdirilmiş filtre kağıdı da paketlenerek ışınlanmaya gönderilmiştir (Şekil 7.3a). Hazırlanan bu örnekler İ.T.Ü. TRIGA Mark II MIK ve TS'nde nötronlarla 10 dakika süre ile ışınlanmıştır. Daha sonraki ışınlamalardaki nötron akı farklılıklarını belirleyebilmek ve gereken aktivite düzeltmelerini yapabilmek amacıyla, örneklerle birlikte ışınlama monitörü olarak nikel folyo de ışınlanmıştır. TS'de ışınlanan numuneler kapaklı polietilen ışınlama tüpüne yerleştirilirken, MIK'nda ışınlanacak numuneler kapaklı alüminyum tüp içine yerleştirilerek tüpün ağzı yapıştırılmıştır (Şekil 7.3b, c).



Şekil 7.3 : a) Işınlama için hazırlanmış örnekler b) TS'de c) MIK'da ışınlamada kullanılan tüpler.

Algılanma limitinin belirlenmesi için yapılan ikinci ışınlama deneylerinde, 0.183; 0.090; 0.054; 0.007 molariteye sahip çözeltilerden mikro pipetle alınan ikişer adet 200 µL çözelti filtre kağıtlarına emdirilmiş ve paketlenmiştir; tartımla ilgili farklılıkları belirlemek amacıyla, poşet içerisine yerleştirilen filtre kağıtları da çözelti emdirilmeden önce ve emdirildikten sonra tartılmıştır. Çalışma koşullarının tekrarlanabilirliğini belirlemek için TS'ndeki 10 dakikalık kısa ışınlama tekrarlanmıştır; ilaveten farklı ışınlama konumu ve süreleri için değişecek limitleri belirleyebilmek amacıyla MIK'nda 60 dakikalık uzun ışınlama yapılmıştır. NAAL sisteminde gerçekleştirilen ölçümlerde MIK'da ışınlanan örnekler 10 dakika süre ile, TS'nde ışınlanan örnekler 15 dakika süre ile sayılmıştır. DSROL'de (18 cm uzaktan) gerçekleştirilen ölçümlerde sayım süresi her iki sistemde ışınlanan örnekler için 10 dakika olarak alınmıştır. Işınlama anındaki aktiviteleri bozunum/s cinsinden denklem (7.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

7.2.5 Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi deneyleri

Bu amaçla önce reaktör nötron akısı belirlenmesi deneyleri ve daha sonra nötron aktivasyonu ile üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi deneyleri yapılmıştır.

7.2.5.1 Reaktör nötron akısı belirlenmesi deneyleri

Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi için reaktördeki akının, dolayısıyla, termal ve epitermal akıların hesaplanması gerekir. Bu amaçla çok küçük miktarda kesilen ve tartılan iki altın folyodan (% 99.9918 saflıkta ve 0.001 inç kalınlıkta, Reactor Experiments Inc.) bir tanesi saf kadmiyumdan yapılmış kap (15mm çap ve 1.016 mm kalınlık, Reactor Experiments Inc.) içine yerleştirilmiştir; sonra bu akı monitörleri İTÜ TRIGA MARK II Araştırma Reaktörü Tavşan Sistemi'nde 10 dakika süresince ışınlanmıştır. Deney iki kere tekrarlanmıştır. Akı tayini hesaplamalarında kullanılacak altının ^{198}Au izotopunun atomik kütlesi ve nükleer özellikleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7.8 : ^{198}Au nükleer özellikleri, (Firestone, 1998).

M_{Au} (g)	$a_{\text{Au-197}}$ (%)	$t_{1/2}$ (gün)	E (keV)	$I_{\text{Au-198}}$ (%)	$\sigma_{\text{Au-197}}$ (cm^{-2})	I_{epi} (cm^{-2})
196.6656	99.15	2.69517	411.80205	96	$9.88 \cdot 10^{-23}$	$1.55 \cdot 10^{-21}$
			675.8836	0.804		
			1087.684	0.159		

7.2.5.2 Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenmesi deneyleri

Işınlamalarla üretilen SeO_2 bileşikleri ile hazırlanan çözeltilerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan 10 mL'lik çözeltilerin en düşük ve en yüksek aktivitelerinin ve ışınlanan bileşiğin ne kadarının aktiflendiğinin belirlenmesi amacıyla, 7.2.1.1 bölümünde bahsedilen mutlak yöntemle aktivasyon analizi uygulanmıştır. Seçilen dört modifiye ürünle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, konsantrasyonu 0.1 - 4 mM aralığında değişen çözeltilerden alınan 10 mL kullanılmıştır; kullanılan çözeltilerin aktiviteleri **(6.16)** denklemi ile hesaplanmıştır. Daha sonra **(6.16)** denklemi ile **(6.17)** denkleminin birbirine eşitlenmesi ile elde edilen **(6.18)** denklemi, ^{152}Eu standart nokta kaynağının 121,78 keV için elde edilen verimi ve Çizelge 7.9'daki veriler kullanılarak, aktiflenen selenyum miktarları ve aktiflenen selenyum miktarı göz önüne alınarak ve **(6.2)** denklemi kullanılarak çalışma koşullarında deney tüplerindeki aktivite hesaplanmıştır.

Çizelge 7.9 : Aktiflenen selenyum miktarının hesaplanmasında kullanılan veriler, (Erdtman ve Kayyser, 1988; Pfennig ve diğ., 1995).

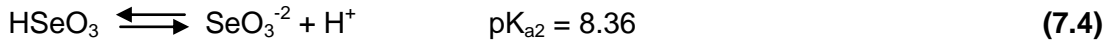
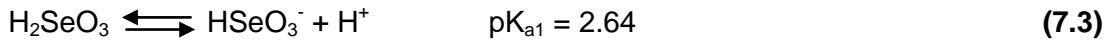
M_{Se} (g)	$a_{\text{Se-74}}$ (%)	M_{SeO_2} (g)	$t_{1/2}$ (gün)	$\sigma_{\text{Se-74}}$ (cm^{-2})	$I_{\text{Se-75}}$ (%)
78.96	0.89	110.9588	119.769	$4.6 \cdot 10^{-23}$	17

7.3 Adsorpsiyon ve Modifikasyon Deneyleri

7.3.1 Adsorpsiyon deneyleri ve ilgili hesaplamalar

Bentonitlere adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, öncelikle bentonitlerle katı sıvı oranı ve selenyum konsantrasyonunun Çankırı ara bentonitine adsorpsiyonuna etkilerinin incelendiği ön deneyler ve katı/sıvı oranının ve sürenin Ç-ab'ne ve Reşadiye sodyum bentonitine adsorpsiyonuna etkilerinin incelendiği deneyler yapılmıştır.

Deneylerde selenyum dioksit bileşiği ile hazırlanan çözeltiler kullanıldığından, bu bileşiğin suyla oluşturacağı türlerin bilinmesi adsorpsiyonun anlaşılmasında önemlidir; suyla temas eden (+IV) değerlikli selenyum dioksit bileşiği, selenyöz asidi (H_2SeO_3) oluşturur. Selenyöz asit çözeltide pH'a bağlı olarak farklı türlerde bulunabilir; bu türler asitlik sabiti değerleri kullanılarak belirlenmektedir. (+IV) değerlikli selenyum dioksit bileşiğinin suda çözünmesiyle oluşan reaksiyonlar ve güncellenmiş asitlik sabiti değerleri aşağıdaki gibidir (Wang ve diğ., 2007):



Çözelti içinde bulunan farklı selenyum türlerinin konsantrasyonları ve farklı pH değerleri için

$$[H_2SeO_3] = \alpha_0 [Se (IV)]_D \quad (7.5)$$

$$[HSeO_3^-] = \alpha_1 [Se (IV)]_D \quad (7.6)$$

$$[SeO_3^{-2}] = \alpha_2 [Se (IV)]_D \quad (7.7)$$

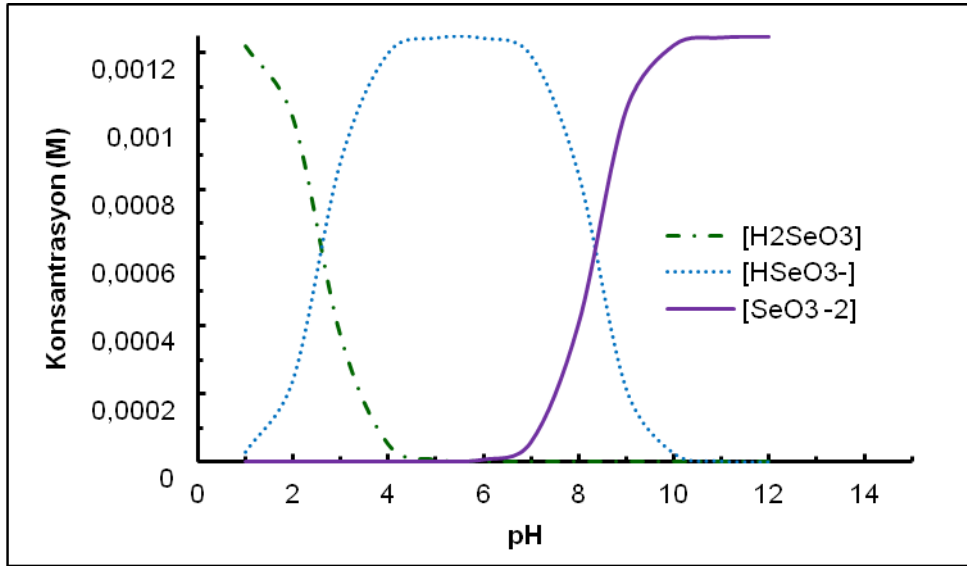
$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (7.8)$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (7.9)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+] \cdot K_{a1}}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (7.10)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (7.11)$$

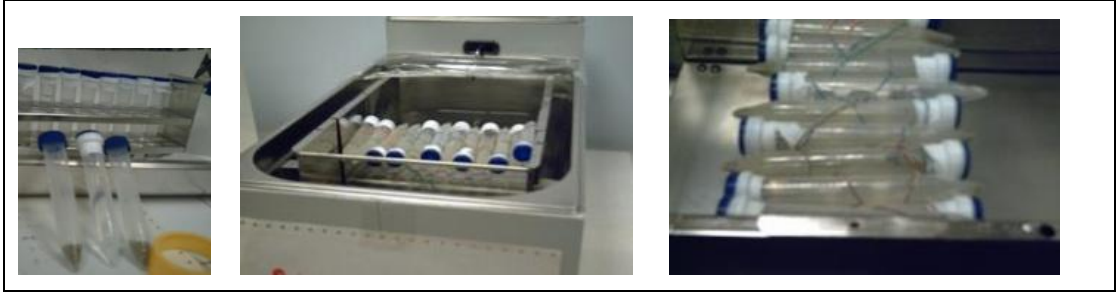
denklemleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Denklemlerde çözelti içinde dispers halde bulunan toplam +IV değerlikli selenyum konsantrasyonu $[Se(IV)]_D$, çözeltideki H^+ (hidrojen) iyonu konsantrasyonu $[H^+]$, +IV değerlikli selenyum konsantrasyonunun H_2SeO_3 kesri α_0 , +IV değerlikli selenyum konsantrasyonunun $HSeO_3^-$ kesri α_1 , +IV değerlikli selenyum konsantrasyonunun SeO_3^{2-} kesri α_2 , 1. Asitlik sabiti K_{a1} , 2. Asitlik sabiti K_{a2} olarak tanımlanmıştır (Wang ve diğ., 2007). Çizelge E.1'de selenyum dioksit kullanılarak hazırlanan 1 mM H_2SeO_3 çözeltisiyle farklı pH'lar için elde edilen tür grafiği verileri ve Şekil 7.4'de bu veriler kullanılarak oluşturulan tür grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.4 : H_2SeO_3 asidi türlerinin pH'a bağlı değişimini gösteren tür grafikleri.

Selenyum dioksitin tür grafiği (Şekil 7.4) göz önüne alındığında, sulu çözeltilerde farklı pH aralıklarında farklı bileşiklerin oluştuğu gözlenir; bu nedenle de adsorpsiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri, ortamdaki selenyum bileşiğinin yapısı hakkında bilgi verecektir.

Deneylerde kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır; bu doğrultuda 15 mL kapasiteli polikarbonat santrifüj tüplerine, belirlenen katı/sıvı oranında bentonit veya modifiye ürünlerinden katılmış ve üzerine hazırlanan radyoaktif selenyum dioksit çözeltisinden 10 mL eklenmiştir. Bentonitler, nem tayini yapılarak belirlenen nem yüzdesi de göz önüne alınarak hesaplanan miktar kadar, tartılarak kullanılmıştır. Çalkalama sırasında meydana gelebilecek herhangi bir sızıntıyı önlemek için hazırlanan örneklerin kapakları kapatıldıktan sonra teflon bantla da sarılmıştır (Şekil 7.5). Örnek hazırlama sırasında meydana gelecek hataları minimize etmek için tüpler boşken, bentonit eklendikten sonra ve radyoaktif selenyum dioksit çözeltisi eklendikten sonra tartılmıştır.



Şekil 7.5 : Adsorpsiyona hazırlanan örnekler ve çalkalayıcı su banyosunda deneyler.

Örnekler yatay olarak, çalkalayıcı su banyosuna (Nüve ST402) yerleştirilmiştir ve 25 °C sıcaklıkta ve 250 devir/dakika hızda belirlenen sürelerde çalkalanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda sistemden alınan tüpler, 3000-5000 devir/dakika dönüş hızında olmak üzere, bentonit deneylerinde 1-3 saat, modifiye ürünlerde ortalama 5 dakika santrifüjlenerek (Heraus Labofuge A) katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Bentonitlerde santrifüj süresinin bu kadar uzun tutulmasının nedeni iki fazın birbirinden ayrılmasında karşılaşılan sorundur; yeterince çökmenin olmaması nedeniyle süre uzun tutulmaktadır. Şekil 7.6'da adsorpsiyon sonrası örneklerin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 7.6 : Adsorpsiyon sonrası örneklerin görüntüsü.

Ön deneylerde katı faz üzerinde kalan çözeltilerden 100 mikro litre alınarak filtre kağıdına (Whatman 40) emdirilmiş, naylon ile paketlenmiş ve radyoaktivite zaman düzeltmesi için ayırım saati not edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çökelti üstünde kalan çözeltilerden alınan çözeltilerin miktarının daha fazla olması, daha yüksek aktivite vereceğinden, ölçüm sırasında meydana gelebilecek hataları da azaltacaktır. Bu nedenle, diğer deneylerde alınan çözeltilerin miktarı artırılarak mikro pipetle (Brandt Transferpette) 3 veya 4 mL çözeltiler alınmış ve daha önceden tartılmış radyoaktivitenin ölçüleceği ölçüm şişelerine aktarılmıştır. Çözeltinin tüpten alınma saati dikkate alınmış ve daha sonraki hesaplamalarda çözeltilerin ayrılma anlarındaki aktiviteleri hesaplanmıştır. Başlangıç çözeltisinin radyoaktivitesi ile

adsorpsiyon sonrası örneklerden alınarak ölçüm şişelerine aktarılan çözeltilerin radyoaktivitelerini karşılaştırabilmek için, referans (blank) oluşturmak üzere her deney setinde kullanılan başlangıç çözeltisinden aynı miktarda çözelti bir ölçüm şişesine alınmıştır. Tüplerde kalan çözeltilerde pH ölçümleri pH metre (Extech Instrument Oyster) kullanılarak yapılmıştır. Şişelerde bulunan çözeltilerdeki ⁷⁵Se radyoizotopunun radyoaktiviteleri, ⁷⁵Se izotopunun 136.0 keV'deki (Çizelge 3.1) gama ışınları için, aktivite düzeylerine göre 10 dak ile 15 saat arasında değişen sürelerde, DSROL'de bulunan gama spektroskopisi sisteminde ölçülerek analiz edilmiştir. Deneylerde adsorpsiyon hesaplamalarının yapılabilmesi için, başlangıç çözeltilerinin aktivite miktarının bilinmesi gerekir. Aktivite miktarı radyoaktif madde miktarı ile doğru orantılı olduğundan, referans ve örnek çözeltilerin aktivite miktarları ile referans çözeltinin konsantrasyonu arasında oranlama yapılarak çözeltide kalan konsantrasyon hesaplanabildiğinden, örneklerin ölçülen aktivite miktarları, referans çözeltilerin aktivite miktarları ile karşılaştırılarak, adsorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonları belirlenmiştir. Ölçümün yapıldığı tarihteki bozunum sayısı (geçen sürede de bozunum devam ettiğinden) adsorpsiyon sonrası ayrılan çözeltinin aktivitesinden farklıdır; bunlara ilaveten radyoaktivite ölçümleri yapılan adsorpsiyon ve referans çözeltilerinin küçük şişelerdeki hacimleri tam olarak 3 mL alınamadığından, sonuçların karşılaştırılabilmesi amacıyla denklem (7.2) kullanılarak aktivitesi belirlenen örneklerin, hacim düzeltilmesi 1 mL için yapılmıştır. Örneklerdeki adsorpsiyon miktarları, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon verimi, dağılım katsayısı değerleri denklem (6.26), (6.27) ve (6.28) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu deneylerde adsorpsiyon performanslarının düşük olması nedeniyle, çalışma kapsamında çeşitli organik ve inorganik bileşiklerle modifiye bentonitler üretilerek, adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Tüm bu deneylerin sonunda optimum adsorpsiyon koşullarını belirleyebilmek için, üretilen organo-, organo-inorgano- ve inorgano-bentonitler arasından seçilen dört modifiye ürün ve sR-sb kullanılarak

- Adsorplayan madde miktarının etkisini tespit etmek için katı/sıvı oranına,
- Adsorpsiyon kinetiğini belirleyebilmek için süreye,
- Ortam pH'nın adsorpsiyon mekanizmasına etkisini anlamak için pH'a,
- Adsorplanan madde miktarının etkisini anlamak için ⁷⁵Se konsantrasyonuna bağlı deneyler gerçekleştirilmiştir.

7.3.1.1 ⁷⁵Se izotopu ölçümleri ve konsantrasyon hesaplamaları

Adsorpsiyon sonrası ölçüm şişelerine alınan selenyum çözeltileri gama spektroskopi sisteminde GAMMA-VISION-32 yazılımı ile analiz edilmiştir ve ⁷⁵Se izotopunun 136.0 keV'de yayınlanan gama ışınları kaydedilmiştir. Analiz raporunda sayım zamanı, sayım süresi, algılanan gama ışınlarının enerjileri, bu enerjilerin kapsadığı pik altındaki net alan ve net alan belirsizliği gibi veriler elde edilmektedir. Pik altındaki net alanda ölçüm süresi boyunca elde edilen bozunum sayısı bulunmaktadır. Ayrıca, ölçümler farklı zamanlarda gerçekleştirilmek zorunda olduğu için aktivite belirlenirken zaman düzeltilmesi yapılması gerekli olmaktadır.

Adsorpsiyon deneyinde kullanılan örnekler santrifüjledikten sonra çözülden belirli bir miktar alınarak ölçüm şişelerine aktarılır. Yapılan deneylerdeki adsorpsiyon belirleyebilmek için başlangıç çözeltisinin aktivitesi de ölçülmelidir. Radyoaktif selenyum dioksit kullanılarak hazırlanan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu bilindiğinden adsorpsiyon sonrası santrifüjlenmiş deney çözeltilerinden alınan çözelti miktarına eşit miktarda alınan referans çözeltisinde ölçüm şişelerine alınarak, başlangıç çözeltisinin ⁷⁵Se aktivitesi gama spektrometri sisteminde ölçülerek belirlenir.

Başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu bilindiğinden ve başlangıç çözeltisinin ve adsorpsiyon sonrası çözültide kalan ⁷⁵Se'in aktiviteleri ölçülerek çözeltinin ölçüm şişelerine alındığı andaki aktiviteleri hesaplanarak bulunduğundan, bu bilgiler kullanılarak adsorpsiyon sonrası çözültide kalan selenyum konsantrasyonu hesaplanır. Hesaplamalarda 1 g çözelti 1 mL çözültiye eşdeğer kabul edilmiştir. Birim başlangıç çözeltisi için hesaplanan aktivite ve başlangıç çözeltisinin molaritesinden yararlanılarak, adsorpsiyon sonrası ayrılan çözelti için birim çözelti aktivitesine karşılık gelen molariteleri hesaplanmıştır.

7.3.1.2 Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi ve dağılım katsayısı hesaplanması

Tüm adsorpsiyon deneyleri hesaplamalarında, adsorplayan madde olarak kullanılan bentonitlerin ve modifiye ürünlerinin ⁷⁵Se adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç ⁷⁵Se konsantrasyonu ile çözültide kalan ⁷⁵Se konsantrasyonu arasındaki fark kullanılarak (6.26) denklemine göre hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verimleri (6.27) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde elde edilen veriler ve (6.28) denklemi kullanılarak adsorpsiyon deneyleri için dağılım katsayıları hesaplanmıştır.

7.3.2 Bentonitlerle Deneyler

7.3.2.1 Çankırı ara bentoniti ile deneyler

Ön deneyler

Katı/sıvı oranı ve selenyum konsantrasyonunun etkileri incelemek amacıyla, Çankırı ara bentoniti (Ç-ab) ile yapılan adsorpsiyon ön deneylerinde Ç-ab'nin %100 ve %200 KDK'ni sağlayacak konsantrasyonlarda selenyum dioksit çözeltileri hazırlanmıştır ve bu çözeltilerle farklı katı/sıvı oranları için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 65.1 mM ve 32.6 mM konsantrasyonunda hazırlanan iki stok çözeltiden seyreltilerek elde edilen çözeltiler kullanılmıştır; çözeltilerden birincisinin % 15'i, ikincisinin tamamı radyoaktif SeO_2 'den oluşmaktadır. Ara bentonit ile katı/sıvı oranı ve konsantrasyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve bentonitlerle ilgili bilgiler Çizelge F.1'de verilmiştir.

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri

Ara bentonit kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla önce optimum katı/sıvı oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için 0.0345 g radyoaktif SeO_2 ile 250 mL hacminde 1.2 mM konsantrasyonunda hazırlanan çözelti kullanılarak, 1, 12.5, 25, 50, 100 ve 200 g/L katı/sıvı oranları için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deney için ikişer örnek hazırlanmıştır, örnekler 4 kez ölçülmüştür. Her bir deney iki set olarak uygulandığından, her bir örnek için verilen ortalama aktivite değerleri ve referans çözeltilerin konsantrasyonları göz önüne alınıp, adsorpsiyon sonrası ortalama çözelti konsantrasyonu değerleri kullanılmıştır.

Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri

Çankırı ara bentonit kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleriyle optimum süre belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için ışınlanan SeO_2 bileşiğinden hazırlanan 1.2 mM konsantrasyonunda 250 mL'lik stok çözelti kullanılarak, örneklerle, 50 g/L katı sıvı oranına göre, 1, 6, 15, 24, 72,168 saat süreler için adsorpsiyon deneyi yapılmıştır ve her süre için üç örnek hazırlanmıştır. Bu nedenle, sonuçlarda ortalama alınmıştır.

7.3.2.2 Reşadiye sodyum bentoniti ile deneyler

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, daha önceki deneylerde kullanılan Ç-ab yerine, KDK değeri daha yüksek olan sodyum bentonit kullanılması uygun görüldüğünden

optimum katı/sıvı oranının belirlenmesi amacıyla R-sb kullanılarak deneyler yapılmıştır. Daha önce Ç-ab ile yapılan katı/sıvı oranı tayini deneyi göz önüne alınmış ve 0 - 50 g/L katı/sıvı oranı için adsorpsiyondaki değişimin daha detaylı gözlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu doğrultuda, hazırlanan 1 mM'lık çözeltiler kullanılarak, 0.5, 1, 5, 10, 50 katı/sıvı oranları için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Her katı/sıvı oranı için ikişer örnek hazırlanmıştır.

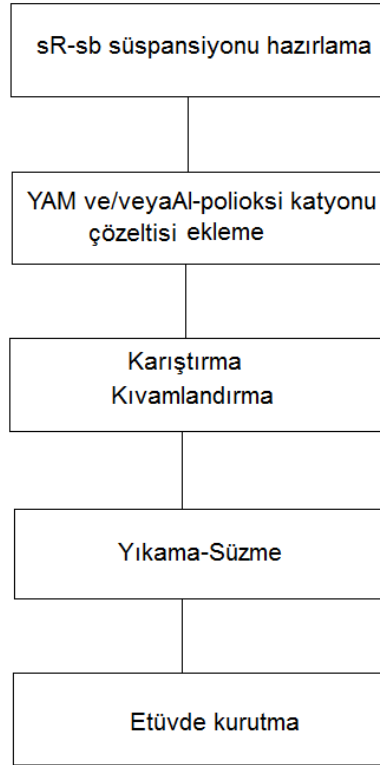
Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri

R-sb ile gerçekleştirilen süreye bağlı adsorpsiyon deneylerinde, radyoaktif selenyum dioksit bileşiğinden 1 mM konsantrasyonunda 1 L stok çözelti hazırlanmıştır. Örneklerle katı/sıvı oranı deneylerinde belirlenen 10 g/L katı sıvı oranı için 0.5, 1, 3, 6, 15, 24, 72, 120 ve 168 saat sürelerde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

7.3.3 Bentonit Modifikasyonu ve İlgili Deneyler

7.3.3.1 Modifiye bentonit üretimi ve üretim koşullarının adsorpsiyona etkisi

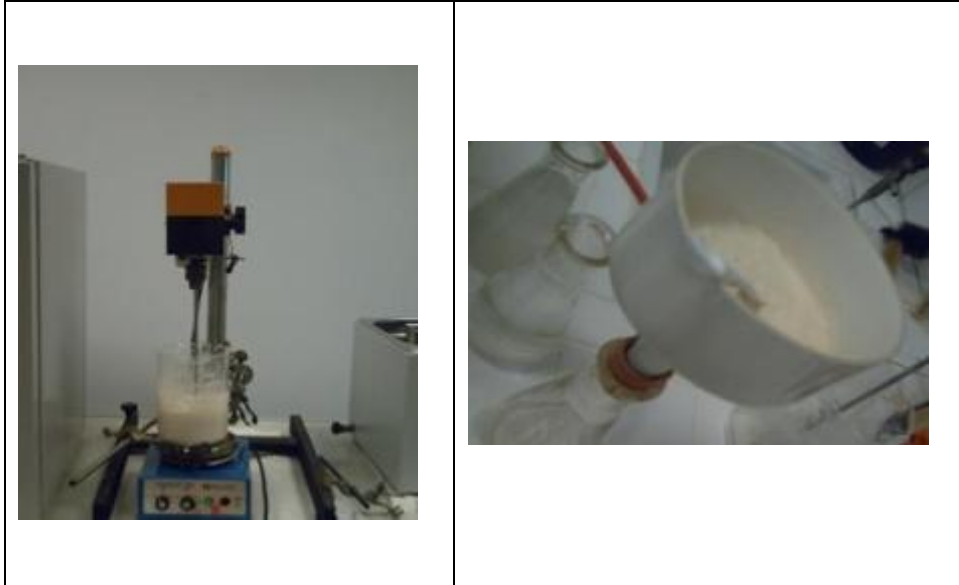
Bu bölümde, organo-, inorgano- ve organo-inorgano-bentonit üretimi ve üretim koşullarındaki değişimin selenyum adsorpsiyonuna etkisi konularında bilgi verilmektedir; Şekil 7.7'de üretim aşamaları genel olarak gösterilmektedir.



Şekil 7.7 : Modifiye bentonit üretimi aşamaları

Organo-bentonit üretimi

Organo-bentonitin üretilmesi için karışımdaki bentonit miktarının ağırlıkça yüzdesi istenen değerde olacak miktarda bentonit distile suda manyetik karıştırıcı (Ika-Mag Rh) ile yarım saat karıştırılır; böylece kil süspansiyon hazırlanarak reaksiyon verimini düşüren topaklaşma engellenmiş olur. Bentonitin KDK değerine göre modifikasyonda kullanılacak YAM miktarı denklem (5.1) kullanılarak hesaplanır, sudaki çözeltisi hazırlanır ve önceden açılmış killere yavaş yavaş eklenerek 45°C'de mekanik karıştırıcı (Nüve ST 402) belirlenen sürede karıştırılır. Deney sonunda elde edilen ürün, vakum pompası (Vacuubrand) kullanılıp, süzgeç kağıdından (Whatman 40) süzülerek ortamdan ayrıştırılır. Şekil 7.8'de organo-bentonit üretimi aşamalarından görüntüler yer almaktadır.



Şekil 7.8 : Organo-bentonit üretimi aşamaları.

Üretilen organo-bentonitler üzerinde kalan iyonların varlığı adsorpsiyon özelliklerini etkileyeceğinden, malzeme üzerindeki bu iyonlar giderilinceye kadar üretilen organo-bentonitler distile su ile yıkanarak süzülür. Bu iyonların süzüntüdeki varlığına hazırlanan gümüş nitrat çözeltisi ile veya iletkenlik ölçümü yapılarak karar verilmiştir. 50 mL'lik süzüntüye 2 mL 0.27 M AgNO_3 eklenerek süzüntü beyaz renkli çökel oluşmayana kadar (Şekil 7.9), ya da Cl^- iyonunun varlığının bir göstergesi olan iletkenlik yıkama suyunda sabit kalıncaya kadar veya 50 μS değerinin altına düşünceye kadar yıkama işlemine devam edilmiştir.



Şekil 7.9 : Süzüntülerde Cl- tespiti için yapılan AgNO_3 testi.

Daha sonra elde edilen organo-bentonitler bir gece $40-60^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda etüvde kurutulup, agat havanda öğütülmüştür; kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 : Üretilen organo-bentonitlerden örnekler.

Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM türünün adsorpsiyona etkisi

Modifiye bentonit üretiminde kullanılacak YAM türünü belirlemek için heksadesil piridinyum klorür mono hidrat (HDPy-Cl) ve heksadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA-Br) kullanılarak, karışımdaki kil miktarı ağırlıkça % 3 olmak üzere ham R-sb ile iki farklı organo-bentonit üretilmiştir. Selenyum dioksit çözeltilerinde selenyum anyonik yapılarda olduğundan, adsorplayan madde olarak üretilen organo-bentonitin yüzey yükünün pozitif olması gereklidir. Literatürde bentonitlerle üretilen organo-bentonit yüzeyinin pozitif olması için ara tabakada iki tabakalı veya yamalı iki tabakalı bir yapının oluşması gerektiği ve bununda bentonitin %100 KDK'nin üzerinde bir miktarda YAM kullanılarak gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Majdan ve diğ., 2005; Riebe ve diğ., 2001; Bors ve diğ., 2000). Bu bilgiler dikkate alınarak, % 200 KDK oranında YAM kullanılmasına karar verilmiştir.

Üretilen organo-bentonitlerle ikişer adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.2'de verilmiştir.

Organo-bentonit üretim koşullarındaki değişimin, ⁷⁵Se adsorpsiyonunu etkileyip etkilemediğini ve organik malzeme ile montmorillonit minerali arasındaki etkileşim mekanizmasını tam olarak açıklayabilmek için, saflaştırılmış sodyum bentonit kullanılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle, bu aşamadan sonra yapılan deneysel çalışmalarda İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'nden temin edilen hidrosiklonda saflaştırılmış Na⁺-bentonit kullanılmıştır (Boylu ve diğ., 2010).

Organo-bentonit üretiminde kullanılan kıvam süresinin adsorpsiyona etkisi

Organo-bentonit üretiminde üretim koşullarındaki değişimin ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için karışımdaki kil miktarı ağırlıkça %3 olmak üzere sR-sb ile üç farklı koşulda bentonitin KDK'nin %200'ünü sağlayacak kadar HDPy-Cl kullanılarak modifikasyon yapılmıştır. Birinci tür modifikasyonda elde edilen karışım 20 saat 40°C etüvde kıvamlandırılmıştır, ikincisinde 5 dakika mikrodalgada fırında kıvamlandırılmıştır, üçüncüsünde de kıvamlandırma işlemi uygulanmamıştır. Daha sonra, karışımlardaki Cl⁻ iyonunun varlığı gümüş nitrat testi ile belirlenmiştir.

Organo-bentonit üretiminde üretim koşullarındaki değişimin adsorpsiyona etkisini görmek için gerçekleştirilen üç farklı modifikasyonla üretilen her bir organo-bentonitle ikişer adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan

çözelti ve modifiye ürünler ve farklı kıvamlandırma koşulları ile ilgili bilgiler Çizelge F.3'de verilmiştir.

Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının adsorpsiyona etkisi

Organo-bentonit üretiminde daha az miktarda YAM kullanımının adsorpsiyona etkisini görmek için öncelikle sR-sb'nin KDK'nin %140'ı miktarında HDPy-Cl kullanılmıştır. sR-sb'nin su emme kapasitesi daha fazla olduğundan kil/su bentonit karışımındaki miktarının azaltılmasına karar verilerek karışımındaki kil miktarı ağırlıkça % 2 olacak şekilde alınmıştır. Açılmanın etkisini arttırmak amacıyla, karışım 10 dakika % 25 güçteki ultrasonik karıştırıcıda (Electro-Mag) açılmıştır. Açılmış kil ve HDPy-Cl çözeltisi mekanik karıştırıcıya alınıp 60°C'de iki saat karıştırıldıktan sonra, kendi halinde soğumaya bırakılmıştır; 30 dakika sonra karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına gelmiştir. Daha sonra, karışımlardaki Cl⁻ iyonunun varlığı gümüş nitrat testi ile belirlenmiştir.

Ayrıca, YAM miktarı sR-sb'nin KDK'nin %200'ü, %150'si, %100'ü ve %50 sine eşdeğer miktarda olan dört farklı organo-bentonit üretilmiştir. Bu deneylerde kil miktarı ağırlıkça %1 olacak şekilde sR-sb kullanılmıştır. Karışımlar ortalama 3 saat karıştırılmıştır. Cl⁻ iyonunun uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığına iletkenlik ölçümü yapılarak karar verilmiştir. Hazırlanan bu organo-bentonitlerle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır Adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Üretilen organo-bentonitlerle yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünler ile ilgili bilgiler Çizelge F.4'de verilmiştir.

İnorgano-bentonit üretimi ve kullanılan [OH⁻]/[Al⁺³] molar oranının adsorpsiyona etkisi

⁷⁵Se adsorpsiyonunu artırmak amacıyla, bentonitlerin Al-polioksi katyonu ile modifikasyonu sonucu inorgano-bentonit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk etapta Al-polioksi katyonu üretimi için [OH⁻]/[Al⁺³] molar oranı 2 ve 2.62 seçilerek iki farklı inorgano-bentonit üretilmiştir. Bu deneylerde, [Al⁺³]/kil oranı 10 mmol/g kil olacak şekilde, 0.2 M AlCl₃.6H₂O çözeltisine 0.2 M NaOH çözeltisi 40°C sıcaklıkta ortalama 0.5 mL/dakika hızla damlatılarak ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır; böylece Al-polihidroksi katyonları oluşturulmuştur. Damlatma işlemi bittikten sonra ortalama 2.5 saat kadar karıştırma işlemine devam edilmiş ve karışım bir gün oda koşullarında bekletilerek kıvamlandırılmıştır (Şekil 7.11).



Şekil 7.11 : Oda koşullarında yaşlandırılan Al-polihidroksi çözeltisi.

Oluşan bu Al-polihidroksi katyonları 2 mL/dakika hızla, önceden ağırlıkça % 2 oranını sağlayacak kadar distile su ile açılmış kile eklenerek, 40°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ekleme işlemi bittikten sonra da, karıştırma işlemine bir süre daha devam edilmiştir. Daha sonra 1-2 gün oda koşullarında bekletilerek kıvamlandırılan karışım, Cl⁻ iyonu giderilinceye kadar distile su ile yıkama ve vakumda süzgeç kağıdından süzme işlemine devam edilmiştir. Bu iyonların süzüntüdeki varlığına iletkenlik ölçümü yapılarak karar verilmiştir. Etüvde 40°C'de kurutulan örnekler öğütülerek radyoaktif ⁷⁵Se adsorpsiyonu deneylerinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.5'de verilmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretimi

Bentonitlere organik ve inorganik malzemeler eklenerek üretilen yeni malzemelerde adsorpsiyon veriminin incelenmesine karar verilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmaların incelenmesiyle, yeni malzeme üretimi için, Al-polioksi katyonu ve organik maddenin, sR-sb ile beraber kullanılmasıyla inorgano-organo-bentonit üretilmiştir. Al-polioksi katyonu üretimi inorgano-bentonit üretimi kısmında açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan üretimde kullanılacak YAM miktarı sR-sb'nin % 200 KDK'ne eşdeğer olacak şekilde ayarlanmıştır.

Oluşan Al-polihidroksi katyonları ve YAM çözeltisi, distile suda açılmış olan sR-sb'ne yaklaşık 2 mL/dakika hızla eklenerek, 40°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcıda

karıştırılmıştır. Ekleme işlemi bittikten sonra, karıştırma işlemi bir süre daha devam etmiştir. Daha sonra 1-2 gün oda koşullarında bekletilerek kıvamlandırılan karışımda, Cl⁻ iyonunu giderilinceye kadar distile su ile yıkama ve vakumda süzgeç kağıdından süzme işlemine gerçekleştirilmiştir. Bu iyonların süzüntüdeki varlığına iletkenlik ölçümü yapılarak karar verilmiştir. Etüvde 40°C'de kurutulan örnekler öğütülerek, ⁷⁵Se adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Şekil 7.12'de laboratuvarda yürütülen organo-inorgano-bentonit üretimi aşamaları yer almaktadır.



Şekil 7.12 : Organo-inorgano-bentonit üretimi aşamaları.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının adsorpsiyona etkisi

Organo-inorgano-bentonit üretiminde YAM miktarının ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisini anlamak amacı ile, YAM miktarı sR-sb'nin % 0, 50, 100, 150 ve 200 KDK değerine eşit olacak şekilde seçilmiştir. Daha sonra, [OH⁻]/[Al⁺³] molar oranı 2 seçilerek inorgano-bentonit üretiminde açıklandığı gibi Al-polioksi katyonu hazırlanıp, organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılmıştır. Üretilen modifiye ürünlerle adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. ⁷⁵Se adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ve ilgili bilgiler Çizelge F.6'da verilmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan [Al⁺³]/kil oranının adsorpsiyona etkisi

Üretilen organo-inorgano-bentonitte ⁷⁵Se adsorpsiyonu veriminin [Al⁺³]/kil oranındaki değişimlerden nasıl etkileneceğini belirlemek amacıyla YAM, sR-sb'nin % 150 KDK değerine eşdeğer miktarda olacak kadar kullanılmıştır. Daha sonra, [OH⁻]/[Al⁺³] molar oranı 2 ve [Al⁺³]/kil oranının 5, 10 ve 20 mmol/g kil olmasını sağlayacak kadar, AlCl₃·6H₂O çözeltisine NaOH çözeltisi eklenerek, inorgano-bentonit üretiminde açıklandığı gibi Al-polioksi katyonu hazırlanıp, organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılmıştır. Üretilen modifiye ürünlerle adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. ⁷⁵Se adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.7'de verilmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan [OH⁻]/[Al⁺³] oranının adsorpsiyona etkisi

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan [OH⁻]/[Al⁺³] oranının yani hidroliz derecesinin etkisini anlamak amacı ile daha önce [OH⁻]/[Al⁺³] oranı 2 ve [Al⁺³]/kil oranları 5, 10 ve 20 mmol/g kil olarak üretilen malzemenin adsorpsiyon verimleri ile karşılaştırılmak üzere [OH⁻]/[Al⁺³] oranı 2.62 ve [Al⁺³]/kil oranları 5, 10 ve 20 mmol/g kil olacak şekilde üretim yapılmıştır. Diğer yandan üretimde kullanılacak YAM miktarı sR-sb'nin % 150 KDK'ne eşdeğer olacak şekilde ayarlanmıştır. İnorgano-bentonit üretiminde açıklandığı gibi Al-polioksi katyonu hazırlanıp, organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılmıştır. Üretilen modifiye ürünlerle adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. ⁷⁵Se adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.8'de verilmiştir.

7.3.3.2 Modifiye bentonitlerin karakterizasyonu

X-ışını kırınımı (XRD) analizi

sR-sb ve seçilen dört modifiye ürünün XRD analizleri İTÜ Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği bölümünde difraktometrede (Bruker D8 Advance) 25 °C'de 2θ aralığı 2-60 ° için 0.02 ° artırımla taranarak, gerçekleştirilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri

sR-sb ve seçilen dört modifiye ürünün FTIR spektrumu analizleri (Nicolet marka 380 FTIR with ATR) İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde 400-4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA/DTA) ölçümleri

sR-sb ve seçilen dört modifiye ürünün termal dayanımlarının belirlenmesi amacı ile, İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama laboratuvarında bulunan TG cihazı (TA Q600 SDT) ile 10°C/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferinde 800 °C'ye kadar ısıtılarak örneklerin TGA/DTA analizleri yapılmıştır.

Brunauer Emmet Teller Yöntemi (BET) ölçümleri

sR-sb ve seçilen dört modifiye ürünün yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi amacı ile, Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı'nın bir projesi olan Uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi (ICHET) Analitik Test Laboratuvarında, yüzey alanı ve gözeneklilik analizi (Quantachrome Autosorb) yapılmıştır. Tüm örnekler gaz adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinden önce aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem için, yeterli miktarda örnek ölçüm hücrelerine yerleştirilmiştir; daha sonra vakumda 150°C'de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece, katı yüzeyinde ya da gözeneklerindeki nem ve açık gözeneklerde bulunan gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

7.3.3.3 Adsorpsiyon deney koşullarının modifiye bentonitlerde adsorpsiyona etkisi

Üretilen çeşitli modifiye bentonitler arasından adsorpsiyonu yüksek olan ürünlerden sR-sb'nin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM kullanılarak üretilen organo-bentonit (O-9), sR-sb'nin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM, [Al⁺³]/kil oranı 10 mmol/g ve [OH]/[Al⁺³] oranı 2 ve 2.62 olacak şekilde hazırlanan Al polikasyonları kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitler (OI-9 ve OI-11) ve [Al⁺³]/kil oranı 10 mmol/g ve [OH]/[Al⁺³] oranı 2.62 olacak şekilde hazırlanan Al polikasyonları kullanılarak üretilen

inorgano-bentonit (I-3) seçilerek, modifiye bentonitlerde adsorpsiyon deney koşullarının selenyum adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri

Radyoaktif SeO_2 kullanılarak hazırlanan 1 mM çözelti ile seçilen dört farklı modifiye ürün ve saflaştırılmış sodyum bentonit kullanılarak 1, 5, 10, 20, 40 g/L katı/sıvı oranlarında adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.9'da verilmiştir.

Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri

Sürenin adsorpsiyona etkisini görmek ve adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarında kullanabilmek amacıyla, seçilen dört farklı modifiye ürün kullanılarak süreye bağlı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 10g/L olarak belirlenen katı sıvı oranı için 1mM ^{75}Se konsantrasyonu kullanılarak seçilen modifiye bentonitlerle 0.5; 1; 3; 15 ve 24 saat süreler için adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.10'de verilmiştir.

pH'in adsorpsiyona etkisi deneyleri

Seçilen dört farklı modifiye ürün, sR-sb ve farklı başlangıç pH'sına sahip 1 mM ^{75}Se çözeltileri kullanılarak 10 g/L katı sıvı oranını sağlayacak şekilde, bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonunun bir ölçüsü olan pH ve çözeltideki yükseltgen ve indirgen iyonların oluşturduğu potansiyelin bir ölçüsü olan Eh ölçümleri için daha önce yapılan pH ölçümlerinden farklı olarak, cam pH/sıcaklık kombine elektrodu ve kombine ORP elektrodundan oluşan (WTW Sentix 81 Model) Şekil 7.13'de görülen pH-Eh metre kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonunda buffer solüsyonu olarak pH 4, 7, 10 (Merck) çözeltiler kullanılmıştır.



Şekil 7.13 : pH/sıcaklık kombine elektrodu ve kombine ORP.

Farklı başlangıç pH'larına sahip radyoaktif ⁷⁵Se çözeltileri hazırlamak için örneklere sırasıyla, 1 M konsantrasyonlu HCl çözeltisinden 50 µL, 0.4 M konsantrasyonlu NaOH çözeltisinden 25 µL, 50 µL, 75 µL, 100 µL eklenmiştir. Saflaştırılmış bentonitle yapılan deneylerde ise hazırlanan örneklere sırasıyla, 1 M konsantrasyonlu HCl çözeltisinden 25 µL, 50 µL, 75 µL, 100 µL ve 0.4 M konsantrasyonlu NaOH çözeltisinden 25 µL eklenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon deneyleri sonrasında sayım için çözeltilerden örnek alındıktan sonra çökelti üstünde kalan çözeltilerin Eh ve pH'ları ölçülmüştür. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.11'de verilmiştir.

Başlangıç SeO₂ konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi deneyleri

Başlangıçtaki SeO₂ konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini görmek ve adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması amacıyla, seçilen dört farklı modifiye ürün ve sR-sb kullanılarak farklı konsantrasyonlarındaki selenyum dioksit çözeltileri ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Katı/sıvı oranı 10 g/L olacak şekilde, 4.1, 2.1, 1.0, 0.5 ve 0.1 mM konsantrasyonlarındaki radyoaktif SeO₂ çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri bölüm 7.3.1 de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti ve modifiye ürünlerle ilgili bilgiler Çizelge F.12'de verilmiştir.

7.3.4 Adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları

Selenyum dioksit çözeltisindeki anyonların bentonite ve modifiye ürünlerine adsorpsiyonu kinetiğinin incelenmesinde genel olarak kullanılan kinetik modellerden, 1. derece, 1. dereceden tersinir, 2. derece, sanal 1. derece ve sanal 2. derece kinetik modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır.

Selenyum dioksit çözeltisindeki anyonların bentonite ve modifiye ürünlerine adsorpsiyonunun kinetiğinin incelenmesinde genel olarak kullanılan kinetik modellerden, denklem (6.35) kullanılarak 1. dereceden reaksiyon, denklem (6.42) kullanılarak tersinir 1. dereceden reaksiyon, denklem (6.44) kullanılarak reaksiyona giren bileşenlerin aynı olduğu 2. dereceden reaksiyon, denklem (6.46) kullanılarak sanal 1. dereceden reaksiyon ve denklem (6.50) kullanılarak sanal 2. dereceden tersinir reaksiyon kinetik modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır.

7.3.5 Adsorpsiyon izotermeleri hesaplamaları

Radyoaktif malzemelerin adsorpsiyonları genelde Freundlich ve Langmuir izotermelerine uyduğundan (Tedder, 2000), bu çalışmada elde edilen verilerin

Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğunu araştırmak için seçilen bentonit ve hazırlanan dört farklı modifiye ürün için hesaplamalar yapılmıştır.

Langmuir izotermi

Adsorpsiyon deneylerinde elde ilen veriler ve denklem **(6.30)** kullanılarak yapılan hesaplamalarla, Langmuir izotermi oluşturulmuştur. İlaveten, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyup uymadığının araştırılması amacıyla denklem **(6.31)** kullanılarak R_L değerleri hesaplanmıştır.

Freundlich izotermi

Adsorpsiyon deneylerinde elde edilen veriler ve denklem **(6.33)** kullanılarak yapılan hesaplamalarla, Freundlich izotermi oluşturulmuştur.

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMELERİ

Bu bölümde, ⁷⁵Se radyoizotopunun Ç-ab'ne, R-sb'ne ve üretilen organik ve/veya inorganik modifiye ürünlerine çeşitli koşullarda adsorpsiyonu ve üretilen malzemelerin karakterizasyonu araştırmalarının sonuçları ve irdelenmeleri yer almaktadır.

8.1 ⁷⁵Selenyum Radyoizotopu Üretimi ve Ölçümleri Sonuçları

Bu bölümde enerji ve verim kalibrasyonu sonuçları, MDA sonuçları ve algılama limiti deney sonuçları verilmiştir.

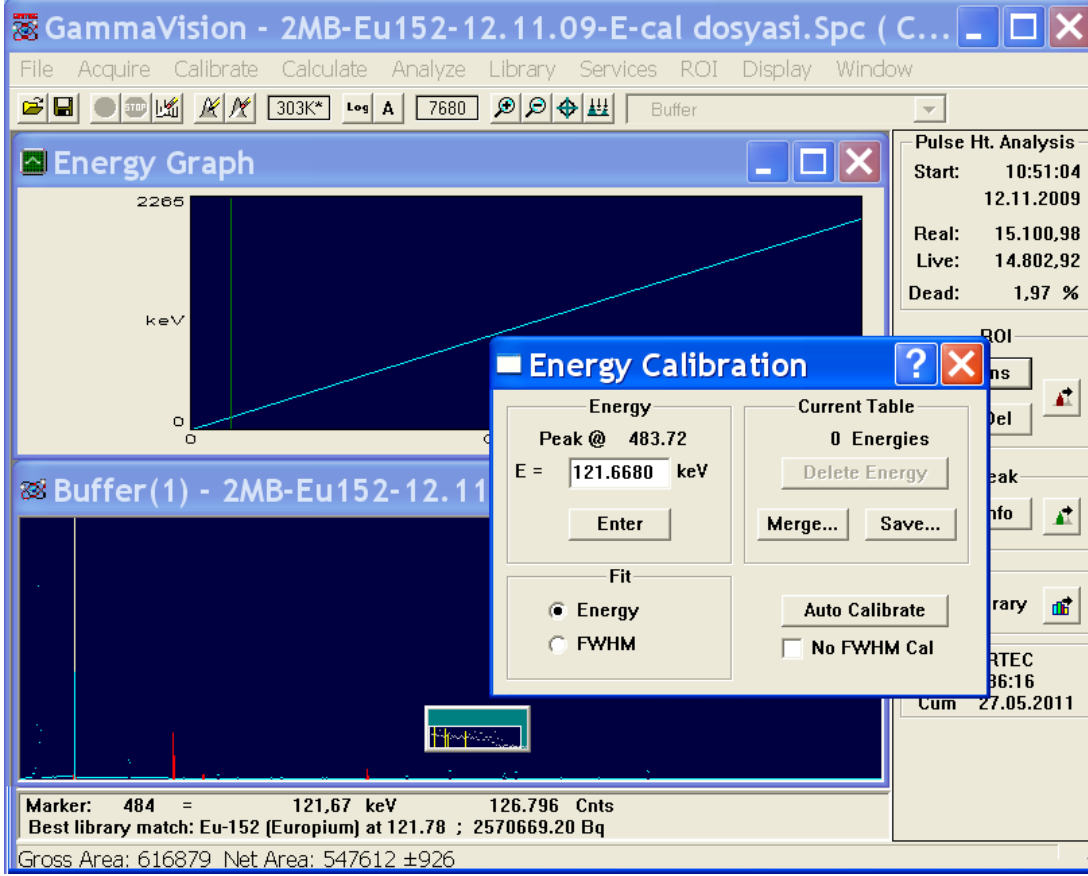
8.1.1 Enerji ve verim kalibrasyonu sonuçları

Çizelge 8.1'de Eu-152 kaynağı kullanılarak yapılan enerji kalibrasyonu deneyi için GAMMA VISION-32 yazılımıyla gama spektrometresinde elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 8.1 : DSROL'de enerji kalibrasyonu sonuçları.

Enerji (keV)	Kanal numarası
121.78	484
244.69	969
344.28	1368
411.116	1637
443.965	1764
778.9	3096

Çizelge 8.1'deki veriler ve (6.6) denklemi kullanılarak elde edilen enerji kalibrasyon eğrisi ve spektrumu Şekil 8.1'de verilmektedir.



Şekil 8.1 : Enerji kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

Spektrum verileri ve (6.6) denklemi kullanılarak oluşturulan enerji kalibrasyon denklemi $E = 0.251 C$ olarak elde edilmiştir.

NAAL ve DSROL sistemlerinde farklı uzaklıklar için elde edilen ölçüm sonuçları sırasıyla Çizelge 8.2, Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.2 : NAAL'nda Eu-152 standart nokta kaynağının 28 cm'den ölçüm sonuçları.

Işınlama tarihindeki kaynak aktivitesi (Bq)	Enerji (keV)	Net pik alanı (bozunum/s)	Verim (%)
35148.4	121.78	23	0.00232
	244.69	4	0.00168
	344.28	12	0.00130
	411.116	1	0.00117
	443.965	1	0.00117
	778.9	3	0.00071

Çizelge 8.3 : DSROL'de Eu-152 standart nokta kaynağının 18 cm'den ölçüm sonuçları.

Işınlama tarihindeki kaynak aktivitesi (Bq)	Enerji (keV)	Net pik alanı (bozunum/s)	Verim (%)
35010.66	121.78	37	0.00373
	244.69	7	0.00260
	344.28	19	0.00204
	411.116	1	0.00176
	443.965	2	0.00187
	778.9	5	0.00110

Çizelge 8.4 : DSROL'de Eu-152 standart nokta kaynağının 7 cm'den ölçüm sonuçları.

Işınlama tarihindeki kaynak aktivitesi (Bq)	Enerji (keV)	Net pik alanı (bozunum/s)	Verim (%)
36057.02	121.78	192	0.01870
	244.69	29	0.01070
	344.28	91	0.00949
	411.116	7	0.00849
	443.965	9	0.00853
	778.9	24	0.00515

Eu-152 standart nokta kaynağı ile yapılan deneylerden elde edilen ⁷⁵Se radyonüklitinin 121 keV gama enerjisi için detektör verimi DSROL sisteminde 0.0187, akı tayininde kullanılan ¹⁹⁸Au radyonükliti için 411 keV enerji için detektör verimi NAAL sisteminde 28 cm uzaklıktan 0.00117 ve DSROL sisteminde 18 cm uzaklıktan 0.00176 olarak elde edilmiştir.

8.1.2 Algılanabilir en düşük aktivite sonuçları

DSROL gamma spektroskopi sisteminde ⁷⁵Se radyoizotopu için elde edilen MDA değeri ve ilgili veriler Çizelge 8.5'de yer almaktadır.

Çizelge 8.5 : MDA değeri ve ilgili veriler.

Radyoizotop	Net pik alanı (bozunum/1000s)	Yayınlanma olasılığı	Verim %	MDA (Bq)
⁷⁵ Se (121keV)	11	0.17	0.0187	3.34

8.1.3 Algılama limiti deney sonuçları

Çizelge 8.6'da MIK ve TS'de ışınlanan ⁷⁴Se miktarları ile NAAL ve DSROL sistemlerinde ölçülerek hesaplanan aktivite miktarları verilmiştir.

Çizelge 8.6 : Işınlanan ^{74}Se miktarları için hesaplanan aktivite değerleri.

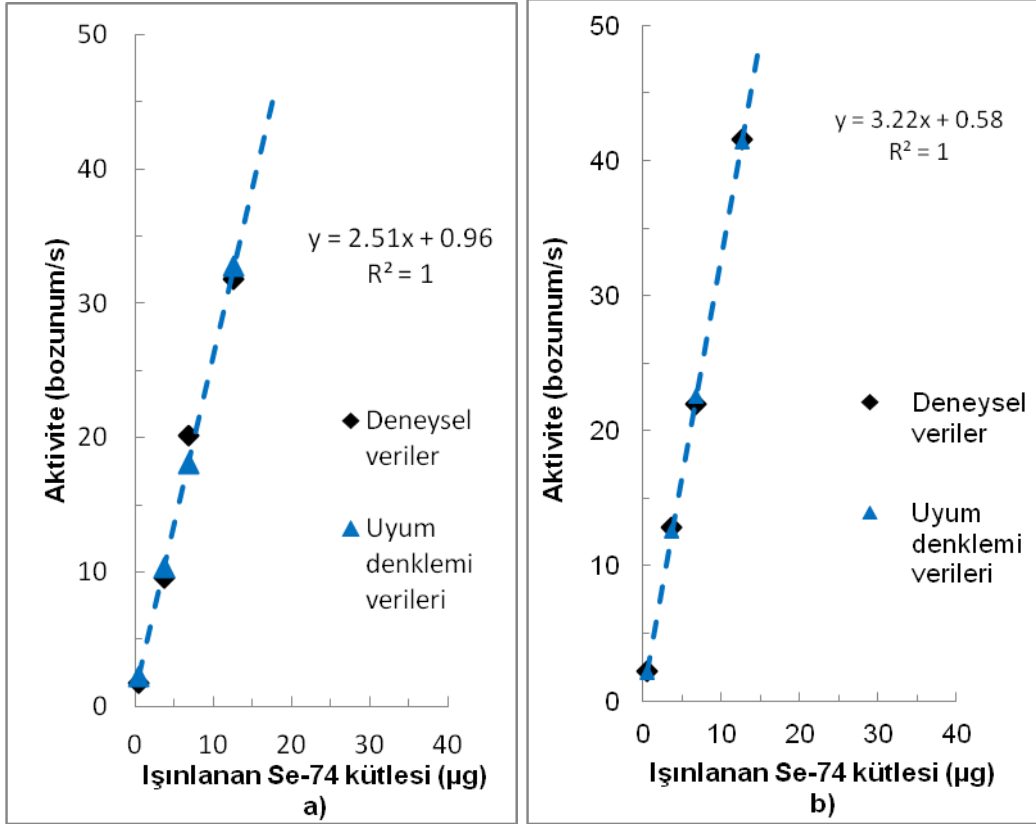
Örnek	Işınlanan ^{74}Se miktarı (μg)	Aktivite (NAAL) (bozunum/s)	Aktivite (DSROL) (bozunum/s)
Merkezi Işınlama Kanalı			
MIK1	12.660	85	80
MIK2	6.821	41	31
MIK3	3.725	26	14
MIK4	0.480	4	4
Tavşan Sistemi			
TS1	12.660	42	32
TS2	6.821	22	20
TS3	3.725	13	10
TS4	0.480	2	2

Işınlanan ^{74}Se miktarları ve zaman düzeltmesi yapılarak elde edilen ışınlama anındaki aktiviteleri kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile elde edilen regresyon denklemleri (denklem (6.10), (6.11) ve (6.12)) kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Ayrıca, denklem (6.13) ve (6.14) kullanılarak her bir deney ve ölçüm koşulları için algılama limiti hesaplanmıştır. TS sisteminde 10 dakika süre ile ışınlanan ve DSROL sisteminde 10 dakika süre ile ve 18 cm uzaklıktan ölçülen örneklerin kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan en küçük kareler yöntemine göre yapılan hesaplamalar Çizelge 8.7’de verilmiştir.

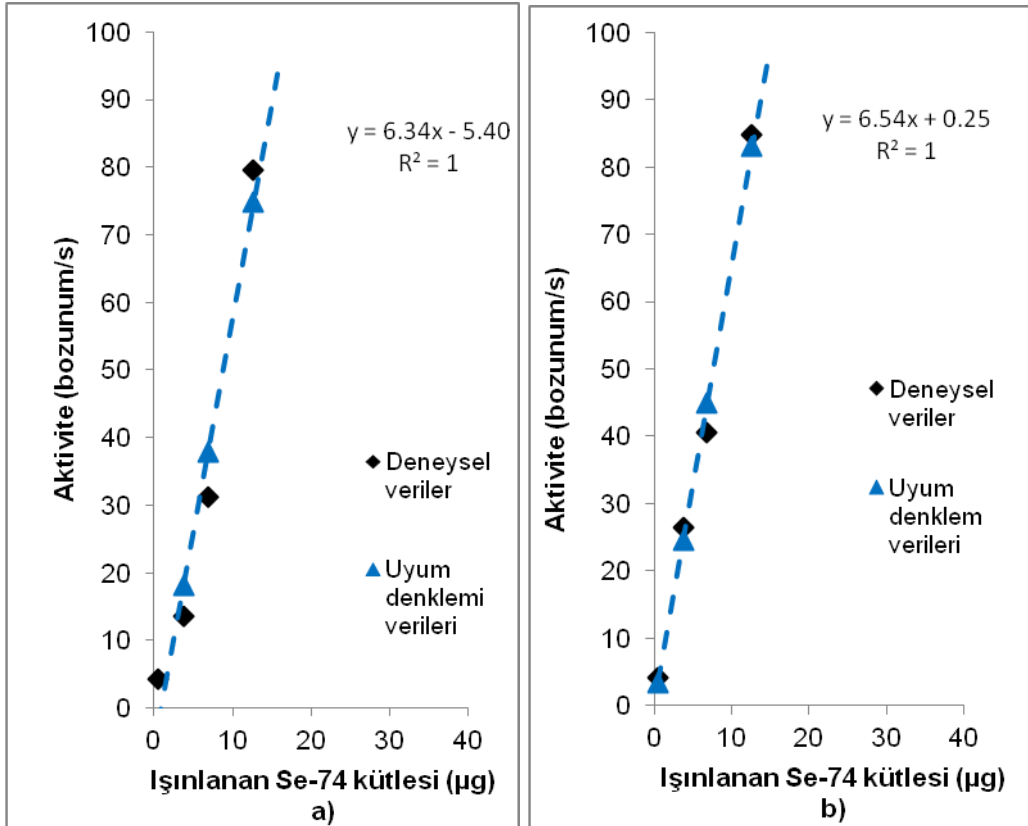
Çizelge 8.7 : En küçük kareler yöntemi ile kalibrasyon eğrisinin oluşturulması.

Örnek	Işınlanan Aktivite		\hat{y}	$(x_i - x_a)$	$(x_i - x_a)^2$	$(y_i - y_a)$	$(y_i - y_a)^2$	$(x_i - x_a)(y_i - y_a)$	$(\hat{y} - y_i)^2$
	Se (μg)	(bozunum/s)							
TS1	13	32	33	7	45	16	256	108	1
TS2	7	20	18	1	1	4	19	4	4
TS3	4	10	10	-2	5	-6	39	14	1
TS4	0	2	2	-5	30	-14	199	77	0
Toplam	24	63		0	81	0	513	202	6
Ortalama	6	16							

Denklem (6.11) ve (6.12) denklemlerinden elde edilen a ve b katsayıları denklem (6.10)’da yerine yerleştirilerek doğru denklemi $y = 2.51x - 0.96$ olarak elde edilmiştir. Algılama limitini hesaplamak için denklem (6.14) kullanılarak standart sapma değeri elde edilmiştir ve denklem (6.13)’de $x=0$ için bulunan y değeri ve standart sapma değeri yerine yerleştirilerek, MDA miktarı $1.45 \mu\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan diğer algılama limiti deneylerinin farklı ölçüm sistemlerinden elde edilen verileri kullanılarak, aynı hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 8.2 ve Şekil 8.3’de sırasıyla TS ve MIK ışınlama konumlarına göre 10 dakika ölçüm süresi için DSROL ve NAAL ölçüm sistemlerinden elde edilen kalibrasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 8.2 : TS için kalibrasyon eğrileri a) DSROL b) NAAL ölçüm sisteminde.

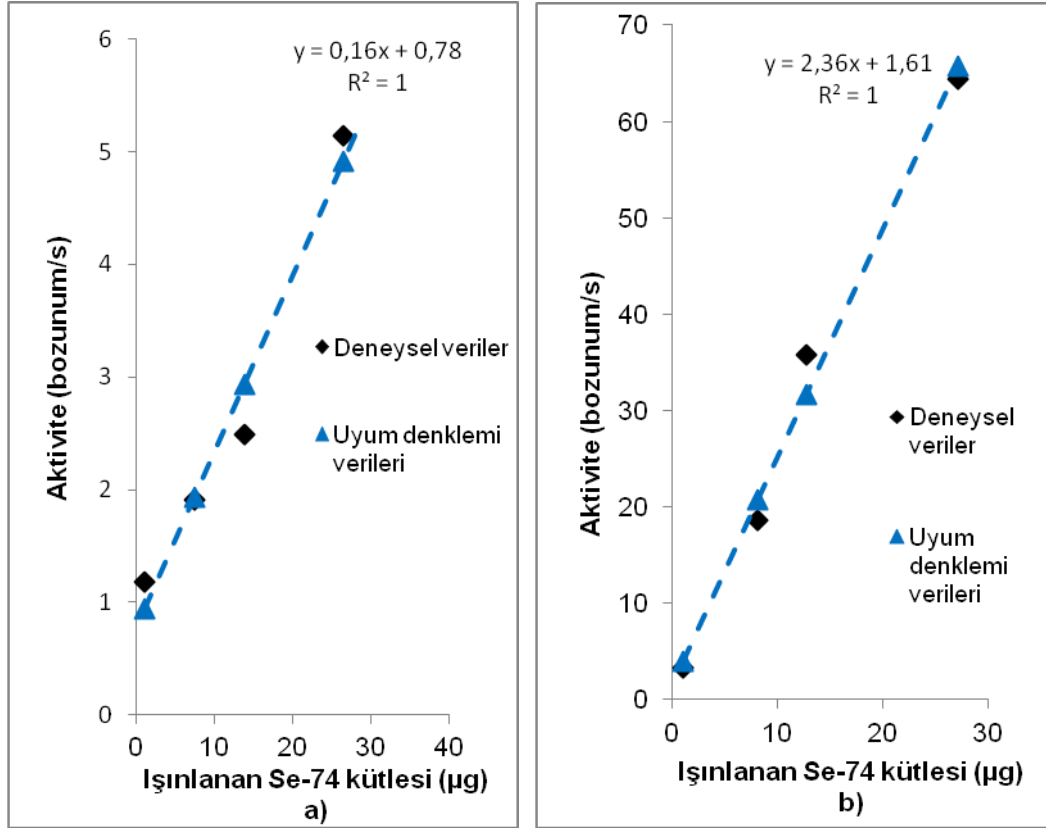


Şekil 8.3 : MIK için kalibrasyon eğrileri a) DSROL b) NAAL ölçüm sisteminde.

Çalışma koşullarının tekrarlanabilirliğini belirlemek için yapılan ikinci ışınlama deneylerinde, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan selenyum dioksit çözeltilerinden 200 µL damlatılarak her konsantrasyondan kısa ve uzun ışınlama için ikişer örnek hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin İ.T.Ü. TRIGA Mark II TS'ndeki 10 dakikalık kısa ışınlama tekrarlanmıştır; ilaveten farklı ışınlama konumu ve süreleri için değişecek limitleri belirleyebilmek amacıyla MIK'nda 60 dakikalık uzun ışınlama yapılmıştır. Işınlama sonrasında DSROL (18 cm uzaktan) sisteminde kısa ışınlanmış örneklerin ölçümleri 20 dakika süre ile ve uzun ışınlanmış örneklerin ölçümleri 3 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. En düşük konsantrasyonda hazırlanan örnekler 30 dakika süre ile sayılmıştır. Işınlama anındaki aktiviteleri bozunum/s cinsinden denklem (7.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 8.8'de MIK ve TS'de ışınlanan ⁷⁴Se miktarları ile DSROL sisteminde gerçekleştirilen ölçüm verileri kullanılarak hesaplanan aktivite miktarları verilmiştir. TS ve MIK ışınlama konumlarına göre 20 dakika ve 3 dakika ölçüm süresi için DSROL sisteminden elde edilen verilen ve aynı konsantrasyonda hazırlanan örneklerin verilerinin ortalaması alınarak Şekil 8.4'de görülen kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Çizelge 8.8 : MIK ve TS'de ışınlanan örnekler için ⁷⁴Se miktarları ve aktiviteleri.

Tavşan Sistemi			Merkezi Işınlama Kanalı		
Örnek	⁷⁴ Se miktarı (µg)	Aktivite (bozunum/s)	Örnek	⁷⁴ Se miktarı (µg)	Aktivite (bozunum/s)
TS-1	26.435	5	MIK-1	26.422	64
TS-2	13.725	3	MIK-2	12.648	34
TS-3	7.667	2	MIK-3	8.604	17
TS-4	1.034	1	MIK-4	1.030	3
TS-5	26.268	5	MIK-5	26.422	64
TS-6	13.744	2	MIK-6	12.648	34
TS-7	7.070	2	MIK-7	8.604	19
TS-8	1.027	1	MIK-8	1.030	3



Şekil 8.4 : DSROL sisteminde kalibrasyon eğrileri a) TS için b) MIK için.

İkinci algılama limiti deneyi sonuçlarının yorumlanmasına katkıda bulunması için MIK ve TS'de Se içeren örnekler ile birlikte akı monitörü olarak altın folyoların ışınlandığı, altın folyoların aktivitelerinin karşılaştırıldığı Çizelge 8.9 aşağıda verilmektedir.

Çizelge 8.9 : Altın folyoların hesaplanan aktivite değerleri.

Işınlama konumu	Örnek	Au folyo kütlesi (g)	Aktivite (bozunum/s/g)	Aktiflenme oranı
MIK	Au5	0.0012	38518	10.9
TS	Au4	0.0011	3527	

Reaktör merkezinde akı daha fazla olduğundan ve Merkezi Işınlama Kanalı'nda yapılan ışınlamanın süresi (60 dakika) daha uzun olduğundan, Şekil 8.4b'deki aktivitenin Şekil 8.4a'da görülen aktiviteden yaklaşık 10 kat fazla çıkması anlamlıdır. Bu durum, selenyum algılama limiti deneyleri ile aynı koşullarda yapılan, akı monitörü olarak altın folyoların kullanıldığı deneylerdeki altın folyoların aktiviteleri ile karşılaştırıldığında, aktivitenin 10 kat daha fazla çıkmasıyla da uyumludur. Ayrıca birinci algılama limiti deneyinde kullanılan nikel folyoların aktivitelerinin karşılaştırılması da sonuçların kendi içinde uyumlu olduğunu göstermiştir. 1.deney ile 2.deney arasında benzer konsantrasyonlardaki selenyumun aktivitelerindeki

farkın, reaktörün reaktivite seviyesindeki farklılıklarının meydana getirdiği akı farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle her ışınlamada akı monitörü kullanılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda MIK da ve TS'de farklı sürelerde ışınlamalar sonrasında farklı sistemlerde gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen bozunum/s cinsinden aktivite değerleri kullanılarak hesaplanan algılama limitleri Çizelge 8.10'da verilmiştir.

Çizelge 8.10 : Deneysel koşullara göre elde edilen ^{74}Se algılama limiti değerleri.

Deney	Işınlama konumu ve süresi	Ölçüm sistemi	^{74}Se algılama limiti (μg)
1.deney	TS 10 dak	DSROL	2.05
	TS 10 dak	NAAL	0.43
1.deney	MIK 10 dak	DSROL	3.84
	MIK 10 dak	NAAL	1.64
2.deney	TS 10 dak	DSROL	4.48
	MIK 60 dak	DSROL	4,33

Elde edilen sonuçlar algılama limitinin belirlenmesinde ışınlama yerinin, ışınlama süresinin, ölçüm sisteminin, ölçüm mesafesinin ve ölçüm süresinin etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, ölçüm süresinin daha çok artırılması ve ölçüm mesafesinin düşürülmesi gibi bahsedilen bu koşullarda yapılacak değişikliklerle ölçüm sisteminin algılama limiti değerinde daha da düşük değerlere ulaşılacaktır. Ayrıca yapılan bu deneylerle, ışınlanarak ^{74}Se izotopunun ^{75}Se radyoizotopuna dönüştürülmesi ile İTÜ Enerji Enstitüsü'nde bulunan gama spektroskopisi sistemlerinde ^{74}Se izotopunun nötron aktivasyon yöntemi ile düşük bir yüzdesinin aktiflenmesine rağmen μg düzeyde algılanabildiği gösterilmiştir.

8.1.4 Üretilen selenyum ve aktivite hesaplamaları

Üretilen selenyumun aktivitesinin belirlenebilmesi için ışınlama sırasında maruz kaldığı akının bilinmesi gereklidir; bu amaçla önce akı hesaplamaları yapılmıştır.

8.1.4.1 Akı tayini sonuçları

Akı tayininde termal ve epidermal akının belirlenmesi amacı ile yapılan iki deneyden birinci deney DSROL sisteminde 5 dakika süre ile 18 cm uzaklıktan ve ikinci deney NAAL sisteminde 5 dakika süre ile 28 cm uzaklıktan ölçülmüştür. Radyoaktif altın

foliyolar ışınlama sonrası hemen sayılamadıklarından, aktivitelerinin ölçülebilir düzeye düşmesi beklenmiştir. Bu nedenle de elde edilen pik altındaki alan değerleri, ölçüm süresine bölündükten sonra zaman düzeltmesi denklem (7.2) kullanılarak yapılmıştır. Altın folyo aktivitelerinin birbirine oranı olan kadmiyum oranı denklem (6.22) kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 8.11 ve Çizelge 8.12’de sadece altın folyo (Au2) ve kadmiyum kılıf içine yerleştirilmiş altın folyo (Cd_{Au1}) ile gerçekleştirilen birinci ve ikinci ışınlama için DSROL ve NAAL sistemlerinde elde edilen ölçüm sonuçları, kütle düzeltmesi ile hesaplanan aktiviteler ve kadmiyum oranı değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.11 : Birinci ışınlama sonrasında altın folyoların aktiviteleri.

Örnek ismi	Kütle (mg)	Net pik alanı	Net alan belirsizliği (±)	Zaman düzeltmesiyle aktivite (bozunum/s)	CR
Cd _{Au2}	0.5	1960	50.99	298	1.78
Au1	0.4	2790	58.83	424	

Çizelge 8.12 : İkinci ışınlama sonrasında altın folyoların aktiviteleri.

Örnek ismi	Kütle (mg)	Net pik alanı	Net alan belirsizliği (%)	Zaman düzeltmesiyle aktivite (bozunum/s)	CR
Cd _{Au1}	0.6	28952	0.59	806	2.31
Au2	0.4	44560	0.48	1242	

Epitermal akı, kadmiyum kılıf içindeki altının aktivite verileri, Bölüm 9.2.1’de NAAL ve DSROL sistemleri için hesaplanan verim değerleri ve Çizelge 7.8’de verilen altının nükleer özellikleri denklem (6.23)’de yerine yerleştirilerek, hesaplanmıştır. Daha sonra denklem (6.25) kullanılarak termal akı hesaplanmıştır. Çizelge 8.13’de farklı tarihlerdeki ışınlamaların NAAL ve DSROL sistemlerinde gerçekleştirilen ölçüm sonuçları kullanılarak elde edilen termal ve epitermal akı değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.13 : Tavşan sistemi için elde edilen termal ve epitermal akı.

	Φ_{th} (n·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Φ_{epi} (n·cm ⁻² ·s ⁻¹)
1.ışınlama	5.17· 10 ¹¹	4.22 ·10 ¹⁰
2.ışınlama	2.84· 10 ¹²	1.38 ·10 ¹¹

20 Mayıs ve 17 Temmuz 2009 tarihlerinde TRIGA MARK II reaktörü TS’nde 250 kW’da yapılan akı belirlenmesi deneylerine göre, ışınlama koşullarındaki termal

akının $5.17 \cdot 10^{11}$ ve $2.84 \cdot 10^{12}$ ve epidermal akının $4.2 \cdot 10^{11}$ ile $1.38 \cdot 10^{12}$ $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ arasında değiştiği belirlenmiştir.

8.1.4.2 ⁷⁵Se aktivitesi sonuçları

⁷⁵Se aktivitesiyle ilgili hesaplamalarda, modifiye ürünlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan en yüksek ve en düşük (4 mM ve 0.1 mM) konsantrasyona sahip SeO₂ bileşiği zltilerinden alınan örneklerdeki ⁷⁵Se'in 121.12 keV enerjili gama pikinden yararlanılmıştır. Çizelge 8.14'de bu amaçla yapılan deney koşulları ve sonuçlar verilmiştir. Aktivite hesaplamalarında gereken dedektör verimi için, 7 cm uzaklıktaki ¹⁵²Eu standart nokta kaynağının izelge 8.4'de verilen 121,78 keV enerjili pikinden elde edilen verim değeri kullanılmıştır.

Çizelge 8.14 : Aktivite hesaplamaları için deney koşulları ve sonuçlar.

rnek	zlti hacmi (mL)	Işınlama süresi (s)	lm süresi (s)	Bozunum süresi (s)	Net pik alanı
4 mM	3.9781	3600	1200	39834485	1646
0,1 mM	3.5907	3600	54000	39818006	1830

Işınlandığında radyoaktif hale gelen selenyum miktarı **(6.18)** denklemi ve izelge 7.9'da verilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Akı, farklı işınlamalarda değiştiğinden, selenyum işınlaması yapıldığında kullanılan akı monitörü, akı tayininde kullanılan altın folyo ile karşılaştırılmış ve akı düzeltmesi yapılmıştır. Akı monitörü DSROL sisteminde 18 cm uzaklıktan 60 saniye süreyle sayılarak işınlama anındaki aktivitesi denklem **(7.2)** kullanılarak hesaplanmıştır. Akı tayininde ve modifiye ürünlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan SeO₂ bileşiğinin işınlanmaları sırasında kullanılan altınların birbirinden farklı olan kütlelerini düzeltmek için, altınların 0.0004 g kütlelerine karşılık gelen aktivite hesaplanmıştır; izelge 8.15'de akı tayininde ve SeO₂ bileşiklerinin işınlanmaları sırasında kullanılan altın monitrler ile ilgili aktivite verileri yer almaktadır; çizelgede verilen Au_{Aktivite1} SeO₂ bileşiği işınlanırken kullanılan Au folyonun kütle düzeltmesi yapılmış aktivitesini ve Au_{Aktivite2} akı tayininde kullanılan Au folyonun aktivitesidir.

Çizelge 8.15: Altın akı monitrlerinin aktivite oranı.

Au _{Aktivite1} (bozunum/s)	Au _{Aktivite2} (bozunum/s)	Au monitrlerin aktivite oranı
16808	1242	13.535

Çizelge 8.15'de verilen Au aktivite oranı, termal akı değeri ile çarpılarak, akı düzeltmesi yapılmıştır. Işınlandığında radyoaktif hale gelen selenyum miktarı

denklem (6.18) kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 8.16'da 10 mL çözeltide bulunan ⁷⁵Se miktarı, adsorpsiyon deneyi için kullanılan 4 mL referans çözeltisindeki ve deneylerde kullanılan 10 mL hacimli çözeltilerdeki ⁷⁵Se aktiviteleri ve ışınlanarak radyoaktif hale gelen Se miktarları verilmiştir.

Çizelge 8.16 : ⁷⁵Se aktivitesi ve ışınlanarak radyoaktif hale gelen Se miktarı verileri.

Örnek	Kullanılan Se miktarı (g/10 mL)	Aktivite _{75 Se} (Bq/10 mL)	Radyoaktif hale gelen Se miktarı	
			(g)	(%)
4 mM	0.0033	15617	$5.21 \cdot 10^{-4}$	16.0
0.1 mM	0.0001	428	$1.43 \cdot 10^{-5}$	14.6

Deneylerde 10 mL'lik çözeltiler kullanıldığından, kullanılan çözeltilerin radyoaktivitesinin 428 - 15617 Bq/10mL aralığında değiştiği ve MIK kanalında bir saat süre ile yapılan ışınlama sonucu ışınlanan selenyumun ancak % 15'inin radyoaktif hale geldiği tespit edilmiştir.

8.2 Adsorpsiyon ve Modifikasyon Deneyleri Sonuçları

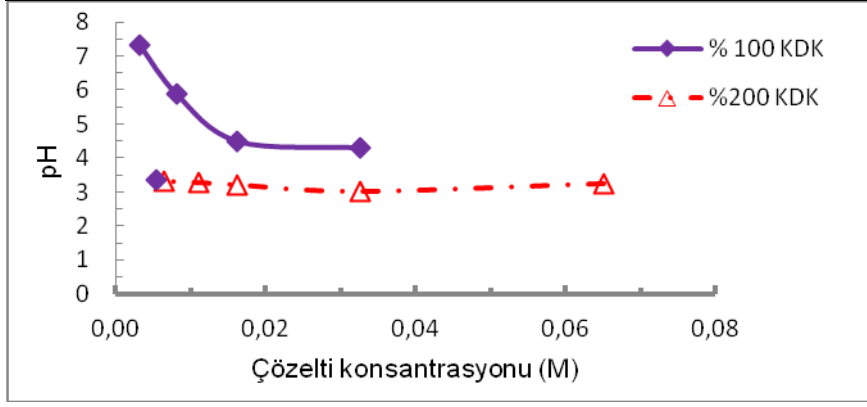
Selenyumun Ç-ab'nde, R-sb'nde ve sR-sb kullanılarak sentezlenen modifiye ürünlerde adsorpsiyonunu izlemek amacıyla, 7.3.2 ve 7.3.3'de verilen deneylerin sonuçları bu bölümde verilmektedir.

8.2.1 Bentonit deneyleri sonuçları

8.2.1.1 Çankırı ara bentoniti deneyleri sonuçları

Ön deney sonuçları

Ön deneyler olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında, çözeltilerdeki pH değerleri Şekil 8.5'de ve adsorpsiyon çözeltileri için elde edilen sonuçlar Çizelge 8.17'de verilmektedir. 5 numaralı çözeltide pH değeri düşük çıkmıştır; bu durum Çizelge A.5'de verilen örnek hazırlama hatasından kaynaklanmıştır.



Şekil 8.5 : Adsorpsiyon sonrası dengedeki çözeltilerdeki pH değerleri.

Çizelge 8.17 : Ara bentonit ön deneyleri sonuçları.

Örnek	C_i (mM)	Aktivite (bozunum/1000 s)	Net alan belirsizliği (%)	pH
1	32.6	976	1.84	4.31
2	16.3	576	2.52	4.5
3	8.1	296	3.41	5.89
4	5.5	197	4.27	3.37
5	3.3	119	6.04	7.32
6*	65.1*	1385*	1.53*	3.25
7	32.6	1021	2.21	3.01
8	16.3	576	2.4	3.21
9	11.1	345	3.19	3.28
10*	6.5*	160*	4.97*	3.32
Referans 1	65.1*	1665*	1.44*	1.98
Referans 2	32.6	1078	1.81	2.13

* %15 radyoaktif olan stok çözeltilerden hazırlanmıştırlar.

Örnekler için elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon yüzdeleri ve dağılım katsayısı değerleri Çizelge 8.18'de verilmiştir.

Çizelge 8.18 : Ara bentonit ön deneyleri adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (g Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
1	0.0027	8.17	0.0009
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
6	0.0054	8.28	0.0009
7	0.0013	4.0	0.0008
8	0	0	0
9	0.0005	4.44	0.0028
10	0	0	0

Farklı katı/sıvı oranları için arabentonitin %100 ve %200 KDK'ni sağlayacak konsantrasyonlardaki ⁷⁵Se çözeltileriyle yapılan adsorpsiyon deneylerinde Ç-ab'nin, bazı durumlarda selenyumunu hiç adsorplayamadığı veya % 8 civarında bir adsorpsiyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyonda karşılaşılan bu durumun, kullanılan Ç-ab'nin homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deneylerde kullanılan çözelti konsantrasyonlarının yüksek olması nedeniyle, daha sonraki deneylerde daha düşük konsantrasyonlu çözeltilerle çalışılmasına karar verilmiştir. Ölçüm için mikro pipetle alınan çözelti miktarının çok az olmasının neden olduğu hataların adsorpsiyon sonucunu etkilediği düşünüldüğünden, sonraki deneylerde adsorpsiyon sonrası daha fazla miktarda çözelti alınmasına ve adsorpsiyon öncesi deney tüplerinin hazırlanmasında ve adsorpsiyon sonrası ölçüm için örnek alınması aşamalarında tartım yapılmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda farklı katı sıvı oranlarında Ç-ab kullanılarak 1 mM radyoaktif SeO₂ çözeltisi ile adsorpsiyon deneylerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Adsorpsiyon sonrasında alınan çözeltilerde ölçülen aktiviteler ve ortalama aktivite miktarları Çizelge 8.19'da verilmiştir.

Çizelge 8.19 : Ç-ab ile katı/sıvı oranı deneyleri analiz sonuçları.

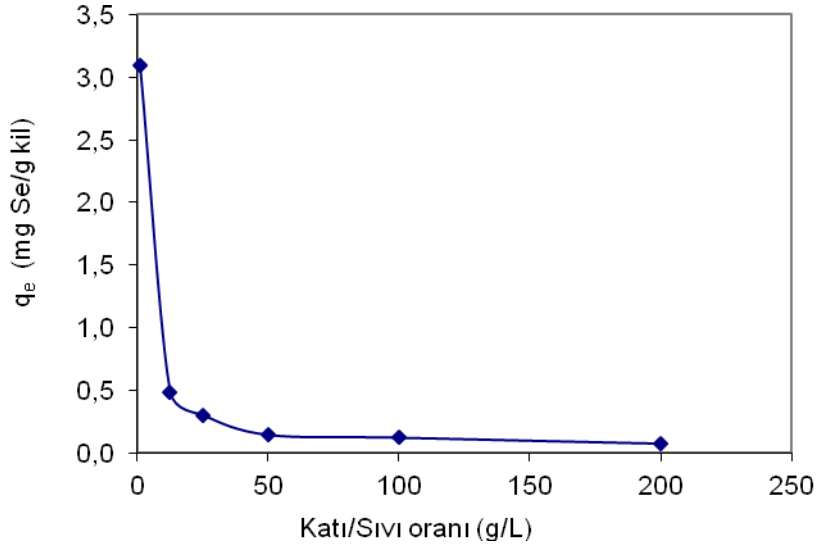
Aktivite (bozunum/1000s/mL)							
Örnek	Çözelti miktarı (mL)	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	4.ölçüm	Ortalama	Standart sapma
1	2.5749	1658	1671	1587	1658	1643	0.0382
2	2.4364	1772	1867	1866	1854	1840	0.0455
3	2.3665	1940	1960	1975	1973	1962	0.0162
4	2.3986	1929	1971	1878	1875	1913	0.0453
5	2.3744	2054	1878	1986	1879	1949	0.0864
6	2.382	2019	1931	2054	2090	2023	0.0680
7	2.4193	1887	1901	2007	1884	1920	0.0587
8	2.3842	1849	1964	1799	1756	1842	0.0898
9	2.3023	1916	2034	1896	1915	1940	0.0631
10	2.4284	1960	1930	2020	1976	1974	0.0368
11	2.4311	1980	2117	1991	1921	2002	0.0823
12	2.3743	2177	2078	1983	2006	2061	0.0873
15*	2.323	2106	2171	2235	2040	2138	0.0839
16*	2.331	2125	2103	2116	1982	2081	0.0670

* Kullanılan referans çözeltiler.

Çizelge 8.20'de Ç-ab ile katı/sıvı oranı deneylerinden elde edilen adsorpsiyon sonuçları ve Şekil 8.6'da katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimini gösteren grafik görülmektedir.

Çizelge 8.20 : Ç-ab ile katı/sıvı oranı deneyleri adsorpsiyon sonuçları.

Katı/sıvı oranı (g/L)	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
200	0.0748	18.42	0.0009
100	0.1225	14.59	0.0014
50	0.1449	8.14	0.0016
25	0.3042	8.56	0.0034
12,5	0.4891	6.78	0.0054
1	3.0961	3.31	0.0329



Şekil 8.6 : Ara bentonit ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.21'de tüm örnekler için süre deneyi analiz sonuçları görülmektedir.

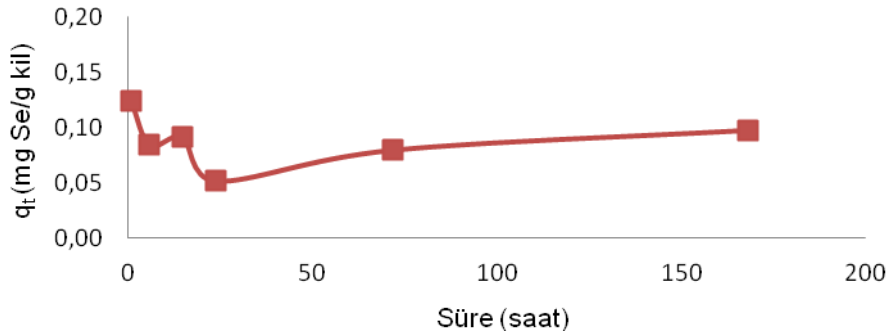
Çizelge 8.21 : Ara bentonit ile süre deneyi analiz sonuçları.

Örnek	Çalkalama süresi (saat)	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
1	6	5.7916	2037	0.57	8.3
2	6	6.2701	1942	0.6	8.19
3	6	6.3508	1931	0.59	8.14
4	15	6.1194	1968	0.57	8.84
5	15	6.3281	1934	0.58	8.68
6	15	6.1281	1894	0.57	8.85
7	72	6.2120	1938	0.58	8.91
8	72	6.1733	1884	0.62	8.94
9	72	6.1125	1972	0.61	9.07
10	24	6.0628	2012	0.57	-
11	24	5.5135	2079	0.59	8.98
12	24	6.3020	1955	0.6	-
13	1	5.7090	2094	0.59	-
14	1	6.2341	1903	0.59	8.76
15	1	5.6915	1932	0.66	-
16	168	6.1138	1815	0.59	9.03
17	168	6.1569	1886	0.61	9.11
18	168	6.1221	1906	0.61	9.21

Çizelge 8.22'de Ç-ab ile süre deneylerinden elde edilen adsorpsiyon sonuçları ve Şekil 8.7'de süreye göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimini gösteren grafik görülmektedir.

Çizelge 8.22 : Ara bentonit ile süreye bağlı adsorpsiyon deneyleri sonuçları.

Süre (saat)	q_t (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
1	0.1244	6.44	0.0014
6	0.0842	2.68	0.0009
15	0.0917	4.75	0.0010
24	0.0518	2.68	0.0005
72	0.0799	4.14	0.0009
168	0.0978	5.07	0.0011



Şekil 8.7 : Süreye göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

Şekilde görüldüğü gibi reaksiyonlar ilk 24 saatte gerçekleşmektedir, 24 saatten sonra adsorpsiyonda pek değişim gözlenmemektedir. Bu nedenle optimum çalkalama süresi 24 saat olarak seçilmiştir. Ara bentonit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyonun çok az gerçekleştiği gözlemlendiğinden, selenyum dioksit bileşiği çözeltisinde bulunan selenyum anyonlarının bentonite adsorplanabilmesi için, bentonitin organik ve/veya inorganik bileşiklerle modifiye edilmesine karar verilmiştir. Bu amaçla, KDK değeri daha yüksek olan sodyum bentonitin (R-sb) kullanılması uygun görülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bentonitin yapısı değiştiğinden, R-sb için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla önce optimum katı/sıvı oranı ve daha sonra da optimum adsorpsiyon zamanı belirlenmesi deneyleri yapılmıştır. Ayrıca daha önce Ç-ab ile yapılan katı/sıvı oranı tayini deneyi göz önüne alındığında, grafiğin 0-50 g/L katı/sıvı oranı için aralığındaki değişiminin daha detaylı gözlenmesi gerektiği sonucuna varıldığından bundan sonraki deneylerde bu aralık incelenmiştir.

8.2.1.2 Reşadiye sodyum bentoniti deneyleri sonuçları

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.23'de ölçüm sonucu elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

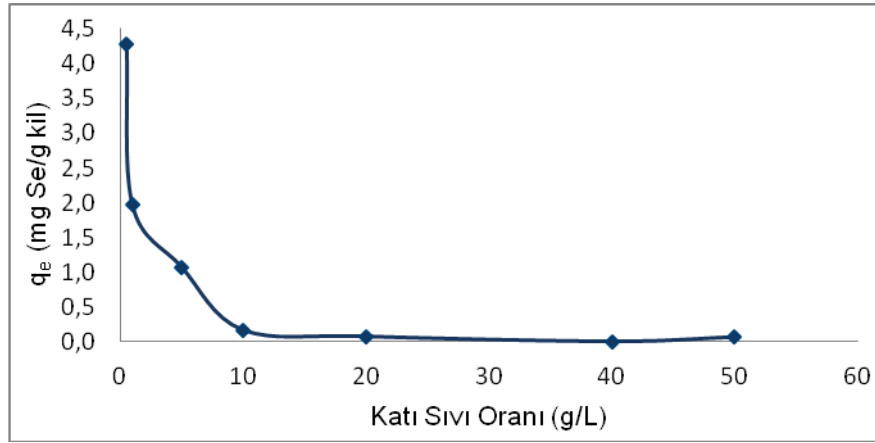
Çizelge 8.23 : R-sb ile katı/sıvı oranı deneyleri sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
1	2.9522	11517	0.83	4.84
2	2.9962	11371	0.78	6.1
3	2.9894	11283	0.84	7.73
4	2.9894	11164	0.77	8.56
5	3.0057	10832	0.84	8.83
6	3.0018	12215	0.79	9.5
7	3.0292	11374	0.79	9.57
Referans	2.9676	11700	0.75	2.9

Çizelge 8.24'de R-sb ile katı/sıvı oranı deneylerinden elde edilen adsorpsiyon sonuçları ve Şekil 8.8'de katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimini gösteren grafik görülmektedir.

Çizelge 8.24 : R-sb ile katı sıvı oranı adsorpsiyon deney sonuçları.

Katı/sıvı oranı (g/L)	q _e (mg Se/g kil)	VA (%)	K _d (L çözelti /g kil)
0.5	4.2839	2.80	0.0543
1	1.9682	2.43	0.0253
5	1.0733	6.48	0.0139
10	0.1663	2.12	0.0022
20	0.0730	1.93	0.0010
40	0.0012	0.06	0.0000
50	0.0641	3.95	0.0008



Şekil 8.8 : R-sb ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

R-sb kullanılarak yapılan katı sıvı oranı ile adsorpsiyon değişimi deneyinden elde edilen verilere göre çizilen Şekil 8.7 incelendiğinde, optimum katı sıvı oranının 10 g/L olduğu görülmüştür; bu sonuca göre 10 mL'lik çözelti içine 0.1 g bentonit katılmalıdır.

Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.25'de ölçüm sonucu elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 8.25 : R-sb ile süre deneyi analiz sonuçları.

Süre	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
0.5	3.0545	10707	0.82	8.3
1	3.0347	10505	1.04	8.19
3	3.0471	10890	0.81	8.14
6	3.0561	10988	0.79	8.84
15	2.9879	10618	0.79	8.68
24	3.0254	10610	0.90	8.85
72	2.5296	11111	0.86	8.91
120	3.0336	10290	0.80	8.94
168	3.028	9506	0.75	9.07

Çizelge 8.26'da R-sb ile süre deneylerinden elde edilen adsorpsiyon ilgili hesaplama sonuçları görülmektedir.

Çizelge 8.26 : R-sb ile süre deneyi sonuçları.

Süre (saat)	q_t (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (mL çözelti /g kil)
0.5	0,0616	0.79	0.7934
1	0,0955	1.23	1.2356
3	0,0492	0.63	0.6328
6	-	--	-
15	-	-	-
24	0,0447	0.57	0.5745
72	-	-	-
120	-	-	-
168	-	-	-

Yapılan katı/sıvı oranına ve süreye bağlı adsorpsiyon deneyleri, selenyum anyonlarının R-sb'ne çok az tutunduğunu veya hiç tutunmadığını göstermiştir. Bu nedenle bentonitin adsorpsiyon verimini artırmak amacıyla organik malzemeler kullanılarak modifiye edilmesi çalışmaları yürütülmüştür. R-sb ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyonun Ç-ab'ne göre daha az gerçekleştiği görülmüştür. Bu durumun R-sb ile Ç-ab arasındaki yapısal farklılıklardan ya da yapılarındaki kimyasal bileşen farklılığından kaynaklanabilir. Örneğin, R-sb'nde ve Ç-ab'nde Na ve Ca ve Fe minerallerinin konsantrasyonları farklıdır; Ç-ab'nde FeO₂ miktarı R-sb'ne göre daha fazladır.

8.2.2 Modifiye bentonitlerle ilgili deney sonuçları

8.2.2.1 Modifiye bentonit üretim koşullarının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM türünün adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Modifikasyonda HDPy-Cl ve HDTMA-Br bileşikler kullanılarak üretilen organo-bentonitlerle (O-1, O-2) gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.27'de verilmiştir.

Çizelge 8.27 : Organo-bentonitler ile deney sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği(%)	pH
O-1-1	3.0376	8393	0.92	7.65
O-1-2	3.0267	8158	0.92	7.47
Referans	2.9453	11217	0.81	3.03
O-2-1	3.0159	6999	0.98	7.97
O-2-2	3.0171	6906	1.04	7.29
Referans	2.9453	10810	0.83	3.03

Hesaplamalar sonucu elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.28'de verilmiştir.

Çizelge 8.28 : Organo-bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q _e (mg Se /g kil)	V _A (%)
O-1-1	1.972	25.18
O-1-2	2.132	27.27
O-2-1	2.759	35.25
O-2-2	2.824	36.11

Yapılan deneyler sonucunda ham R-sb ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde kayda değer bir adsorpsiyon gerçekleşmezken HDTMA-Br ile modifiye edilmiş R-sb'nde % 26, HDPy-Cl ile modifiye edilmiş R-sb'nde % 36 oranında bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verimleri göz önüne alınarak deneylerde organik bileşik olarak HDPy-Cl kullanılmasına karar verilmiştir. Organo-bentonit üretim koşullarındaki değişimin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

Organo-bentonit üretiminde kullanılan kıvam süresinin adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.29'da, 20 saat 40°C etüvde, 5 dakika mikrodalgada fırında ve hiç kıvamlandırma işlemi uygulanmadan üretilen organo-bentonitler (O-3, O-4, O-5) ile ölçüm sonucu elde edilen deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.29 : Üretim koşullarının etkisi deneyleri sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
O-3-1	2.9967	767	3.13	4.22
O-3-2	3.0057	829	2.97	4.02
O-4-1	3.0181	871	2.89	4.76
O-4-2	3.0192	869	2.89	4.74
O-5-1	3.0218	782	2.98	4.71
O-5-2	3.0198	824	3.04	4.56
Referans	3.0026	1168	2.41	3.03

Hesaplamalar sonucu elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.30'da verilmiştir

Çizelge 8.30 : Üretim koşullarının etkisi adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
O-3-1	2.450	34.33
O-3-2	2.274	29.03
O-4-1	1.985	25.35
O-4-2	2.005	25.61
O-5-1	2.576	33.05
O-5-2	2.304	29.40

Deney sonuçları incelendiğinde; 5 dakika mikrodalga ile ve 20 saat 40°C etüvde yaşlandırılan organo-bentonitlerin benzer adsorpsiyon özelliği gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Karıştırma sonrası yaşlandırılmadan hazırlanan organo-bentonitle yapılan deneyde ise daha az adsorpsiyon gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeninin, % 3 kil su oranında saf bentonit kullanılarak hazırlanan bentonit çözeltisinde, bentonitin karışımdaki suyu adsorplaması ve karıştırma sırasında çözeltinin yoğunlaşip kuruması ve dolayısıyla organo-bentonit oluşumunun tam olarak gelişmemesi ayrıca kıvamlandırma işlemi gerçekleşmediğinden organik bileşiklerin ara tabakaya yeterli miktarda girmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Organo-bentonit üretiminde YAM miktarının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.31'de sR-sb'nin KDK'nin %200'ü, %150'si, % 140'ı, %100'ü ve %50'sine eşdeğer miktarda YAM miktarı kullanılarak üretilen organo-bentonitlerde (O-7, O-9, O-6, O-8, O-10) YAM miktarının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.31 : Organo-bentonitlerde farklı miktarlarda YAM kullanımının etkisi deneyleri sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000 s/m)	Net alan belirsizliği (%)	pH
O-7	3.0280	750	2.98	3.92
O-8	3.0200	861	2.9	4.11
Referans	2.9725	983	2.89	3.03
O-6-1	3.0117	1052	2.6	4.5
O-6-2	2.8449	1094	2.54	4.2
Referans	2.9477	1192	2.41	3.03
O-9	3.0200	719	3.13	5.06
O-10	2.7781	912	2.83	6.01
Referans	2.9725	926	2.80	3.03

Hesaplamalarla elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.32’de verilmiştir

Çizelge 8.32 : Organo-bentonitlerde farklı miktarlarda YAM kullanımının etkisi adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
O7	1.8405	23.66
O9	1.7416	22.32
O-6-1	0.923	11.80
O-6-2	0.643	8.20
O8	0.9611	12.39
O10	0.6156	7.95

Deney sonuçları değerlendirildiğinde, adsorpsiyon miktarının YAM miktarının artırılmasıyla arttığı, ancak belirli bir YAM yüklemesinden sonra YAM miktarındaki artışın adsorpsiyonu çok etkilemediği görülmüştür. sR-sb’nin %140 KDK’ne eşdeğer miktarda YAM kullanılarak üretilen organo-bentonitte (O-6) adsorpsiyon veriminin düşük olduğu, ancak %150 KDK ile üretilen organo-bentonitte (O-7) O-6’ya göre %100 artışla iki katına çıktığı gözlenmiştir. %150 KDK miktarına eşdeğer YAM kullanılarak üretilen organo-bentonitte, yüzey yükünün negatiften pozitifte dönüştüğü ve iki tabakalı bir yapının oluştuğu düşünülmektedir.

İnorgano-bentonit üretiminde kullanılan $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.33’de $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranı 2 ve 2.62 olacak şekilde üretilen inorgano-bentonitler (I-2, I-3) ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.33 : İnorgano-bentonitler ile deney sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
I-2	2.9858	427	4.15	4.71
Referans	3.0016	836	2.99	3.03
I-3	2.9966	0	4.22	5.41
Referans	2.8414	963	2.73	3.03

Hesaplamalarla elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.34’de verilmiştir.

Çizelge 8.34 : İnorgano-bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
I-2	3.8277	48.99
I-3	7.7602	100.00

Deney sonuçları incelendiğinde; $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı 2 olarak ayarlanan ve 10 mmol $[Al^{+3}]/g$ kil kullanılarak üretilen malzemelerde yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon yüzdesinin artan $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı ile önemli oranda arttığı belirlenmiştir. İnorgano-bentonit üretiminde çökme ve süzme aşamalarındaki güçlükleri ortadan kaldırmaya ve organo-bentonitin adsorpsiyon verimini arttırmaya yönelik düşüncesiyle organo-inorgano-bentonit üretimine karar verilmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.35'de $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2 ve sR-sb'nin KDK değerine % 0, 50, 100, 150 ve 200 eşit miktarda YAM kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitlerle (OI-2, OI-3, OI-5, OI-4) ve hiç YAM kullanılmadan üretilen inorgano-bentonitte (I-2) yapılan adsorpsiyon deneyleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.35 : Organo-inorgano-bentonitlerle deney sonuçları.

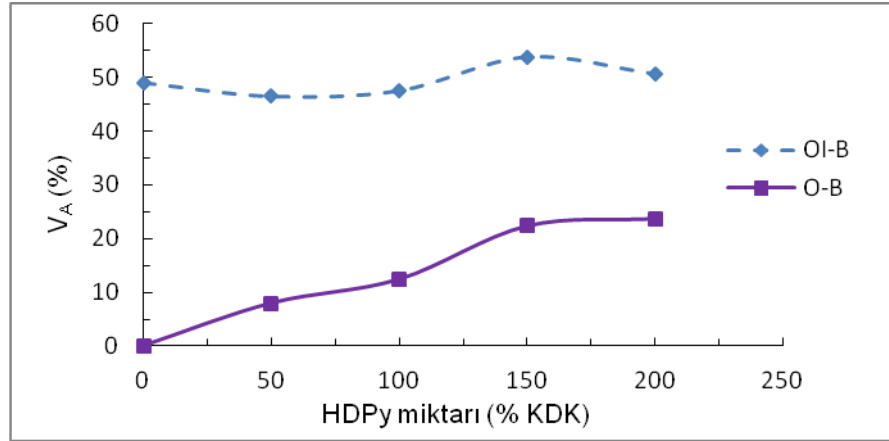
Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
OI-2-1	3.0105	505	3.72	3.87
OI-2-2	2.9869	514	3.67	3.87
OI-3-1	2.991	489	4.00	4.03
OI-3-2	2.9834	467	3.90	4.02
Referans	2.9522	1031	2.73	3.03
OI-5	3.0041	515	3.86	4.08
OI-4	2.9888	525	3.66	4.34
Referans	2.9725	983	2.89	3.03
I-2	2.9858	427	4.15	4.71
Referans	3.0016	836	2.99	3.03

Elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.36'da verilmiştir.

Çizelge 8.36 : Organo-inorgano-bentonitlerle adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
OI-2-1	3.9791	51.05
OI-2-2	3.9501	50.18
OI-3-1	4.1656	52.62
OI-3-2	4.3086	54.72
OI-5	3.6518	47.56
OI-4	3.7363	46.53
I-2	3.8277	48.99

Organo-bentonit ve organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının ^{75}Se adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla farklı miktarlarda YAM kullanılarak üretilen malzemelerle gerçekleştirilen deneylerden elde adsorpsiyon veriminin kullanılan YAM miktarına göre değişim grafiği Şekil 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8.9: YAM miktarının adsorpsiyona etkisinin değişimi.

Deney sonuçları, organo-bentonitlerde adsorpsiyon miktarı % 20'lerde gerçekleşirken, Al-polihidroksikasyonlarının bentonitlerin ara tabakalarına eklenmesiyle, % 50'lerin üzerine çıktığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan YAM miktarındaki değişiminin, organo-bentonitlerdeki adsorpsiyona etkisinin daha fazla olduğu, organo-inorgano-bentonitlerde ise çok fazla etkin olmadığı gözlenmiştir. YAM'deki değişim organo-bentonitlerde adsorpsiyon veriminin %8'lerden %24'lere çıkmasını sağlarken, organo-inorgano-bentonitlerde adsorpsiyon veriminin %47'lerden %54'lere çıkmasını sağlamıştır. YAM kullanılmadığında, sR-sb'inde adsorpsiyon gerçekleşmezken, üretilen inorgano-bentonitte adsorpsiyon verimi %49 olduğu belirlenmiştir. sR-sb'ne %150 KDK'nin üzerinde YAM eklenmesi, organo-bentonitlerde adsorpsiyon verimini çok az artırırken, organo-inorgano-bentonitlerde adsorpsiyon verimini azaltmıştır.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan $[Al^{+3}]$ /kil oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.37'de, sR-sb'nin % 150 KDK değerine eşdeğer miktarda YAM ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının 2, $[Al^{+3}]$ /kil oranının 5, 10 ve 20 mmol/g kil olmasını sağlayacak kadar Al-polioksi katyonu kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitlerle (OI-12, OI-9, OI-7) adsorpsiyon deneyleri sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.37 : $[Al^{+3}]$ /kil oranının etkisi deneyleri sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
OI-12	3.0226	401	7.35	3.99
Referans	2.8414	836	2.73	3.03
OI-9	2.9948	409	4.23	4.22
Referans	3.0016	836	2.99	3.03
OI-7	2.9989	394	4.22	4.08
Referans	3.0016	836	2.99	3.03

Elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.38'da verilmiştir

Çizelge 8.38 : $[Al^{+3}]$ /kil oranının etkisi adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
OI-12	0.0513	52.06
OI-9	3.9979	51.15
OI-7	4.1375	52.87

$[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2 olacak şekilde farklı $[Al^{+3}]$ /kil oranında hazırlanan organo-inorgano-bentonitlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri incelendiğinde, $[Al^{+3}]$ /kil oranının selenyum adsorpsiyonunu pek etkilemediği gözlenmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.39'da sR-sb'nin % 150 KDK değerine eşdeğer miktarda YAM ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının 2.62, $[Al^{+3}]$ /kil oranının 5, 10 ve 20 mmol/g kil olmasını sağlayacak kadar Al-polioksi katyonu kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitlerle (OI-8, OI-11, OI-14) adsorpsiyon deneyleri sonuçları verilmiştir.

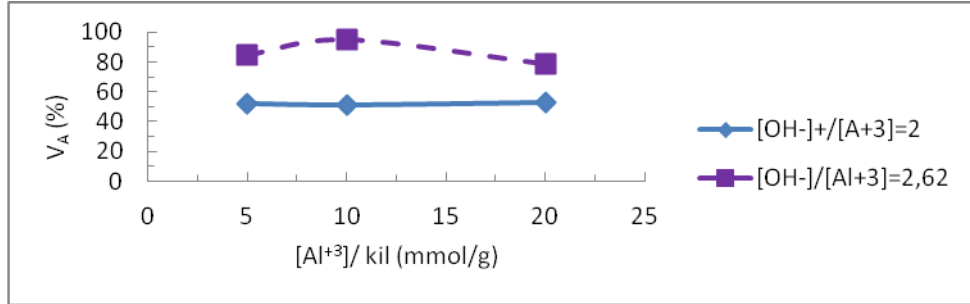
Çizelge 8.39: $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranının etkisi deneyleri sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
OI-8	3.0006	130	7.35	4.3
Referans	3.0016	836	2.99	3.03
OI-11	3.0273	43	11.9	4.71
Referans	2.8414	836	2.73	3.03
OI-14	2.9429	137	7.7	4.23
Referans	3.0002	636	2.8	3.03

Hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi sonuçları Çizelge 8.40'de verilmiştir. %150 KDK oranında HDPY kullanılarak 2 ve 2.62 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranında ve 5, 10 ve 20 mmol $[\text{Al}^{+3}]$ /kil oranında hazırlanmış organo-inorgano-bentonitlerde ^{75}Se adsorpsiyon verimi Şekil 8.10'da verilmiştir.

Çizelge 8.40: $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranının etkisi adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)
OI-8	6.5990	84.45
OI-11	7.4195	94.86
OI-14	6.1307	78.42



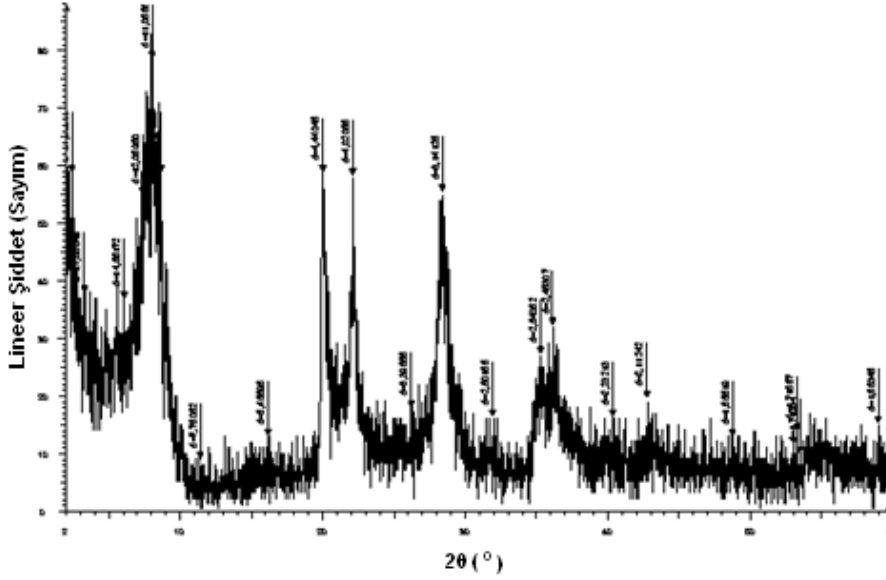
Şekil 8.10: Farklı özelliklerde hazırlanan organo-inorgano-bentonitlerde ^{75}Se adsorpsiyonu verimi.

Deney sonuçları incelendiğinde, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2 olarak ayarlanan ve 5, 10 ve 20 mmol $[\text{Al}^{+3}]/\text{g}$ kil kullanılarak üretilen malzemelerle yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon veriminin fazla değişiklik göstermediği görülmektedir. Ancak, 5, 10 ve 20 mmol $[\text{Al}^{+3}]/\text{g}$ kil kullanılarak üretilen malzemelerde $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı artırılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde % 78'in üzerinde adsorpsiyon gerçekleştiği ve 10 mmol $[\text{Al}^{+3}]/\text{g}$ kil kullanılarak üretilen modifiye bentonitte % 95 adsorpsiyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Diğer bir deyişle 7.4 mg selenyum 1 g kil tarafından adsorplanmaktadır. Bu sonuçlar, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranına bağlı olarak kullanılan $[\text{Al}^{+3}]/\text{kil}$ oranının selenyum adsorpsiyonunda etkin olduğunu göstermektedir.

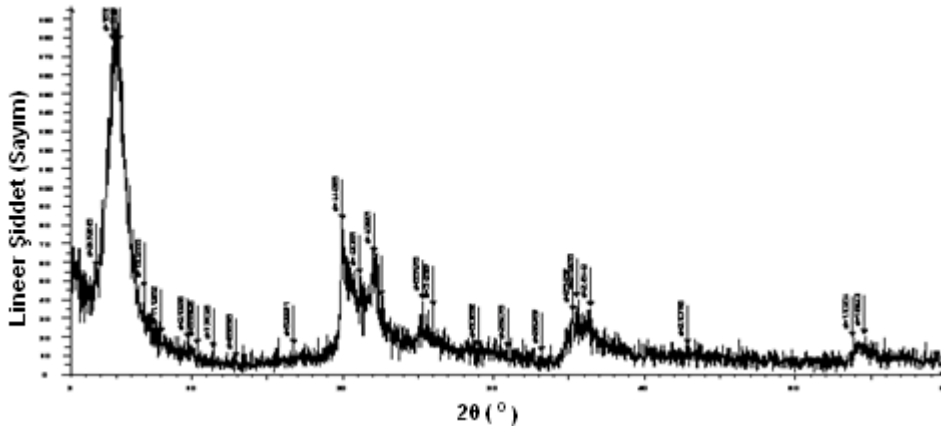
8.2.2.2 Modifiye bentonitlerin karakterizasyon sonuçları

XRD sonuçları

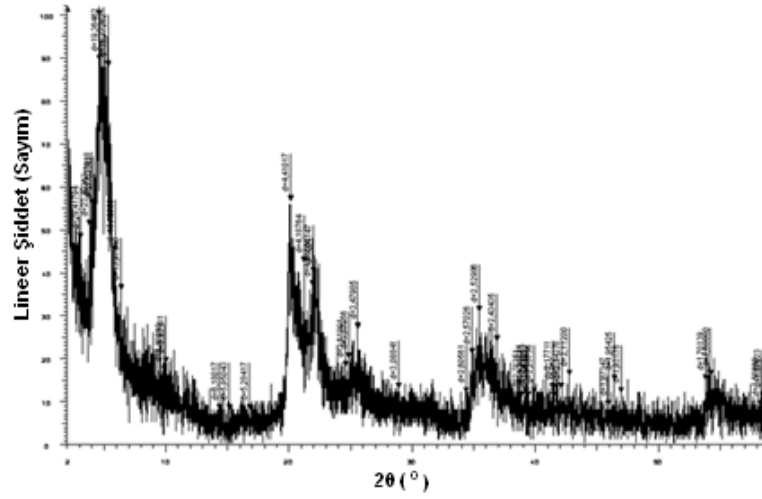
sR-sb, ve üretilen organo-bentonit, inorgano-bentonit ve organo-inorgano-bentonitlerin XRD spektrumu analizlerinden elde edilen spektrumlar Şekil 8.11-Şekil 8.15'de verilmiştir.



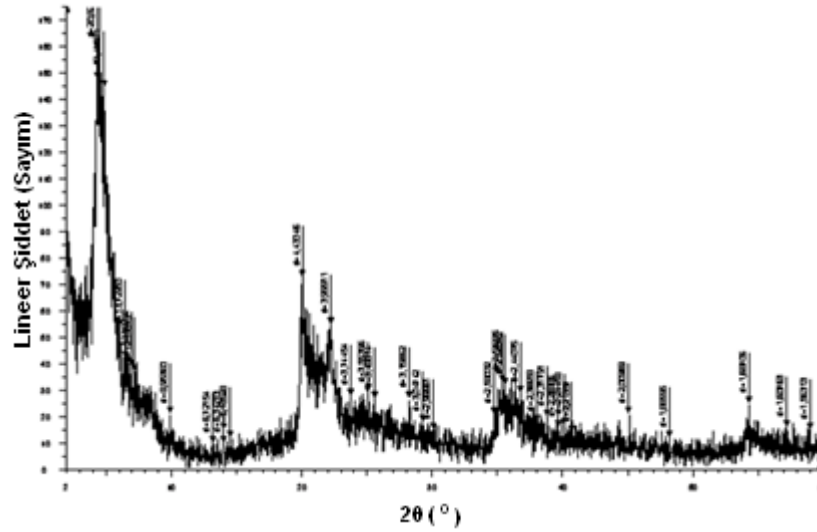
Şekil 8.11 : sR-sb XRD spektrumu.



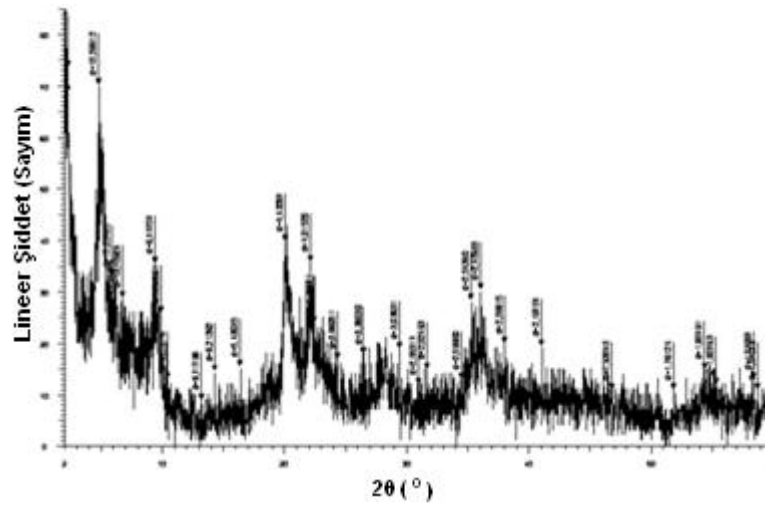
Şekil 8.12 : Organo-bentonit (O-9) XRD spektrumu.



Şekil 8.13 : Organo-inorgano-bentonit (OI-9) XRD spektrumu.



Şekil 8.14 : Organo-inorgano-bentonit (OI-13) XRD spektrumu.



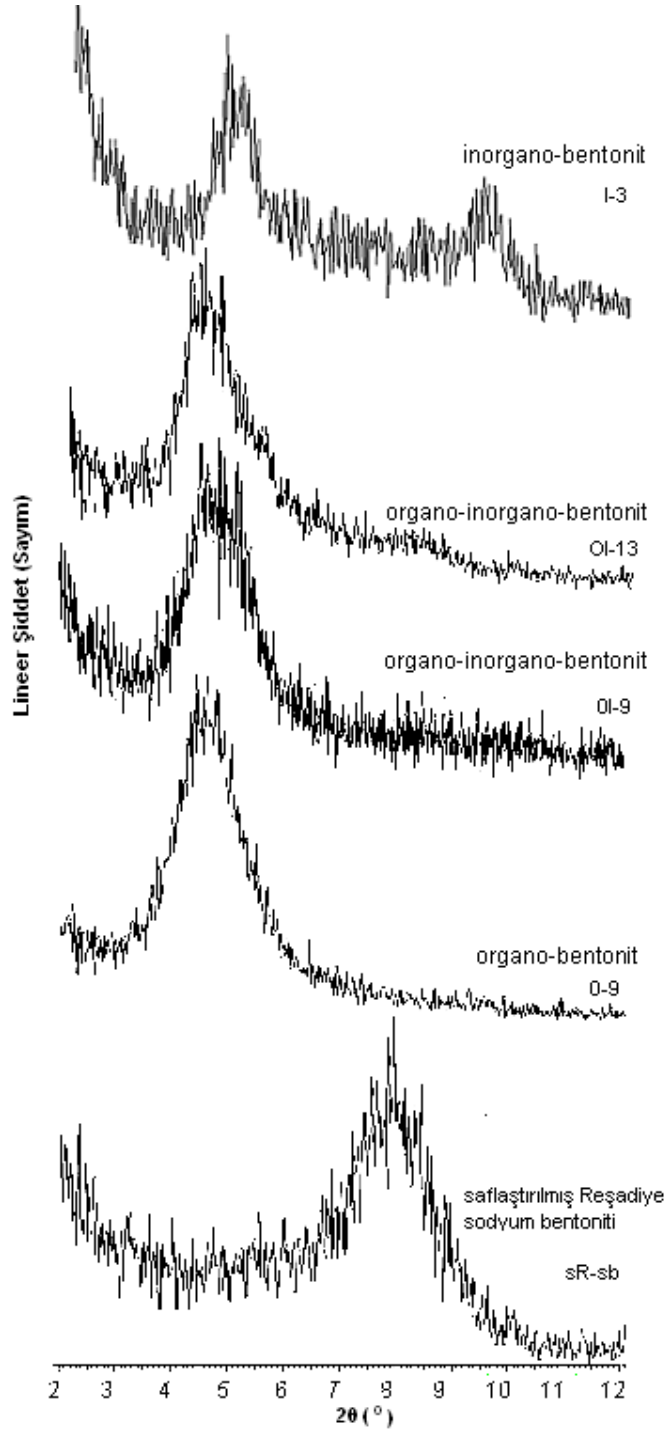
Şekil 8.15 : İnorgano-bentonit (I-3) XRD spektrumu.

Üretilen malzemelerin XRD spektrumlarından bazal boşluk mesafeleri sR-sb için 11.08 Å, O-9 için 18.55 Å, OI-9 için 19.37 Å, OI-13 için 20.17 Å ve I-3 için 18.53 Å olarak elde edilmiştir. sR-sb ve modifiye ürünlerin spektrumları incelendiğinde, 2θ yansıma açısının 7.98° ve bazal boşluk mesafesinin d_{001} 11.08 Å olarak belirlendiği montmorillonit piki dışında, diğer piklerde kayda değer bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonucunda katyonların mineralin ara tabakasına girmesi suretiyle montmorillonitin yapısını etkilediği anlaşılmaktadır; spektrumda gözlenen diğer piklerde kayda değer herhangi bir başka değişim gözlenmemektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, üretilen modifiye bentonitlerin yapısının üretim koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Örneğin Zhu ve Zhu (2007) tarafından yapılan çalışmada üretilen organo-bentonitin 24 Å, inorgano-bentonitin 19 Å ve organo-inorgano-bentonitlerin 27-38 Å arasında değişen bazal boşluk mesafelerine sahip oldukları belirlenmiştir. Jiang ve diğ. (2002) tarafından yürütülen çalışmada XRD yöntemi ile 15.5 Å bazal boşluk mesafesine sahip montmorillonitle üretilen organo-, organo-inorgano ve inorgano-bentonitlerin bazal boşluk mesafelerinin 14.4-18.0 Å arasında değiştiği belirlenmiştir. Yıldız ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada bentonitlerle (12.4 Å bazal boşluk mesafesi) ürettikleri organo-bentonitlerin 13.6-17.6 Å arasında değişen boşluk mesafelerine sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Üretilen modifiye bentonitlerin ve sR-sb'nin spektrumlarındaki montmorillonit piklerinde üretimle meydana gelen değişimler spektrumların ilgili kısımlarının bir araya getirilmesiyle Şekil 8.16'da verilmiştir. Montmorillonit pikindeki değişim incelendiğinde, O-9'da ve OI-9'da modifikasyonunun tamamlandığı, OI-13'de çok çok az ve I-3'de bir miktar sR-sb'nin dönüşmeden kaldığı görülmektedir. Baldassari ve diğ. (2006)'da da benzeri bir durum gözlenmiştir. Ayrıca, piklerin şekilsel düzgünlüğü ve pik genişliği, oluşan yapının homojen olup olmadığı ve farklı yapıların bir arada olup olmadığı hakkında bilgi verdiğiinden (Baldassari, 2006, Oruçoğlu ve Hacıyakupoğlu, 2010) pikler bu özelliklerine göre de incelenmiştir. Pik genişliğinin büyük olması, ara tabaka yüzeyine rastgele adsorplanan organik YAM moleküllerinin üretimin başlangıç aşamasında olduğu, adsorplanmış dayanıksız misel fazının olabileceği anlamına gelebilir. Ayrıca pik genişliği iç içe geçmiş iki pikin varlığı nedeniyle de artabilir. Bu durum da bentonitte yer yer tek tabakalı ve yer yer çift tabakalı bir yapının oluştuğunun bir göstergesidir (Lee ve diğ., 2005 b, Baldassari ve diğ., 2006). Şekil 8.16'da görülen üretilen modifiye ürünlerde pik şekilleri düzgündür ve iç içe geçmiş pikler bu modifiye ürünlerde gözlenmemektedir.

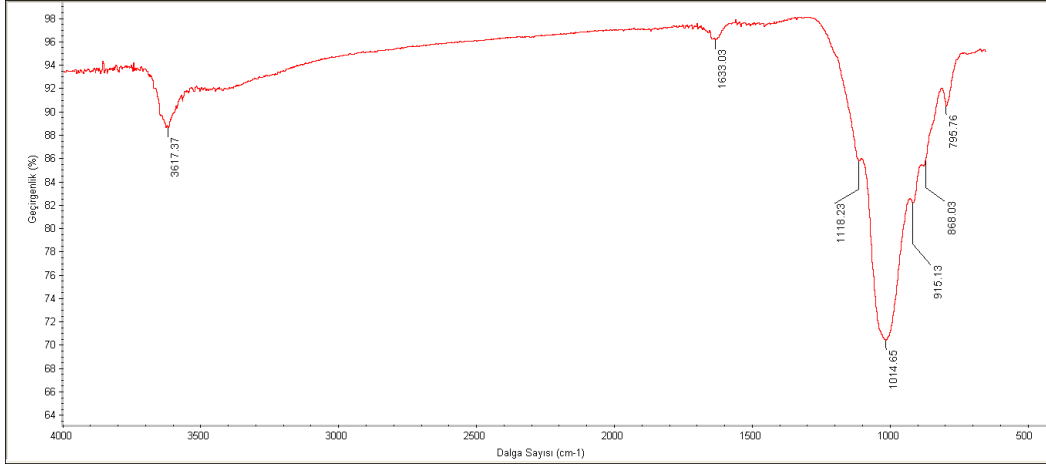
Piklerin genişliği büyük olmadığından, üretilen malzemelerin homojen bir yapıda olduğu ve O-9 organo-bentonitinin bazal boşluk mesafesi göz önüne alındığında, malzemenin homojen çift tabakalı bir yapıda olduğu söylenebilir.



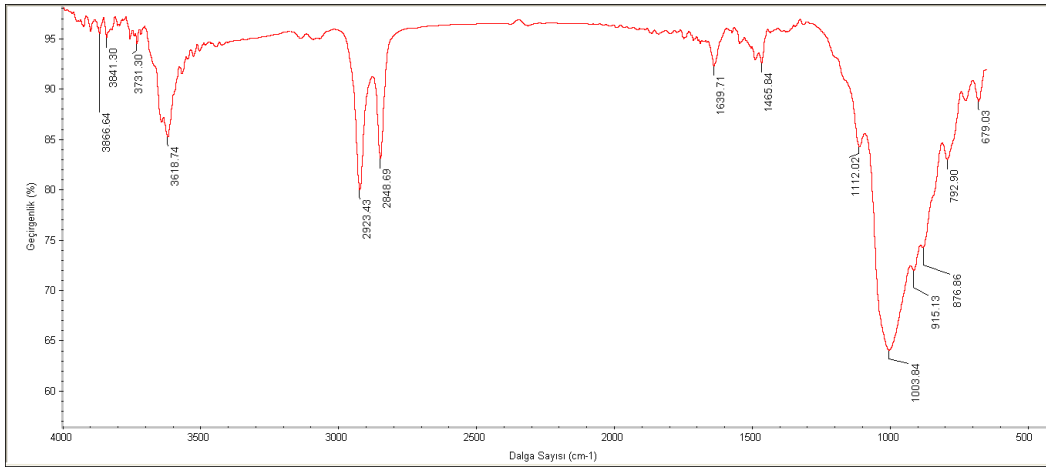
Şekil 8.16 : sR-sb ve modifiye ürünlerin XRD spektrumları karşılaştırması.

FTIR sonuçları

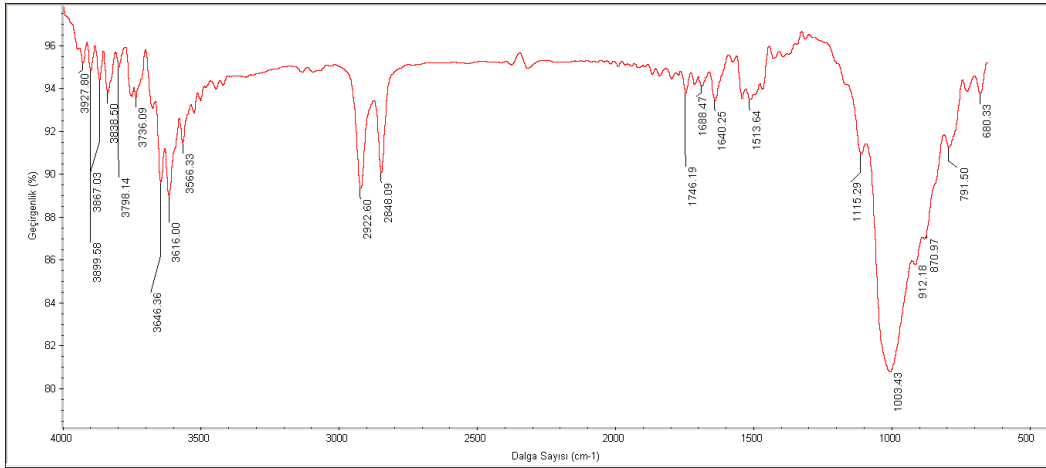
sR-sb ve üretilen organo-bentonit, inorgano-bentonit ve organo-inorgano-bentonit FTIR spektrumu analizleri sonuçları Şekil 8.17- Şekil 8.21'de verilmiştir.



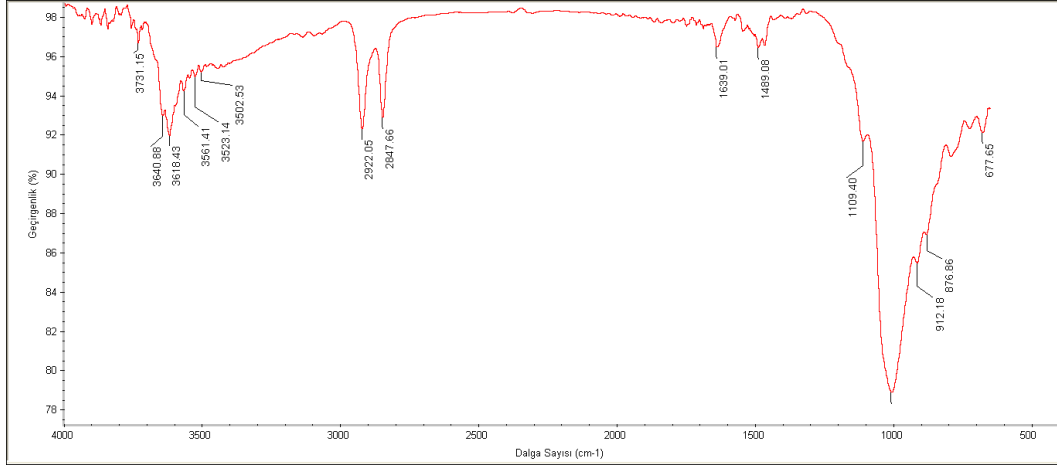
Şekil 8.17 : sR-sb FTIR spektrumu.



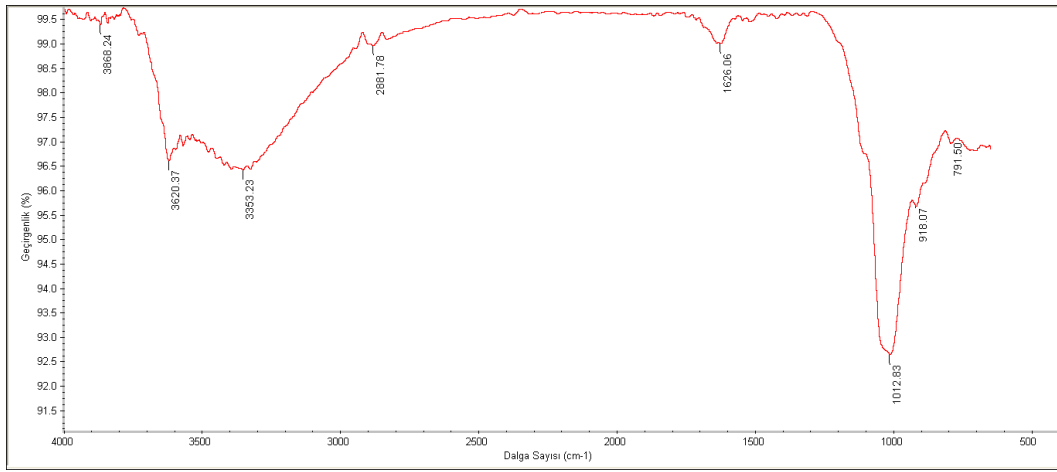
Şekil 8.18 : O-9 FTIR spektrumu.



Şekil 8.19 : OI-9 FTIR spektrumu.

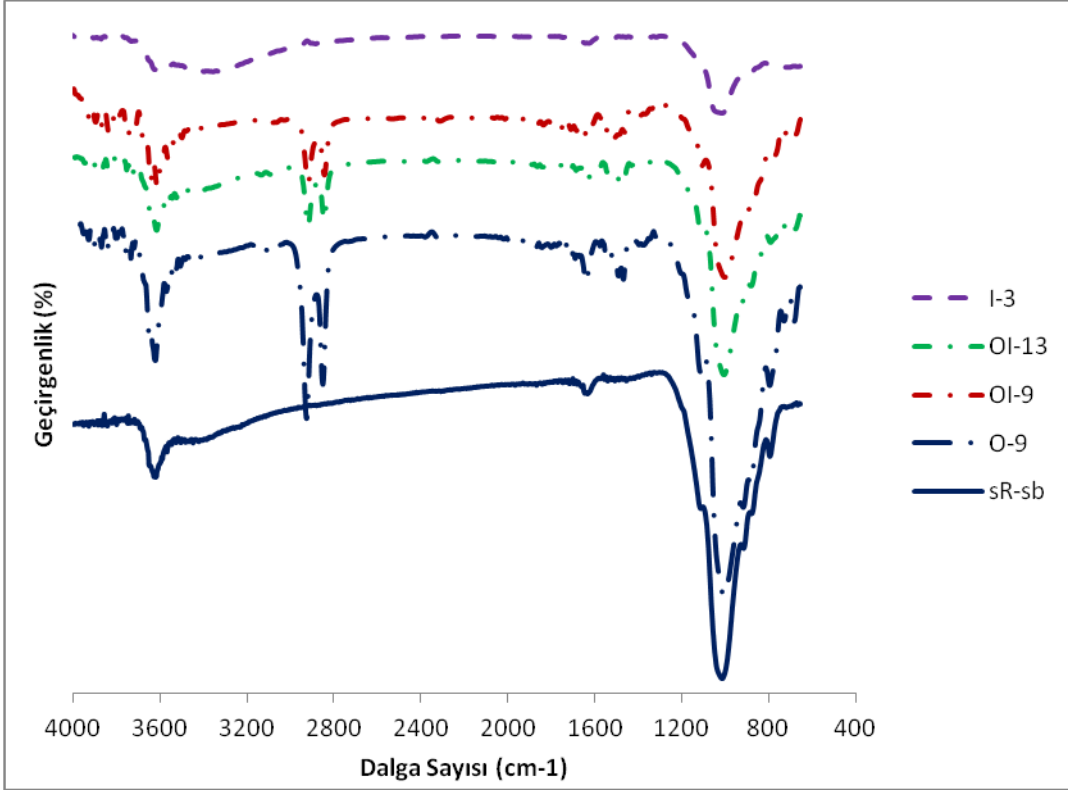


Şekil 8.20 : OI-13 FTIR spektrumu.



Şekil 8.21 : I3 FTIR spektrumu.

sR-sb ve üretilen modifiye ürünlerin FTIR spektrumlarının $1118-795\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan pikleri incelendiğinde, piklerin tepe nokta değerlerinde bir miktar değişimin olması sR-sb'nin modifikasyonu sonucunda tabaka yapısında değişim olmadığını göstermektedir. O-9, OI-9 ve OI-13 modifiye ürünlerinde 2440 ve 2925 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler, C-H bağı titreşimlerini ifade etmektedirler ve YAM'nin yapıya girdiğini göstermektedirler. sR-sb'nin $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen OH esneme titreşimleri incelendiğinde, piklerin şiddetlerinin sadece organik bileşik kullanıldığında arttığı, sadece inorganik bileşik kullanıldığında çok azaldığı, her ikisi kullanıldığında ise biraz azaldığı gözlenmiştir. Üretilen modifiye bentonitlerin ve sR-sb'nin spektrumları, üretimle meydana gelen değişimlerin gözlenmesi amacı ile bir araya getirilerek Şekil 8.22'de verilmektedir.



Şekil 8.22 : sR-sb ve modifiye ürünlerin FTIR spektrumları karşılaştırması.

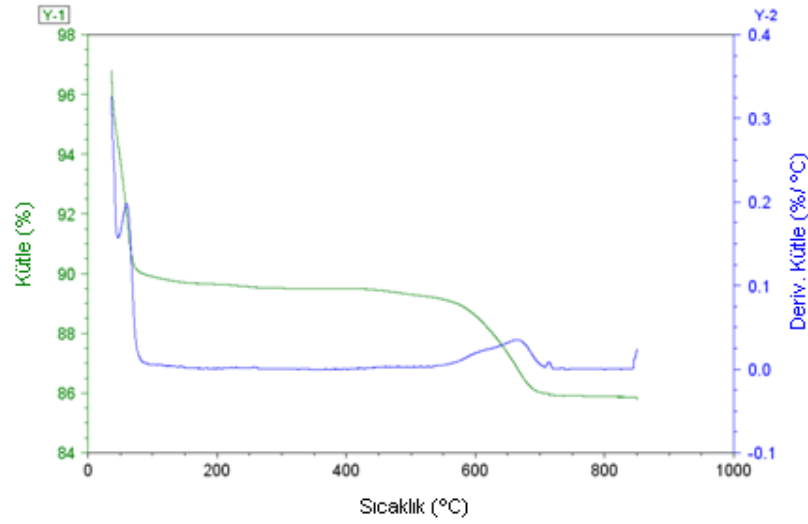
sR-sb ve modifiye ürünlerin FTIR spektrumları bir arada incelendiğinde, OI-13 ve OI-9'da spektrumda sol tarafta $2440-2925 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen piklerin yüksekliklerinin hemen hemen aynı olduğu, ancak O-9'da görülen pik yüksekliğinden daha küçük olduğu görülmektedir; bu doğrultuda OI-13 ve OI-9 ürünlerinin yapısına yaklaşık aynı miktarda YAM'nin girdiği ve yapıya giren bu YAM miktarının, O-9 ürününde yapıya giren miktardan, daha küçük olduğu anlaşılmaktadır. Bu malzemelerin üretilmesi sırasında, aynı miktarda YAM (%150 KDK'ne eşdeğer) kullanılmasına rağmen organo-inorgano-bentonit üretiminde daha az miktarda YAM'nin yapıya girdiği, bunun da Al polioksi katyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumda sağ tarafta $1118-795 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen piklerin yüksekliklerindeki azalmanın ise, bazal boşluk mesafesinde meydana gelen artış nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

İncelenen FTIR spektrumundaki verilerin R-sb ile organo-bentonit üretimini inceleyen Yıldız ve diğ. (2006) ve R-sb ile sütunlaştırılmış kil üretimini inceleyen Tabak ve diğ. (2007) çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Yıldız ve diğ.(2006) Çankırı sodyum bentoniti kullanarak ürettikleri organo-bentonitlerin FTIR spektrumlarını incelediklerinde, O-H esneme titreşimlerinin genelde tüm örneklerde $3700 \text{ ile } 3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğunu, orijinal örnekte görülmeyen ve organo-bentonitlerde belirgin olarak görülen $3000 \text{ ile } 2850 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerin C-H

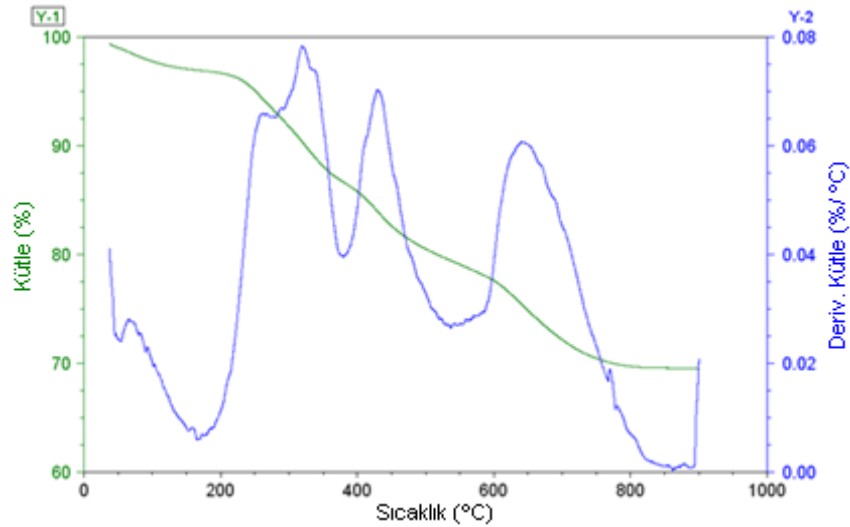
bağlarındaki titreşimleri gösterdiğini ve bentonitlerdeki oktahedral tabaka yapısını ifade eden 935 ile 450 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise belirgin bir değişime uğramadığını açıklamışlardır. Tabak ve diğ. (2007) Reşadiye bentoniti ile ürettikleri sütunlaştırılmış bentonitlerin FTIR spektrumlarını incelediklerinde, Reşadiye bentonitinin OH esneme titreşimlerinin 3600-3400 cm^{-1} aralığında gözlemlendiğini, üretilen modifiye ürünlerde pik şiddetinin azaldığını, Si-O titreşimlerinin 1100-900 cm^{-1} aralığında ve bükülme titreşimlerinin 750-400 cm^{-1} aralığında gerçekleştiğini, modifikasyon sonrası ise piklerde bir miktar kayma olduğunu belirtmişlerdir.

TGA/DTG sonuçları

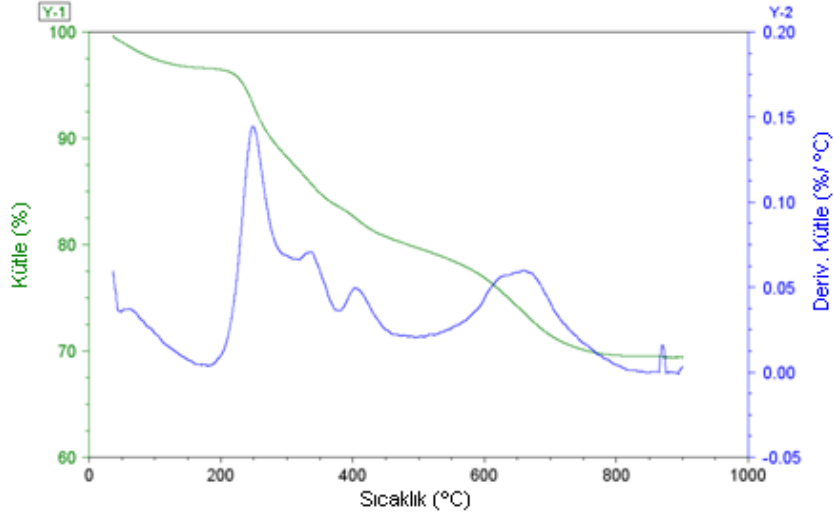
sR-sb ve üretilen organo-bentonit, inorgano-bentonit ve organo-inorgano-bentonitlerin TGA/DTG analizleri Şekil 8.23-Şekil 8.27'de verilmiştir.



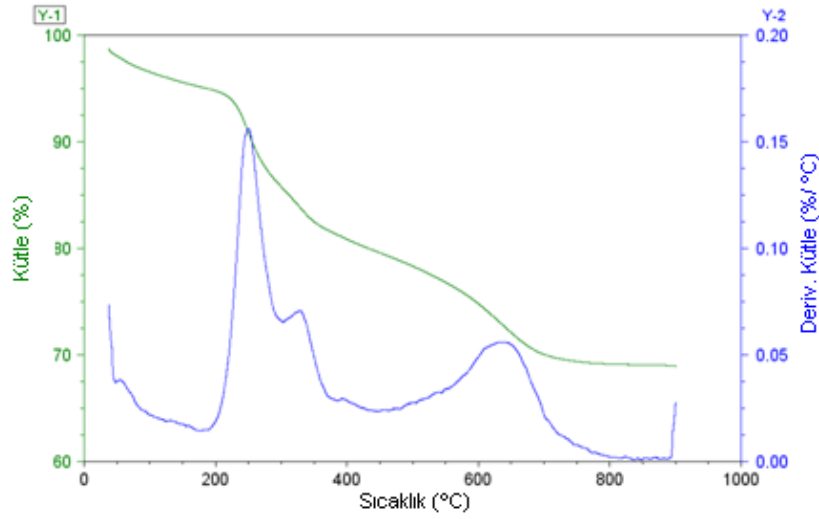
Şekil 8.23 : sR-sb'nin TGA/DTG analizi spektrumu.



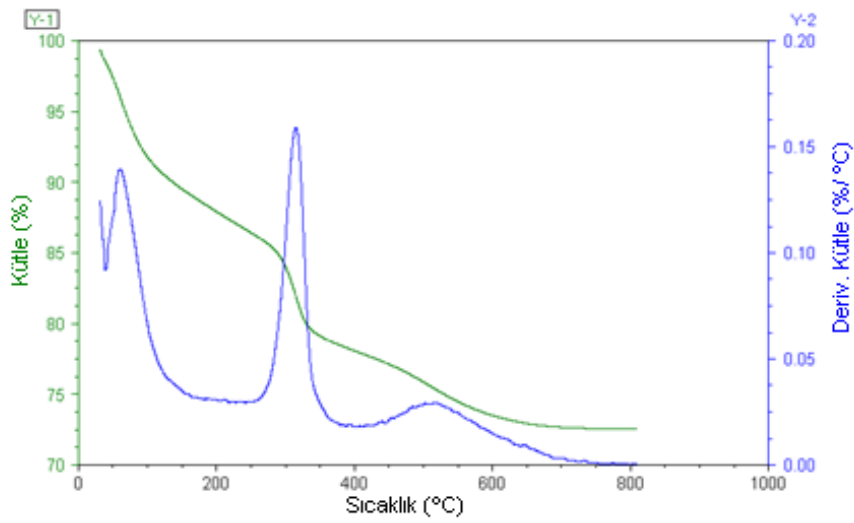
Şekil 8.24 : O-9 TGA/DTG analizi spektrumu.



Şekil 8.25 : OI-9 TGA/DTG analizi spektrumu.



Şekil 8.26 : OI-13 TGA/DTG analizi spektrumu.

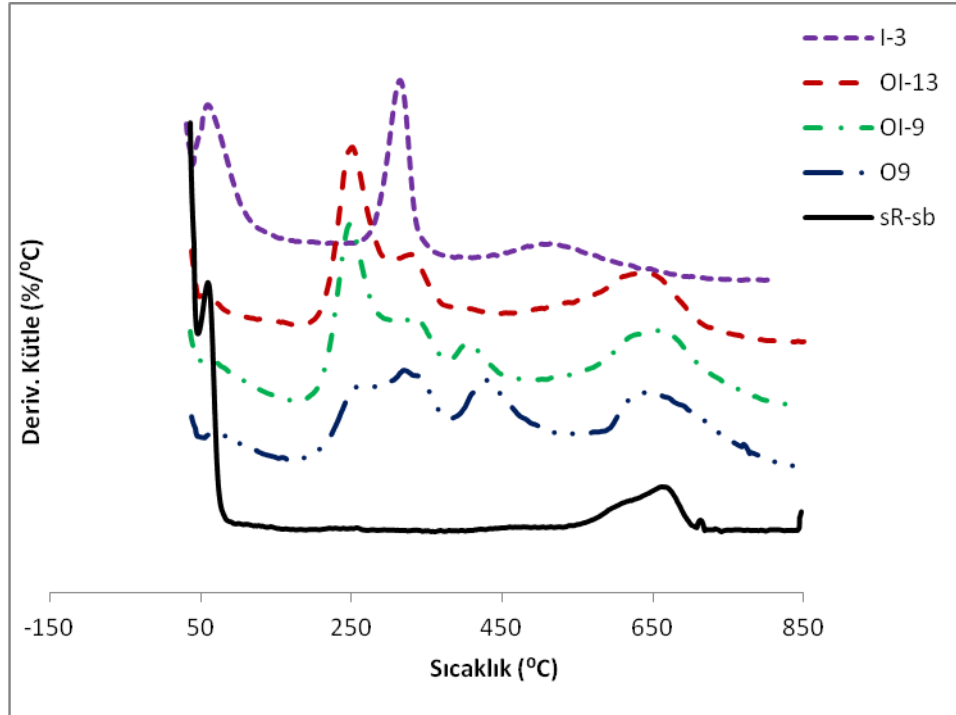


Şekil 8.27 : I3 TGA/DTG analizi spektrumu.

Üretilen modifiye bentonitlerin ve sR-sb'nin TGA/DTG analizi spektrumları üretimle meydana gelen değişimlerin gözlenmesi amacı ile bir araya getirilerek Şekil 8.28'de verilmektedir. TGA/DTG spektrumu sR-sb için incelendiğinde 100 °C'ye kadar sR-sb bünyesinde bulunan suyun, 650 °C civarında ise dehidroksilasyonla yapıdaki O-H bağlarının koparak uzaklaştığı ve toplamda sR-sb'nin ağırlığının yaklaşık %13'ünü kaybettiği belirlenmiştir.

Modifiye ürünlerin TGA/DTA spektrumları incelendiğinde, 200 °C'ye kadar olan sıcaklık artışında bünyede veya ara tabakada bulunan su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı, organik içerikli modifiye bentonitlerde 200-500 °C aralığında yapıda bulunan organik bileşiğin bozunduğu, inorganik içerikli modifiye bentonitlerde dehidrasyon ve dehidroksilasyonla alüminyum polimerlerinin alüminyum oksitlere dönüştüğü ve 500-800 °C aralığında ise modifiye bentonitlerin yapısında bulunan OH bağlarının uzaklaşmasıyla yapıdaki su moleküllerinin bozunduğu gözlenmiştir.

Piklerin şekilleri ve konumları, sR-sb bünyesine giren organik ve inorganik bileşiklerin miktarı ile orantılı olarak değişmektedir. O9, OI-9 ve I-3'de yaklaşık %30 kütle kaybı olurken, OI-13'de yaklaşık %40 kütle kaybı olmuştur. Bu çalışmada elde edilen TGA/DTG spektrumlarının Xie ve diğ. (2001, a,b), Yıldız ve diğ. (2006) ve Tabak ve diğ. (2007) çalışmalarında verilen modifiye bentonitlerin TGA/DTG spektrumları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.28 : sR-sb ve modifiye ürünlerin DTG analizi spektrumları.

Organo-bentonitlerin radyoaktif atıkların yeraltına gömülmesinde bariyer malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesinde, gömü sistemlerinde kullanılan bu modifiye malzemelerin, gömüldükten sonra da ısı üretmeye devam eden nükleer atıkların ısısına dayanımlarının, bilinmesi gereklidir (Dultz ve diğ., 2005). Radyoaktif gömü sistemlerinde ilk 10 yılda sıcaklığın 150 °C civarında olacağı ve 100 yıl boyunca da sıcaklığın 100 °C civarında kalacağı düşünülmektedir (Bourg, 2004).

Organik ve inorganik malzemelerle modifiye edilerek bu çalışmada üretilen bentonit bazlı malzemelerin yapısında meydana gelen bozunumlar, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluştuğundan, üretilen bu malzemelerin gömü sistemlerinde kullanımı termal açıdan uygun gözükmemektedir.

BET sonuçları

sR-sb, organo-bentonit, inorgano-bentonit ve organo-inorgano-bentonitlerin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin belirlendiği, BET yüzey alanı ölçüm sonuçları

Çizelge 8.41'de verilmiştir. Üretilen modifiye ürünlerin yüzey alanları, sR-sb'nin yüzey alanından daha küçüktür. Bu durum, bentonitin iç yüzeylerinin HDPy⁺ ve/veya Al polioksikasyonları ile kaplandığını ve N₂ gazının iç yüzeylere kadar ulaşamadığını, sadece dış yüzeylere ulaşabildiğini göstermektedir ve literatürde yapılan çalışmalarla da uyumludur (Xu ve diğ., 2010, Zhu ve Zhu, 2007, Prakash, 2004) .

Çizelge 8.41 : Çeşitli malzemelerdeki BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

Örnek no	Yüzey alanı (m ² /g)
Saf bentonit	43.66
Organo-bentonit 9	3.008
Organo-inorgano-bentonit 9	4.284
Organo-inorgano-bentonit 11	13.20
Organo-inorgano-bentonit 13	1.926
İnorgano-bentonit 3	5.321

Çizelge incelendiğinde, saf bentonitin yüzey alanının modifikasyon sonrası kullanılan modifiye bileşik türü ve miktarı ile orantılı olarak çok düşük değerler alabildiği görülmektedir. İnorgano-bentonitlere ısı işlem uygulanmasıyla üretilen sütunlaştırılmış killerde, Al₁₃ polikasyonları alüminyum oksitlere dönüşürler, interkale olan katyonların kapladıkları alan küçüldüğünden modifiye ürünün yüzey alanında artış gözlenir. Bu nedenle inorgano-bentonit üretimi sırasında ısı işlem uygulanmaması modifiye ürünün yüzey alanının saf bentonitten daha düşük olmasını sağlamıştır. Xi ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmada 20.1 m²/g yüzey alanına sahip bentoniti modifiye ederek yüzey alanları 0.6 m²/g ve 0.9 m²/g olan organo-

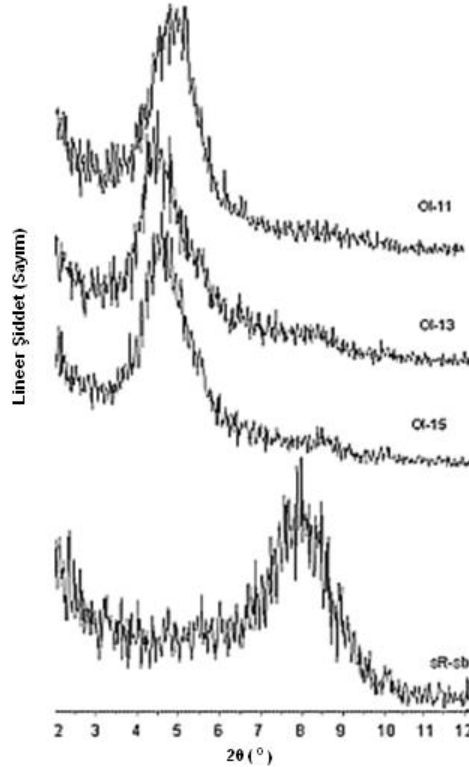
bentonitleri üretmişlerdir. Zhu ve Zhu (2007) çalışmalarında yüzey alanı 55.4 m²/g bentonit ile ürettikleri organo- ve organo-inorgano-bentonitlerin yüzey alanlarının 2.92 m²/g ile 8.99 m²/g arasında değiştiğini BET yöntemi ile tespit etmişlerdir. Krishna ve diğ. (2000), Yıldız ve diğ. (2006) ve Jaruvang ve Wibulswas (2003)'ün yaptığı çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Organo-inorgano-bentonit ürünlerin karşılaştırılması

Modifiye ürünlerle gerçekleştirilen deneylerde aynı koşullarda ve farklı zamanlarda üretilen OI-11 ve OI-13 ürünü kullanılmıştır. Üretilen malzemelerin yapılarındaki olası farklılıkları belirleyerek, böylece bu durumun yapılan adsorpsiyon çalışmalarındaki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, farklı zamanlarda aynı özelliklere sahip ürünün üretilebilirliğini incelemek için [Al⁺³]/[OH⁻] oranı 2.62 Al/kil oranı 10 mmol/g kil ve HDPy miktarı % 150 KDK'ne eşdeğer olacak şekilde aynı koşullarda üretimler yapılarak, üç ürünün yapısal özellikleri ve sR-sb'nden farklılığı XRD, FTIR ve DTG spektrumları ile incelenmiştir.

XRD karşılaştırılması

Üretilen üç organo-inorgano-bentonit ürünün (OI-11, OI-13 ve OI-15) ve sR-sb'nin XRD spektrumları, karşılaştırılması Şekil 8.29'da verilmiştir.

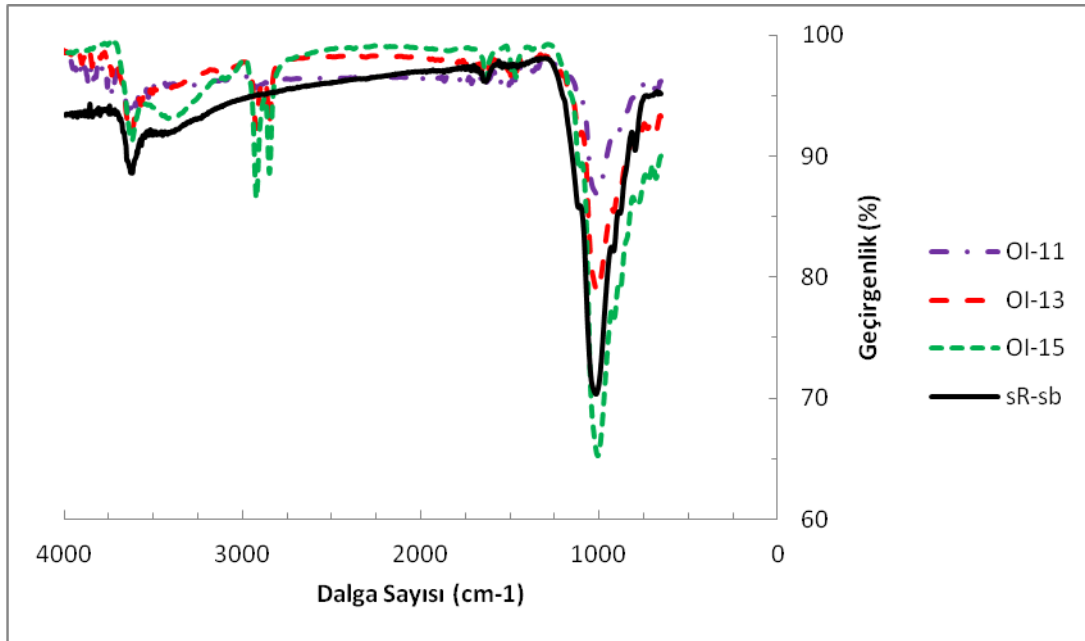


Şekil 8.29 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin XRD spektrumlarının karşılaştırılması.

Aynı koşullarda ve farklı zamanlarda üretilen organo-inorgano-bentonitlerin bazal boşluk mesafeleri, XRD spektrumlarından OI-11 için 16.98, OI-13 için 20.17 Å ve OI-15 için 18.55 Å olarak elde edilmiştir. Spektrumlar karşılaştırıldığında, üç üretimin spektrumundaki montmorillonit piklerinin birbirine benzediği ve homojen bir yapının oluştuğu görölmektedir. Bu ürünlerin yapısında çok çok az da olsa sR-sb varlığı gözlenmektedir.

FTIR karşılaştırılması

Üretilen üç organo-inorgano-bentonit ürünün (OI-11, OI-13 ve OI-15) ve sR-sb'nin FTIR spektrumları, karşılaştırılması Şekil 8.30'da verilmiştir.

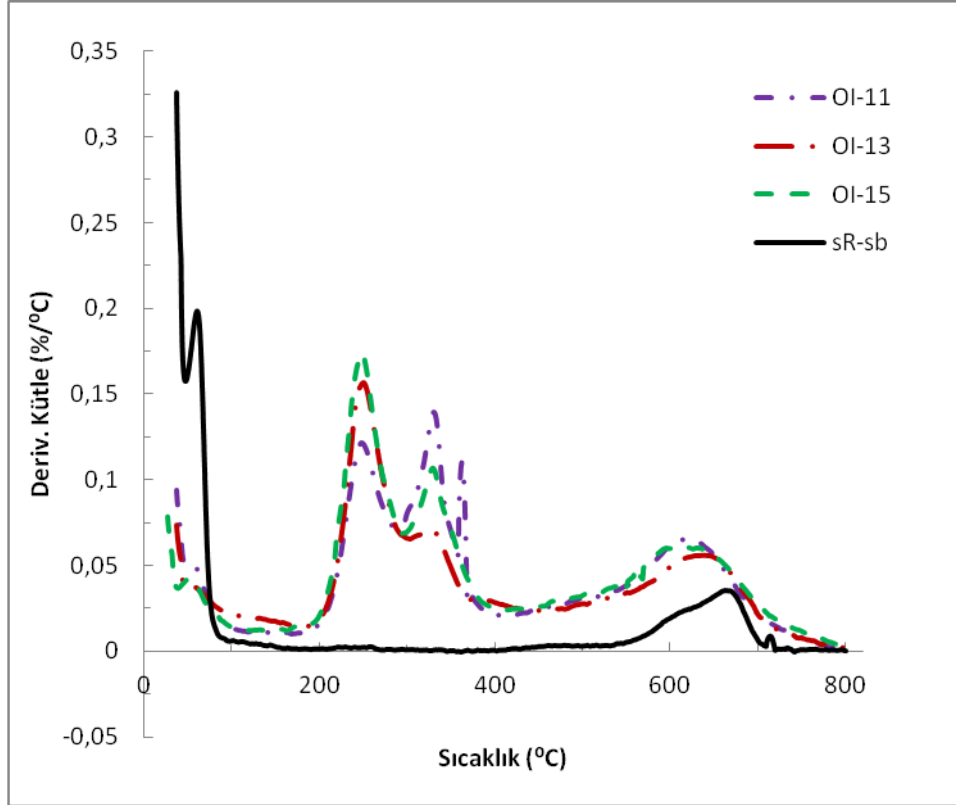


Şekil 8.30 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.

Ürünlerin FTIR spektrumlarının incelenmesi sonucu OI-11, OI-13 ve OI-15'in özelliklerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

DTG karşılaştırılması

Üretilen üç organo-inorgano-bentonit ürünün (OI-11, OI-13 ve OI-15) ve sR-sb'nin DTG spektrumları, karşılaştırılması Şekil 8.31'de verilmiştir.



Şekil 8.31 : sR-sb'nin ve farklı zamanlarda üretilen üç organo-inorgano-bentonitin DTG spektrumlarının karşılaştırılması.

Ürünlerin DTG spektrumları incelendiğinde XRD ve FTIR spektrumlarını destekleyen bulgular gözlenmektedir.

8.2.2.3 Adsorpsiyon deney koşullarının modifiye bentonitlerde adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Bu bölümde, sR-sb'nin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM kullanılarak üretilen organo-bentonit (O-9), sR-sb'nin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM, $[Al^{+3}]$ /kil oranı 10 mmol/g ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı 2 ve 2.62 olacak şekilde hazırlanan Al polikasyonları kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonitler (OI-9 ve OI-11) ve $[Al^{+3}]$ /kil oranı 10 mmol/g ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı 2.62 olacak şekilde hazırlanan Al polikasyonları kullanılarak üretilen inorgano-bentonitlerde (I-3) adsorpsiyon deney koşullarının selenyum adsorpsiyonuna etkisi sonuçları verilmektedir.

Katı/sıvı oranının adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.42'de ölçüm sonucu elde edilen gama spektroskopik analiz sonuçları verilmiştir.

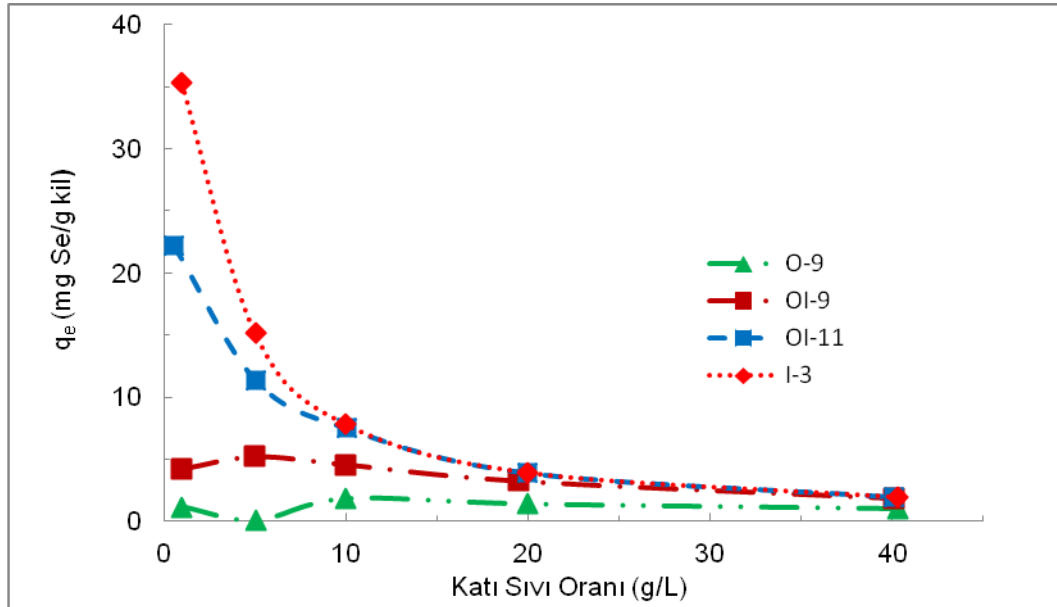
Çizelge 8.42 : Modifiye bentonitler ile katı/sıvı oranı deneylerinin analiz sonuçları.

Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
O-9-KS-1	3.0085	291	2.14	3.42
O-9-KS-2	2.9771	295	2.09	3.38
O-9-KS-3	2.986	227	2.51	4.04
O-9-KS-4	2.9906	202	2.61	5.51
O-9-KS-5	2.969	141	3.39	6.58
OI-9-KS-1	3.004	280	2.36	3.66
OI-9-KS-2	2.9913	197	2.72	3.98
OI-9-KS-3	2.9996	123	3.55	4.06
OI-9-KS-4	2.9933	55	5.43	4.34
OI-9-KS-5	2.7544	11	17.78	4.46
OI-11-KS-1	2.8103	248	2.39	3.78
OI-11-KS-2	3.0013	78	4.21	4.43
OI-11-KS-3	2.8336	14	14.29	4.54
OI-11-KS-4	2.9892	4	27.65	4.7
OI-11-KS-5	2.97	1	35.00	4.81
I-3-KS-1	3.0093	161	2.96	4.4
I-3-KS-2	2.9888	7	17.93	4.55
I-3-KS-3	3.0639	0	0.00	4.53
I-3-KS-4	2.6732	0	0.00	4.63
I-3-KS-5	2.9945	0	0.00	4.62
Referans	2.9714	296	2.11	3.03

Çizelge 8.42’de görülen net alan belirsizliği değerlerinin % 35 gibi büyük değerlere ulaşması aslında adsorpsiyon sonrası çözeltide ⁷⁵Se radyoizotopunun kalmadığı tümünün modifiye ürüne tutunduğunun bir göstergesidir. Adsorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonları örneklerin ölçülen aktivitelerinin, konsantrasyonu bilinen referans çözeltisinin birim aktivitesi ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Örneklerdeki adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon yüzdeleri ve dağılım katsayısı değerleri sonuçları Çizelge 8.43’de ve katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi için çizilen grafik Şekil 8.32’de verilmiştir.

Çizelge 8.43 : Modifiye bentonitler ile katı sıvı oranı adsorpsiyon deney sonuçları.

Örnek	Katı/sıvı oranı (g/L)	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
O-9-KS-1	1	1.1726	1.47	0.0152
O-9-KS-2	5	0.0845	0.54	0.0011
O-9-KS-3	10	1.7974	22.86	0.0298
O-9-KS-4	20	1.3879	35.39	0.0275
O-9-KS-5	40	1.0074	51.89	0.0268
OI-9-KS-1	1	4.2259	5.31	0.0570
OI-9-KS-2	5	5.2094	33.21	0.0997
OI-9-KS-3	10	4.5775	58.56	0.1412
OI-9-KS-4	20	3.2692	81.50	0.2258
OI-9-KS-5	40	1.8801	96.34	0.6570
OI-11-KS-1	1	22.2432	15.98	0.3383
OI-11-KS-2	5	11.3976	73.52	0.5500
OI-11-KS-3	10	7.4921	95.36	2.0418
OI-11-KS-4	20	3.9087	98.63	3.6188
OI-11-KS-5	40	1.9678	99.87	18.5587
I-3-KS-1	1	0.0228	22.86	0.8294
I-3-KS-2	5	15.2003	51.89	8.2062
I-3-KS-3	10	7.8629	100.00	-
I-3-KS-4	20	3.9214	100.00	-
I-3-KS-5	40	1.9415	100.00	-



Şekil 8.32: Modifiye bentonitler ile katı sıvı oranına göre adsorpsiyon yoğunluğu.

Modifiye ürünler kullanılarak yapılan katı sıvı oranı ile adsorpsiyon değişimi deneyinden elde edilen verilere göre çizilen Şekil 8.32 incelendiğinde, modifiye ürünlerle gerçekleştirilen deneylerde optimum katı sıvı oranının 10 g/L olduğu görülmüştür; bu sonuca göre 10 mL'lik çözelti içine 0.1 g modifiye bentonit ürünlerinden katılmalıdır. R-sb ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde %5'in

altında olan adsorpsiyon veriminin, R-sb'nin organik ve/veya inorganik bileşiklerle modifiye edilmesi sonucunda oldukça arttığı gözlenmiştir. Özellikle Al polioksi katyonlarının modifikasyonda kullanılması, üretim koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon veriminin %100'lere ulaşabileceğini göstermiştir. R-sb ile gerçekleştirilen katı/sıvı oranı deneyinde adsorpsiyon çok az gerçekleşmesine rağmen, aynı koşullarda modifiye ürünlerle gerçekleştirilen deneylerde elde edilen optimum katı sıvı oranı değeri, bu değerle aynı olmuştur.

Sürenin adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.44'de ölçüm sonucu elde edilen gama spektroskopik analiz sonuçları verilmiştir.

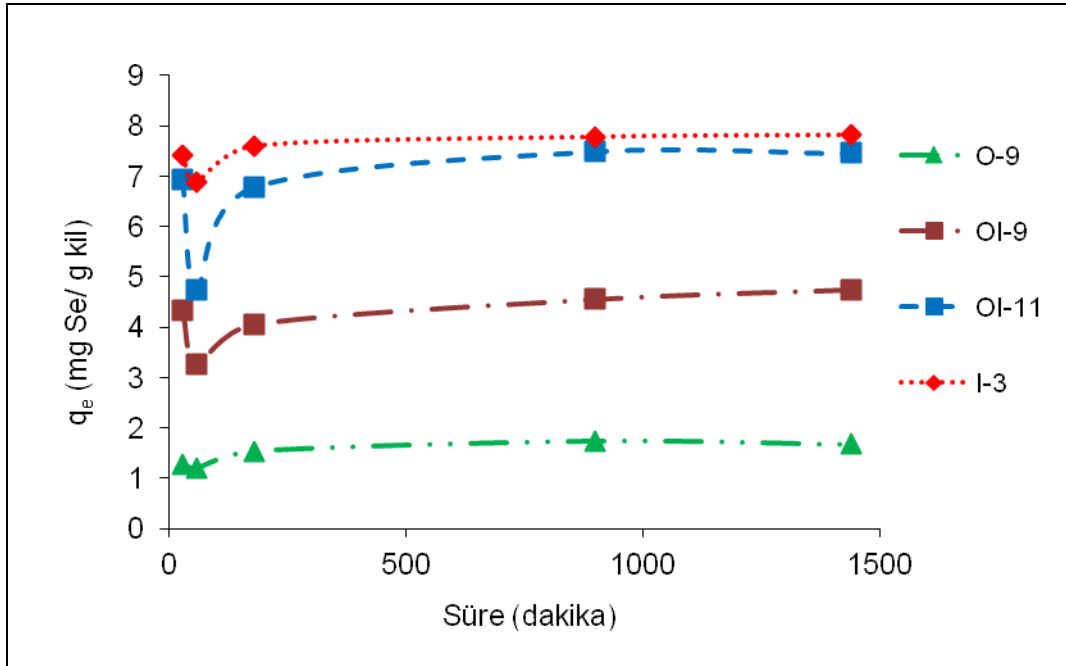
Çizelge 8.44 : Modifiye bentonitler ile süre deneylerinin analiz sonuçları.

Örnek	Çalkalama Süresi (saat)	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
O-9-S-1	0.5	3.9744	2749	1.94	3.47
O-9-S-2	1	3.9643	2803	1.81	5.72
O-9-S-3	3	3.9481	2658	1.93	3.77
O-9-S-4	15	3.9982	2579	1.96	4.03
O-9-S-5	24	3.9729	2603	1.98	4.38
OI-9-S-1	0.5	3.9609	1421	2.99	3.42
OI-9-S-2	1	3.9516	1929	2.19	3.59
OI-9-S-3	3	3.7859	1511	2.64	6.71
OI-9-S-4	15	4.17	1378	2.73	4.34
OI-9-S-5	24	3.976	1309	2.79	4.23
OI-11-S-1	0.5	3.9838	385	5.12	3.61
OI-11-S-2	1	4.2149	1293	2.95	3.62
OI-11-S-3	3	3.9902	403	5.65	4.2
OI-11-S-4	15	4.0019	133	11.05	4.64
OI-11-S-5	24	4.4115	164	10.21	4.73
I-3-S-1	0.5	3.9761	170	8.13	4.19
I-3-S-2	1	3.4842	394	5.66	4.27
I-3-S-3	3	3.9859	75	17.34	4.92
I-3-S-4	15	3.9537	0	0.00	4.66
I-3-S-5	24	3.9932	0	0.00	4.49
sR-sb-S-1	0.5	3.9157	3374	1.98	7.75
sR-sb-S-2	1	3.9668	3323	1.69	8.91
sR-sb-S-3	3	3.9784	3214	1.72	8.76
sR-sb-S-4	15	3.9884	3365	1.68	9.5
sR-sb-S-5	24	4.001	3246	1.68	9.3
Referans		3.7828	3314	1.73	3.03

Örneklerdeki adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon yüzdeleri ve dağılım katsayısı değerleri sonuçlarının verildiği Çizelge 8.45'dan yararlanarak, süreye bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi için çizilen grafik Şekil 8.33'de görülmektedir.

Çizelge 8.45 : Modifiye bentonitler ile süre deneyi sonuçları.

Örnek	Süre (saat)	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
O-9-S-1	0.5	1.2833	17.04	0.0198
O-9-S-2	1	1.2039	15.48	0.0182
O-9-S-3	3	1.5404	19.81	0.0246
O-9-S-4	15	1.7406	22.33	0.0286
O-9-S-5	24	1.6736	21.44	0.0272
OI-9-S-1	0.5	4.3375	57.12	0.1293
OI-9-S-2	1	3.2522	41.84	0.0715
OI-9-S-3	3	4.0454	51.88	0.1074
OI-9-S-4	15	4.5534	58.49	0.1402
OI-9-S-5	24	4.7478	60.49	0.1535
OI-11-S-1	0.5	6.9367	88.37	0.7620
OI-11-S-2	1	4.7524	61.02	0.1558
OI-11-S-3	3	6.7780	87.86	0.7132
OI-11-S-4	15	7.4953	96.00	2.3940
OI-11-S-5	24	7.4585	95.05	1.9251
I-3-S-1	0.5	7.4096	94.86	1.8411
I-3-S-2	1	6.8794	88.11	0.7392
I-3-S-3	3	7.5920	97.75	4.3128
I-3-S-4	15	7.7743	100.00	-
I-3-S-5	24	7.8146	100.00	-
sR-sb -S-1	0.5	-	-	-
sR-sb -S-2	1	-	-	-
sR-sb -S-3	3	-	-	-
sR-sb -S-4	15	-	-	-
sR-sb -S-5	24	0.1594	2.05	0.0021



Şekil 8.33 : Süreye bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

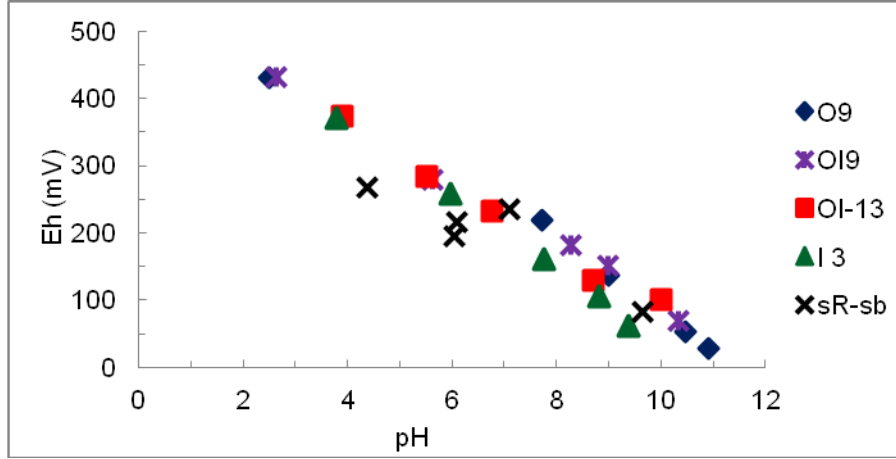
Modifiye ürünler kullanılarak yapılan süreye bağlı adsorpsiyon değişimi deneylerinden elde edilen verilere göre çizilen Şekil 8.33 incelendiğinde, adsorpsiyonun 5 saat gibi bir sürede dengeye geldiği görülmüştür. Ancak modifiye ürünlerle gerçekleştirilen tüm deneylerde adsorpsiyon süresi 24 saat olarak alınmıştır. R-sb gerçekleştirilen süreye bağlı deneylerde ise herhangi bir adsorpsiyon gerçekleşmemiştir.

pH'in adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.46'de ölçüm sonucu elde edilen gama spektroskopik analiz sonuçları verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltilerin Eh-pH ölçümleri için elde edilen diyagram Şekil 8.34'de verilmiştir.

Çizelge 8.46 : Modifiye bentonitler ile pH deneylerinin analiz sonuçları.

Örnek	Çözelti Miktarı (mL)	Aktivite (bozunum/1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH	Eh
O-9-1. pH	3.9152	240	1.93	2.488	432.4
O-9-2. pH	4.0458	221	2.23	7.714	220.6
O-9-3. pH	3.9704	221	2.12	8.999	137.6
O-9-4. pH	3.9483	251	2.11	10.462	54.1
O-9-5. pH	4.1281	266	1.91	10.897	29.1
OI-9-1. pH	4.1075	220	2.25	2.632	430.7
OI-9-2. pH	4.0026	156	2.40	5.622	278.7
OI-9-3. pH	4.005	112	2.68	8.272	182.1
OI-9-4. pH	3.9917	183	2.44	8.994	151.9
OI-9-5. pH	4.2271	213	2.04	10.326	68.6
OI-13-1. pH	3.9821	23	7.82	3.876	373.7
OI-13-2. pH	4.0023	19	1.71	5.518	285.3
OI-13-3. pH	3.9781	35	6.14	6.768	232.6
OI-13-4. pH	3.9783	80	3.83	8.695	131.1
OI-13-5. pH	4.005	128	3.19	9.995	101.3
I-3-1. pH	3.9381	72	3.83	3.789	370.7
I-3-2. pH	3.9917	40	5.60	5.984	258.2
I-3-3. pH	3.907	88	3.29	7.771	160.9
I-3-4. pH	3.8829	172	2.42	8.804	105.6
I-3-5. pH	4.0255	248	1.9.	9.374	62.6
sR-sb-1. pH	3.9774	336	1.77	4.379	267.4
sR-sb-2. pH	4.0562	343	1.69	6.052	195
sR-sb-3. pH	4.5324	320	2.08	6.105	216.4
sR-sb-4. pH	3.8458	307	1.92	7.095	236
sR-sb-5. pH	3.9342	287	2.03	9.654	81.8



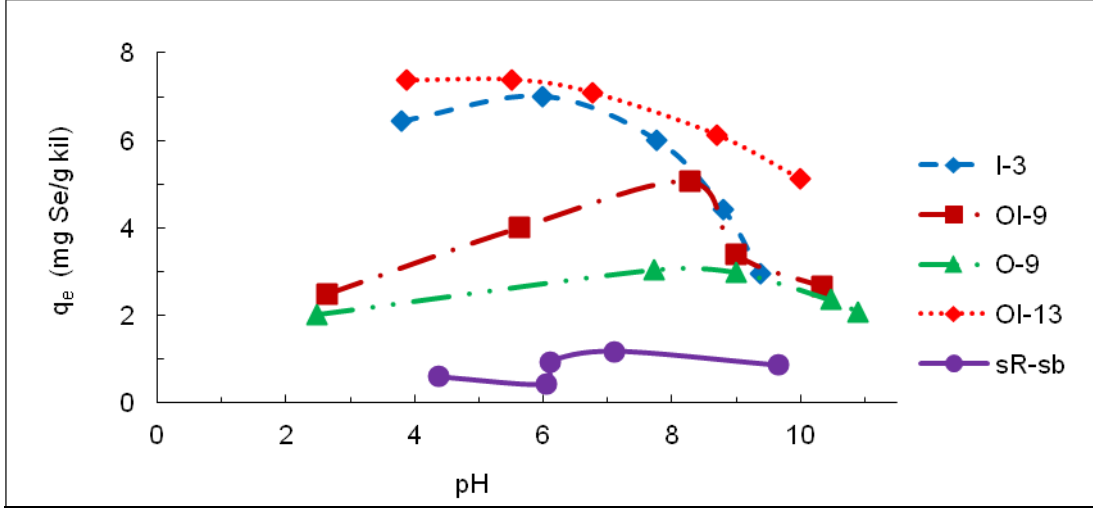
Şekil 8.34 : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerin Eh- pH diyagramı.

Deneysel olarak elde edilen Şekil 8.34'de indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin bir ölçüsü olan Eh'nin, çözeltinin pH değeriyle orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

Örneklerdeki adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon yüzdeleri ve dağılım katsayısı değerleri sonuçlarının verildiği Çizelge 8.47'den yararlanarak, pH değerine bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi için çizilen grafik Şekil 8.35'de görülmektedir.

Çizelge 8.47 : Modifiye bentonitler ile pH deneyleri sonuçları.

Örnek	pH	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
O-9-1. pH	2.488	2.0253	25.80	0.0349
O-9-2. pH	7.714	3.0350	39.35	0.0640
O-9-3. pH	8.999	2.9786	39.33	0.0627
O-9-4. pH	10.462	2.3600	30.96	0.0437
O-9-5. pH	10.897	2.0896	26.88	0.0365
OI-9-1. pH	2.632	2.4853	32.06	0.0467
OI-9-2. pH	5.622	4.0034	51.84	0.1062
OI-9-3. pH	8.272	5.0544	65.46	0.1870
OI-9-4. pH	8.994	3.4036	43.31	0.0767
OI-9-5. pH	10.326	2.6544	34.14	0.0515
OI-13-1. pH	3.876	7.3785	93.59	1.4708
OI-13-2. pH	5.518	7.3939	94.66	1.7709
OI-13-3. pH	6.768	7.0925	90.47	0.9507
OI-13-4. pH	8.695	6.1289	78.10	0.3577
OI-13-5. pH	9.995	5.1124	64.77	0.1854
I-3-1. pH	3.789	6.4330	81.84	0.4526
I-3-2. pH	5.984	7.0029	90.09	0.9031
I-3-3. pH	7.771	5.9911	77.89	0.3462
I-3-4. pH	8.804	4.4162	56.92	0.1310
I-3-5. pH	9.374	2.9647	37.68	0.0608
sR-sb -1. pH	4.379	0.6039	7.63	0.0084
sR-sb -2. pH	6.052	0.4424	5.62	0.0060
sR-sb -3. pH	6.105	0.9363	11.90	0.0136
sR-sb -4. pH	7.095	1.1757	15.51	0.0178
sR-sb -5. pH	9.654	0.8641	11.21	0.0124



Şekil 8.35 : pH değerine bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

Modifiye ürünler kullanılarak farklı pH'larda yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre çizilen Şekil 8.35 incelendiğinde, modifiye ürünlerle gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyonun ortamdaki pH değerinden etkilendiği gözlemlenmiştir. OI-9 ve O-9'un yapısında bulunan organik bileşikler, artan pH'larda adsorpsiyonun artmasına neden olmuştur.

sR-sb ile gerçekleştirilen deneylerde en fazla adsorpsiyonun pH 7 civarında (adsorpsiyon verimi %15), bentonitin KDK'nin %150'sine eşdeğer miktarda YAM eklenerek üretilen O-9 organo-bentonitinde en fazla adsorpsiyonun pH 7 ile 9 aralığında (adsorpsiyon verimi % 40 civarında), bentonitin KDK'nin %150'sine eşdeğer miktarda YAM ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2$ olacak şekilde Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen OI-9 organo-inorgano-bentonitinde en fazla adsorpsiyonun pH 8 civarında (adsorpsiyon verimi % 65) gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan modifiye ürünlerden olan ve bentonitin KDK'nin %150'sine eşdeğer miktarda YAM ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2.62$ olacak şekilde Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen OI-13 ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2.62$ olacak şekilde sadece Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen I-3 inorgano-bentoniti incelendiğinde, pH 4-9 aralığında yüksek adsorpsiyon performansına sahip oldukları (OI-13'ün adsorpsiyon verimi % 95-78 ve I-3'ün adsorpsiyon verimi % 81-57) gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar YAM eklenmesinin etkisini göstermektedir; artan pH değeriyle birlikte, özellikle pH 6'dan sonra, adsorpsiyon veriminde meydana gelen düşüş daha az olmuştur ve pH 10'da adsorpsiyon %65 verimle gerçekleşmiştir.

SeO₂ bileşimi çözeltisinin tür grafiği ve verileri (Şekil 7.4 ve Çizelge A.4) incelendiğinde, selenyumun çözeltide üç farklı türde bulunduğu ve bu türlerin konsantrasyonunun pH değeriyle değiştiği gözlenmiştir. pH 3 değerine kadar H₂SeO₃ çözeltide baskınken, pH 3-6 değerleri arasında HSeO₃⁻ anyonu, daha yüksek pH değerlerinde SeO₃²⁻ anyonu baskındır.

Literatür incelendiğinde selenyumun (IV) ham bentonite, saf bentonite ve geotite soğurulmasının araştırıldığı Boulton ve diğ.(1998) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 50 cm³.g⁻¹ katı sıvı oranında hazırlanan bentonite, 10⁻⁴ mol dm⁻³ selenyumun % 0-20 aralığında tutunduğu, artan pH ile soğurulmanın azaldığı belirlenmiştir. Diğer yandan saf bentonitle gerçekleştirilen deneylerde pH 4 civarında selenyumun yaklaşık %20'sinin tutunduğu, pH 4-7 arasında soğurulmanın azaldığı ve pH 7'den sonra soğurulma olmadığı gözlenmiştir. Yapısal olarak demir içeren geotitle yapılan deneylerde ise, pH 8'e kadar selenyumun tamamının soğurulduğu ve artan pH ile soğurulmanın hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Çalışmada selenyumun pH 5'e kadar bentonitin smektit uçlarına, daha yüksek pH'larda ise geotite tutunduğu belirtilmiştir. Selenyumun (IV) saf smektite, illite ve simektit-illit karışımına adsorpsiyonunu inceleyen Missana ve diğ. (2009) 0.5 g.L⁻¹ katı/sıvı oranında saf smektit ve 4.10⁻¹⁰ M Se(IV) çözeltisi ile pH'a bağlı gerçekleştirdiği deneylerde, artan pH ile soğurulmanın azaldığını, K_d değerinin 500 ile 100 mL.g⁻¹ aralığında değiştiğini ve selenyumun smektite tutunarak soğurulduğunu açıklamışlardır. Montavon ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 5-40 kg.m³ arasında değişen katı/sıvı oranında, 4-10 pH aralığında, 10⁻⁷-5.10⁻³ M arasında değişen Se (IV) çözeltisi ve MX-80 bentoniti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, soğurulmanın pH 5'in altında H₂SeO₃ ile ligand değişimiyle, pH 5-7 aralığında HSeO₃⁻ türünün yüzey kompleksi oluşturduğu ve pH 7'nin üstünde ise SeO₃²⁻'nin Ca²⁺ ve Mg²⁺ ile üçlü yüzey kompleksi oluşturduğu açıklanmıştır. Farklı bentonitlerde Se(IV)'ün soğurulma davranışlarının incelendiği bu çalışmalar dikkate alındığında, bu çalışmada selenyumun pH'a bağlı olarak saf bentonite adsorpsiyonu için de benzer bulgular elde edilmiştir.

Konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi deneyleri sonuçları

Çizelge 8.48'da ölçüm sonucu elde edilen deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.48 : Modifiye bentonitler ile konsantrasyon deneyleri sonuçları.

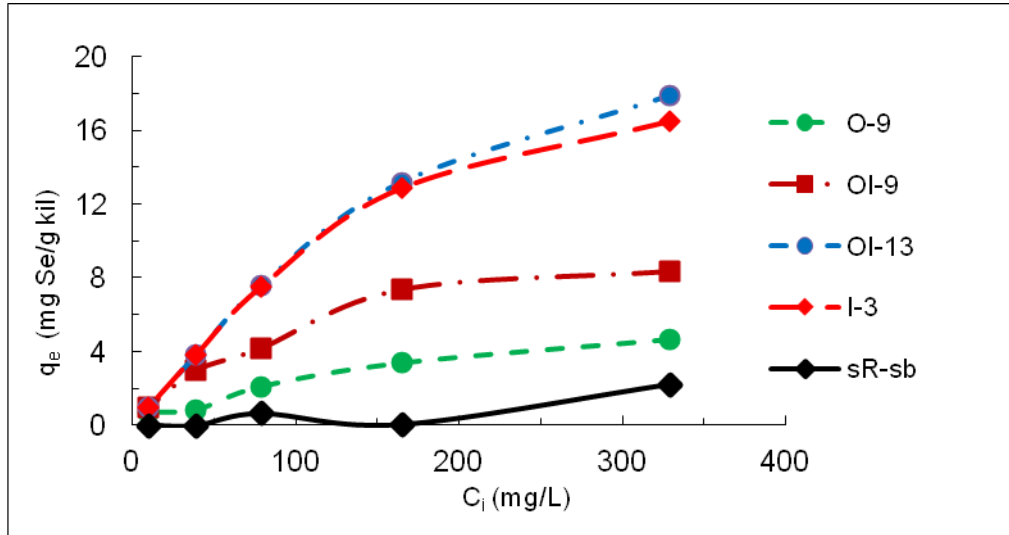
Örnek	Çözelti miktarı (mL)	Aktivite (bozunum /1000s/mL)	Net alan belirsizliği (%)	pH
O-9-K-4 mM	3.9698	1089	1.73	2.84
O-9-K-2 mM	4.1588	535	1.95	3.36
O-9-K-1 mM	3.9896	269	2.27	3.89
O-9-K-0.5 mM	3.9832	126	2.48	4.76
O-9-K-0.1 mM	3.9984	13	6.66	6.32
OI-9-K-4 mM	3.9995	950	1.82	3.02
OI-9-K-2 mM	3.9902	380	2.62	3.48
OI-9-K-1 mM	3.9705	170	1.51	4.18
OI-9-K-0.5 mM	3.9867	38	5.85	4.21
OI-9-K-0.1 mM	3.9839	1	17.64	4.49
OI-13-K-4 mM	3.9838	567	2.32	3.71
OI-13-K-2 mM	3.9898	129	4.27	3.94
OI-13-K-1 mM	3.9798	008	7.56	4.16
OI-13-K-0.5 mM	3.964	1	20.90	4.44
OI-13-K-0.1 mM	3.9436	1	33.37	4.55
I-3-K-4 mM	3.9942	611	2.33	3.79
I-3-K-2 mM	4.0629	142	4.03	4.01
I-3-K-1 mM	3.9816	10	6.51	4.28
I-3-K-0.5 mM	3.9988	0	0.00	4.51
I-3-K-0.1 mM	3.9739	0	0.00	4.66
sR-sb -K-4 mM	3.9698	1183	1.75	6.71
sR-sb -K-2 mM	4.1588	675	2.00	8.04
sR-sb -K-1 mM	3.9896	337	1.17	8.72
sR-sb -K-0.5 mM	3.9832	171	1.99	9.23
sR-sb -K-0.1 mM	3.9984	38	2.01	10.1

Şekil G.1'de DSROL sisteminde 4mM konsantrasyon için OI-13 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon öncesi ve sonrası ⁷⁵Se radyoizotopu spektrumlarının karşılaştırıldığı .spc uzantılı spektrum dosyası görüntüleri verilmiştir.

Örneklerdeki adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon yüzdeleri ve dağılım katsayısı değerleri sonuçlarının verildiği Çizelge 8.49'den yararlanarak, başlangıç konsantrasyonuna göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi için çizilen grafik Şekil 8.36'da görülmektedir.

Çizelge 8.49 : Modifiye bentonitler ile adsorpsiyon sonuçları.

Örnek	q_e (mg Se /g kil)	V_A (%)	K_d (L çözelti /g kil)
O-9-K-4 mM	4.6842	14.37	0.0168
O-9-K-2 mM	3.3880	20.91	0.0263
O-9-K-1mM	2.0900	26.94	0.0367
O-9-K-0.5 mM	0.8248	21.38	0.0271
O-9-K-0.1 mM	0.6918	70.61	0.2407
OI-9-K-4 mM	8.3497	25.32	0.0343
OI-9-K-2 mM	7.3583	46.02	0.0835
OI-9-K-1 mM	4.1617	53.79	0.1157
OI-9-K-0.5 mM	2.9553	76.29	0.3221
OI-9-K-0.1 mM	0.9359	96.24	2.5475
OI-13-K-4 mM	17.8832	55.42	0.1232
OI-13-K-2 mM	13.1863	81.01	0.4255
OI-13-K-1 mM	7.5772	97.39	3.7242
OI-13-K-0.5 mM	3.8116	99.03	10.1600
OI-13-K-0.1 mM	0.9635	98.10	5.1950
I-3-K-4 mM	16.4701	51.98	0.1054
I-3-K-2 mM	12.8466	79.00	0.3749
I-3-K-1 mM	7.4834	96.75	2.9537
I-3-K-0.5 mM	3.8241	100.00	-
I-3-K-0.1 mM	0.9722	100.00	-
sR-sb-K-4 mM	2.2438	6.95	0.0074
sR-sb-K-2 mM	0.0520	0.33	0.0003
sR-sb-K-1 mM	0.6534	8.39	0.0092
sR-sb-K-0.5 mM	-	-	-
sR-sb-K-0.1 mM	0.0112	1.16	0.0012



Şekil 8.36 : Başlangıç konsantrasyonuna göre adsorpsiyon yoğunluğu değişimi.

Konsantrasyona bağlı deney sonuçları incelendiğinde, tüm modifiye ürünlerde artan konsantrasyonla adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Ancak bu azalma modifiye ürünün yapısına göre değişiklik göstermiştir. Örneğin sadece YAM eklenerek üretilen O-9'da verim %70'den %15'e düşerken, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ oranı 2 olacak şekilde eklenen Al polikasyonu ve YAM ile hazırlanan OI-9'da verim, artan konsantrasyonla %96'dan %25'e düşmüştür. En yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği modifiye ürünlerden OI-13 ve I-3'de ise artan konsantrasyonla verim sırasıyla %98'den %55'e ve %100'den %51'e düşmüştür. sR-sb ile gerçekleştirilen deneylerde ise verim maksimum %8 olmuştur.

Behnsen ve Riebe (2008) tarafından $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ katı/sıvı oranında, 1-10 mM konsantrasyon aralığında değişen I^- , ReO_4^- , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} ve SeO_3^{2-} anyonlarının, üretilen farklı organo-bentonitlere adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada, modifiye bentonitlerin iki değerlikli anyonlara ilgilerinin önemli oranda azaldığı, adsorpsiyonun anyon değişimiyle ve $\text{ReO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-}$ sırasıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Selenyum adsorpsiyonunun, konsantrasyona bağlı olarak % 50-10 arasında değiştiği belirlenmiştir; bu sonuç da çalışmada elde edilen sonuçla uyumludur.

şekil A.5'de DSROL sisteminde 4mM konsantrasyon için OI-13 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon öncesi ve sonrası ^{75}Se radyoizotopu spektrumlarının karşılaştırıldığı .spc uzantılı spektrum dosyası görüntüleri yer almaktadır.

Modifiye ürünlerde adsorpsiyonun tekrarlanabilirliği

Aynı koşullarda adsorpsiyon deneylerinin tekrar edilebilirliğini göstermek amacıyla, modifiye bentonitlerle gerçekleştirilen deneyler arasından, 10 g/L katı-sıvı oranında 24 saat süre ile 1 mM radyoaktif selenyum zltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin adsorpsiyon verimleri, kullanılan modifiye ürüne göre izelge 8.50'de görülmektedir.

Çizelge 8.50 : Farklı zamanlarda aynı koşullardaki adsorpsiyon deneyleri.

Örnek	V _A (%)	Ortalama	Std. sapma
O-9-KS-3	22.86		
O-9-S-5	21.44	23.75	2.86
O-9-K-1mM	26.94		
OI-9-KS-3	58.56		
OI-9-S-5	60.49	57.61	3.45
OI-9-K-1 mM	53.79		
OI-11-KS-3	95.36		
OI-11-S-5	95.05	95.93	1.27
OI-13-K-1 mM	97.39		
I-3-KS-3	100		
I-3-S-5	100	98.91	1,88
I-3-K-1 mM	96.75		

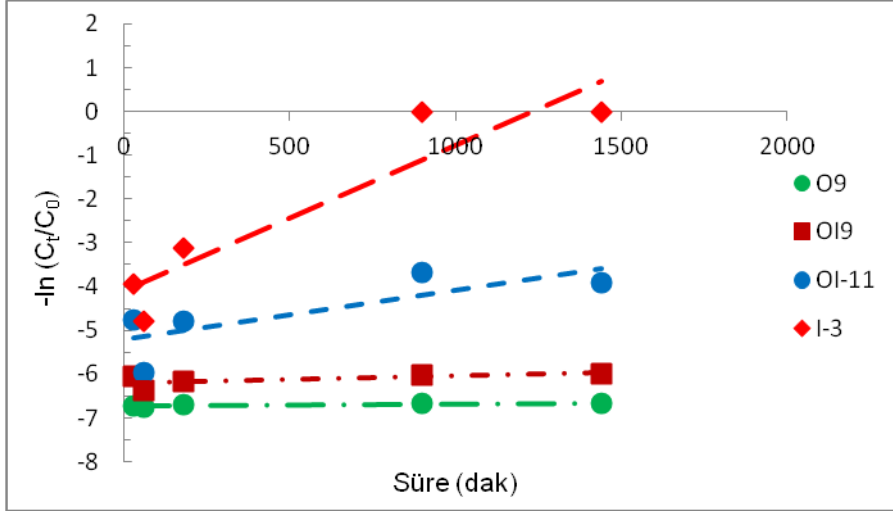
Elde edilen adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, farklı zamanlarda yapılan bu deneylerin sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu kapsamda üretilen modifiye ürünlerin homojen yapıda üretildiği, deney koşullarının optimize edildiği ve ölçüm sisteminin hassasiyetle çalıştığı söylenebilir.

8.2.3 Adsorpsiyon kinetiği sonuçları

Selenyum anyonlarının üretilen modifiye bentonitlere adsorpsiyonunun uyduğu kinetik modelin belirlenmesi amacıyla, adsorpsiyon verileri kullanılarak 1. dereceden, 1. dereceden tersinir, 2. dereceden, sanal 1. dereceden ve sanal 2. dereceden kinetik modelleri için hazırlanan grafikler ve kinetik parametreleri verilmiştir.

8.2.3.1 1.dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları

Şekil 8.37'de ve Çizelge 8.51'de üretilen ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlerde adsorpsiyonu için elde edilen 1. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri ve parametreleri verilmektedir.



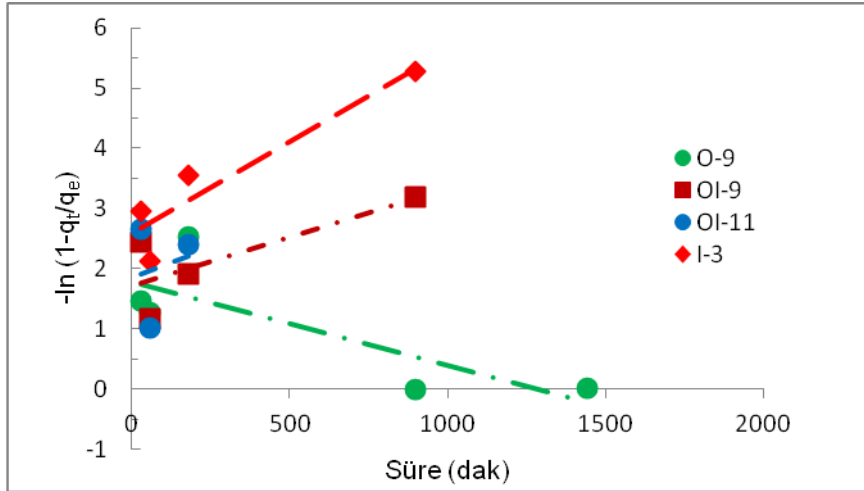
Şekil 8.37 : 1. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri.

Çizelge 8.51 : 1. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.

Örnek	k (1/dak)	R ²
O-9	0.00005	0.647
OI-9	0.0002	0.482
OI-11	0.0011	0.614
I-3	0.0033	0.869

8.2.3.2 Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları

Şekil 8.38'de ve Çizelge 8.52'de üretilen ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlerde adsorpsiyonu için elde edilen tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri ve parametreleri verilmektedir.



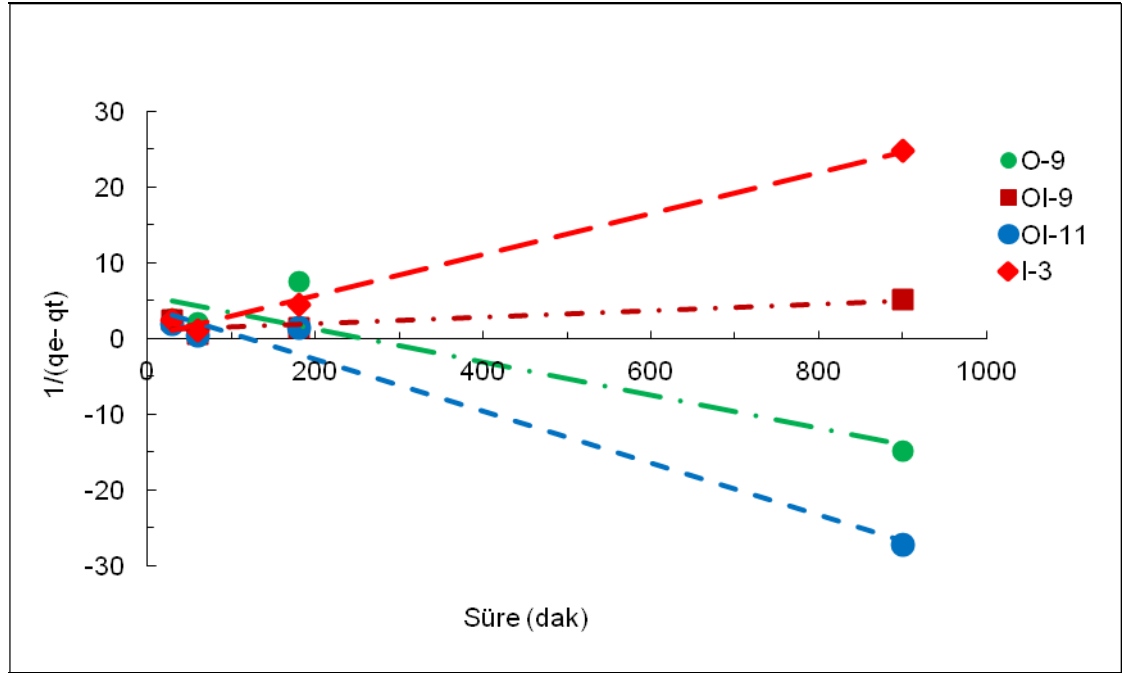
Şekil 8.38 : Tersinir 1.dereceden reaksiyon kinetiği.

Çizelge 8.52 : Tersinir 1. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.

Örnek	k (1/dak)	R ²
O-9	0.00034	0.591
OI-9	0.00491	0.897
OI-11	0.00191	0.033
I-3	0.00300	0.872

8.2.3.3 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları

Şekil 8.39'da ve Çizelge 8.53'de üretilen ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlerde adsorpsiyonu için elde edilen 2. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri ve parametreleri verilmektedir.



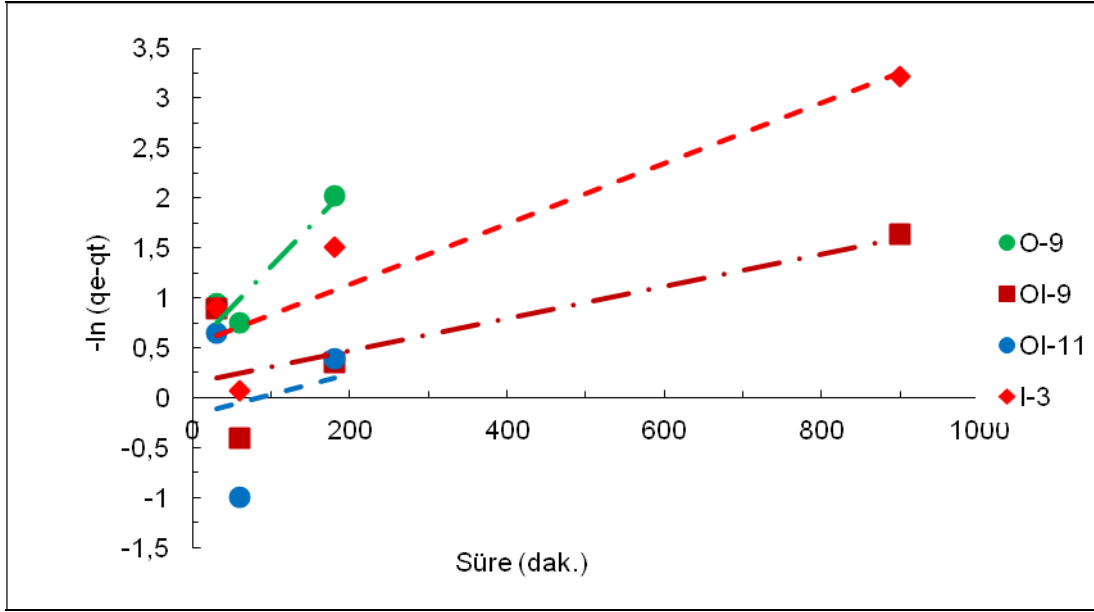
Şekil 8.39 : 2. dereceden reaksiyon kinetiği.

Çizelge 8.53 : 2. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.

Örnek	k ₂ (g/mg/dak)	R ²
O-9	-0.0219	0.843
OI-9	0.0043	0.812
OI-11	-0.0343	0.972
I-3	0.0271	0.992

8.2.3.4 Sanal 1. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları

Şekil 8.40'da ve Çizelge 8.54'de üretilen ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlerde adsorpsiyonu için elde edilen sanal 1. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri ve parametreleri verilmektedir.



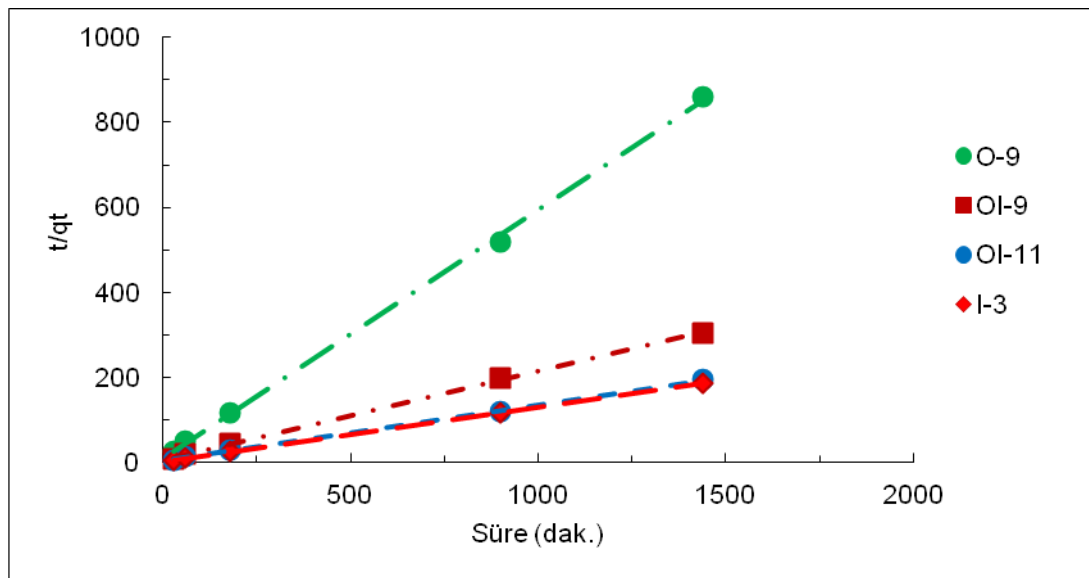
Şekil 8.40 : Sanal 1. dereceden reaksiyon kinetiği.

Çizelge 8.54 : Sanal 1.dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.

Örnek	k (1/dak)	R ²
O-9	0.0081	0.897
OI-9	0.0016	0.591
OI-11	0.002	0.033
I-3	0.003	0.872

8.2.3.5 Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetik modeli sonuçları

Şekil 8.41'de ve Çizelge 8.55'da üretilen ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlerde adsorpsiyonu için elde edilen sanal 2. dereceden reaksiyon kinetiği grafikleri ve parametreleri verilmektedir.



Şekil 8.41 : Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetiği.

Çizelge 8.55 : Sanal 2. dereceden reaksiyon kinetiği parametreleri.

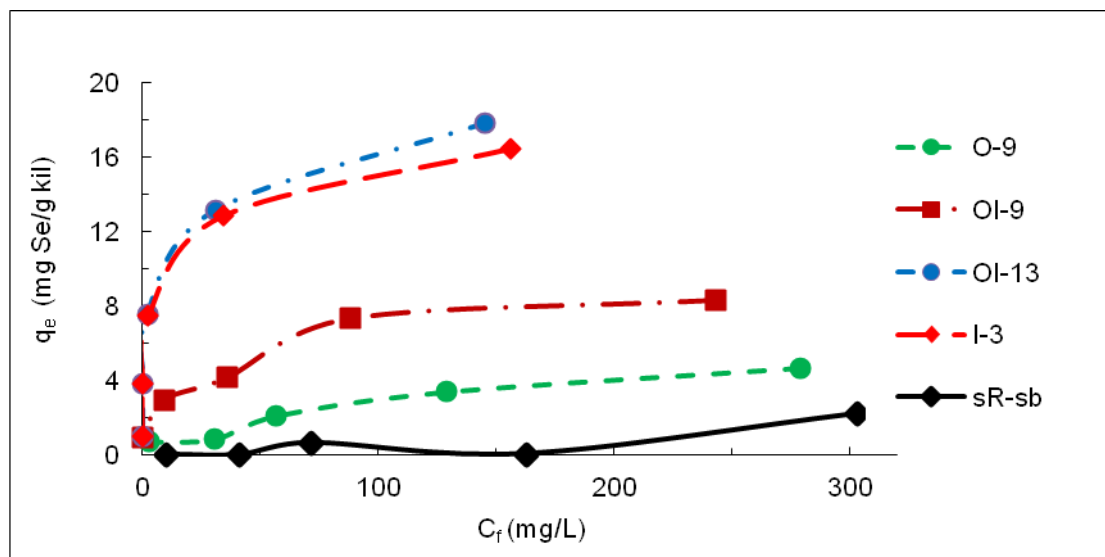
Örnek	$k_2(\text{g/mg/dak})$	R^2
O-9	0.0409	0.9991
OI-9	0.0088	0.9993
OI-11	0.0071	0.9996
I-3	0.0232	1

Adsorpsiyon kinetik modelleri incelendiğinde ^{75}Se radyoizotopunun modifiye bentonitlere adsorpsiyonunun, 2.dereceden ve sanal 2. dereceden reaksiyon kinetik modellerine uyduğu gözlenirken, en fazla sanal 2. dereceden kinetik reaksiyonu modeli ile ($R^2 > 0.999$) uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Saha ve diğ. (2004) tarafından, montmorillonite ve aluminyum oksit ile modifiye edilmiş montmorillonite, pH 4.5'de 0.025 mM selenitin adsorpsiyonunun kinetiği araştırılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, kinetiği en iyi tanımlayan denklemin, ikinci derece reaksiyon hızı denkleminin olduğu görülmüştür. Ayrıca, 1 kg kile eklenen 50 mM selenit iyonunun 24 saat sürede reaksiyonu sonrasında, % 9'unun montmorillonite ve % 50'sinin modifiye ürüne adsorplandığı görülmüştür. Bu sonuçlar da, üretilen modifiye bentonitlere selenyum adsorpsiyonunun üretim koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

8.2.4 Adsorpsiyon izotermeleri sonuçları

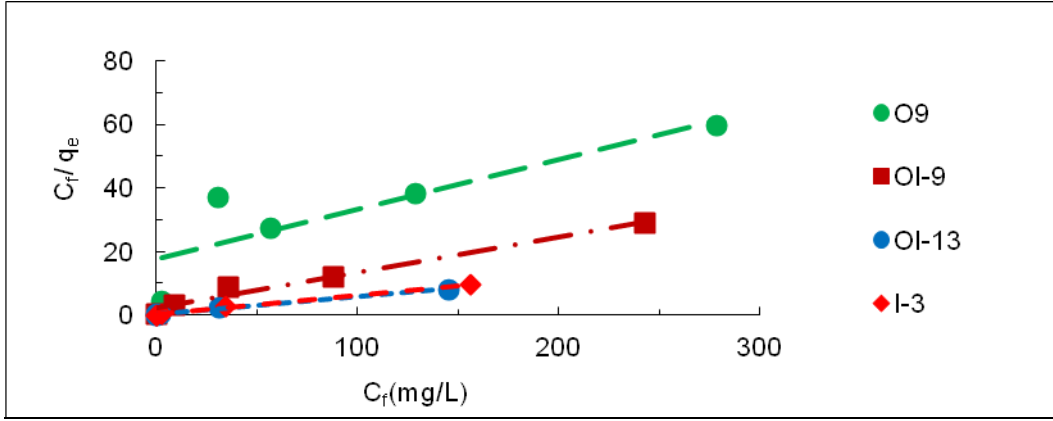
Üretilen modifiye bentonitler ile konsantrasyona bağlı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon yoğunluğunun adsorpsiyon sonrası çözültide kalan selenyum konsantrasyonuna göre değişimini gösteren adsorpsiyon izotermeleri Şekil 8.42'de verilmektedir.



Şekil 8.42 : Modifiye bentonitlerle adsorpsiyon izotermeleri.

8.2.4.1 Langmuir izotermi

Şekil 8.43 ve Çizelge 8.56'de üretilen modifiye bentonitler ile konsantrasyona bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak elde edilen Langmuir izotermi ve ilgili parametreler verilmektedir.



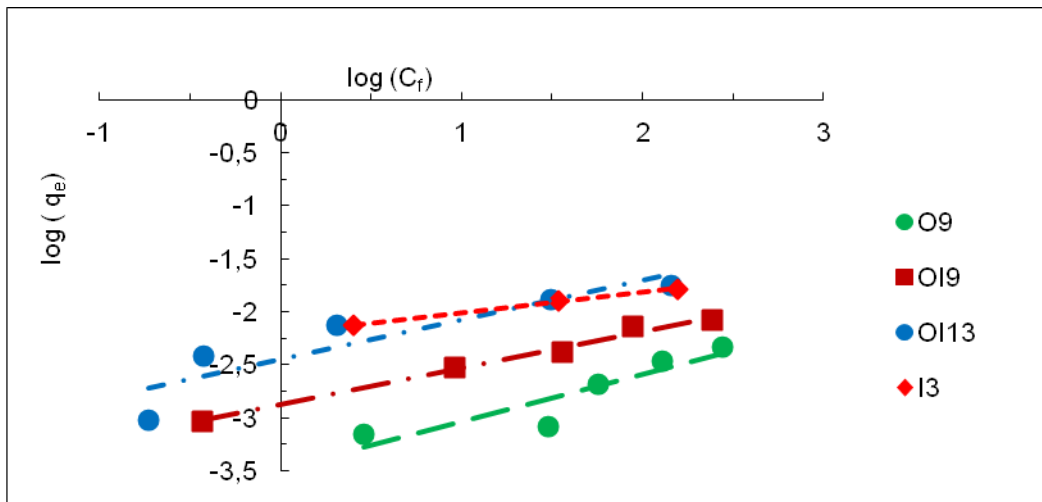
Şekil 8.43 : Modifiye bentonitler ile Langmuir izotermi.

Çizelge 8.56 : Modifiye bentonitler ile Langmuir izotermi parametreleri.

Örnek	q_m (mg/g kil)	K_L	R_L (4 mM için)	R_L (0.1 mM için)	R^2
O-9	6.3816	0.00892	0.254154	0.919026	0.7468
OI-9	8.9286	0.05065	0.056622	0.666569	0.9816
OI-13	18.2482	0.22276	0.013464	0.312503	0.9955
I-3	16.6113	0.34618	0.008706	0.226308	0.9961

8.2.4.2 Freundlich izotermi

Şekil 8.44 ve Çizelge 8.57'de üretilen modifiye bentonitler ile konsantrasyona bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak elde edilen Freundlich izotermi ve ilgili parametreler verilmektedir.



Şekil 8.44 : Modifiye bentonitler ile Freundlich izotermi.

Çizelge 8.57 : Modifiye bentonitler ile Freundlich izotermi parametreleri.

Örnek	K_F	n	R^2
O-9	0.0003	2.2691	0.8291
OI-9	0.0013	2.8843	0.9868
OI-13	0.0036	2.6998	0.8248
I-3	0.0063	5.1787	0.9965

Modifiye ürünlerle gerçekleştirilen konsantrasyon deneylerinden elde edilen sonuçlarla hazırlanan Langmuir ve Freundlich izotermi incelendiğinde, elde edilen adsorpsiyon verileriyle hazırlanan izotermde birer doğru olduğu gözlenmiştir. Langmuir izotermde çizilen grafiklerin regresyon katsayıları 0.74'den büyüktür.

Hesaplanan R_L değerlerinin, en yüksek konsantrasyon için 0.008 ile 0.25 aralığında ve en düşük konsantrasyon için 0.22 ile 0.92 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Elde edilen bu R_L değerlerinin, sıfırdan büyük ve birden küçük olması verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon verileriyle hazırlanan Freundlich izotermi incelendiğinde tüm regresyon katsayılarının 0.8248'den büyük olduğu görülmektedir. Grafiklerden hesaplanan n değerlerinin birden büyük olması da adsorpsiyonun verimli olduğunu göstermektedir. İzotermde elde edilen verilerden yola çıkarak, kullanılan dört modifiye ürünün selenyum adsorpsiyonunda verimli olacağı söylenilebilir. O-9 ürününün ise adsorpsiyon verimi, diğerlerine göre düşük olmasına rağmen, üretim koşullarının kolaylığı nedeniyle, katı/sıvı oranında yapılacak ayarlamalarla düşük selenyum konsantrasyonunun olduğu kirliliklerde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Modifiye ürüne organik ve inorganik katyonun beraber eklenmesi, üretim aşamasında organik bileşik nedeniyle kolay çökmesi nedeniyle yıkama-süzme işleminde büyük kolaylık sağlamaktadır. Al polioksi katyonları ile modifiye bentonit üretimi sırasında YAM eklenmesinin, bu katyonların tabakalar arasında daha düzenli yerleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, Al polioksi katyonları ile modifiye bentonit üretimi sırasında YAM eklenmesinin, kıvamlandırma sürecinde bu katyonların farklı iyonlara dönüşümünü de engellediği düşünülmektedir. Bu sayede üretilen modifiye ürünlerin özellikleri geliştirilmiş olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde selenyum adsorpsiyonunun sadece Al polikatyonu ile modifiye edilen ürüne göre daha yüksek olması, yapıdaki bu gelişimin bir göstergesidir.

9. SONUÇLAR

Selenyumun eksikliği veya fazlalığının canlılara zarar vermesi nedeniyle, suda ve toprakta bulunan selenyum konsantrasyonu önem kazanmaktadır. Selenyumun, yan metal yatakları halinde ya da kükürt, demir ve kadmiyumla birleşmiş halde bulunan bileşiklerinin çevreye yayılması, kurşun, çinko, fosfat ve uranyum yataklarının işletilmesi, cevherlerin ekstraksiyonu, cam, seramik ve boya endüstrisinde, kömür ve diğer fosil yakıtların yanması sonucunda ve yüksek miktarda selenyum içeren topraklardan sulama yoluyla olur; ve en önemlisi de kullanılmış nükleer yakıtın fisyon ürünlerinden biri olan çok uzun yarı ömürlü ^{79}Se radyoizotopunun yayılmasıyla olur. Nükleer reaktörlerde oluşan ^{79}Se radyoizotopu gibi uzun ömürlü birçok radyonükliti içeren yüksek düzeyli radyoaktif atıkların çevreye zarar vermemesi için gömü tesislerinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamdaki araştırmalarda düşük geçirgenlikleri, yüksek plastisiteleri ve katyon değiştirme kapasiteleri gibi üstün fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinden dolayı bentonit tipi killerin derin gömü tesislerinde tampon malzemesi olarak kullanılmalrı önerilmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında, gündeminde elektrik enerjisi üretimi amacıyla kurulması tasarlanan nükleer reaktörler olan Türkiye'de, zengin yatakları mevcut killerden R-sb'nin ve Ç-ab'nin radyoaktif atıkların gömülmesinde tampon malzemesi olarak kullanılmasının uygunluğu selenyum kullanılarak ilk kez araştırılmıştır. Bu kapsamda, bentonitlerden çeşitli modifiye killer üretilmiş ve bentonitlerde ve ürünlerinde çok uzun yarı ömrü ve gömü tesislerinden çevreye göç edebilme özelliği olan nükleer atık bileşeni ^{79}Se ile benzer kimyasal özelliklere sahip, fakat kısa yarı ömürlü olan ^{75}Se radyoizotopunun adsorpsiyonu, kesikli adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Deneysel koşullar için uygun aktivitede ^{75}Se radyoizotopu, SeO_2 bileşiğinden nötron aktivasyonu ile, İTÜ TRIGA MARK II reaktöründe ilk kez üretilmiştir. Saf ve üretilen malzemelerin adsorpsiyon performansları, üretim ve deney koşullarının adsorpsiyon performanslarına etkileri, ^{75}Se radyoizotopunun radyoaktivite verileri kullanılarak yapılan hesaplamalarla ilk defa incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen verilerle adsorpsiyon kinetiği incelenerek, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş; üretilen modifiye ürünler XRD, FTIR, TGA/DTG ve BET yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Çalışmada, İTÜ TRIGA MARK II nükleer araştırma reaktöründe nötron aktivasyonu yöntemiyle elde edilen ^{75}Se miktarlarının belirlenmesi için, yüksek çözünürlüklü gama spektroskopi sistemi ölçümlerinden yararlanılmıştır. Bu kapsamda yapılan araştırmalarda, DSROL'nda bulunan yüksek ayırma güçlü gama spektroskopi sisteminin enerji ve verim kalibrasyonları yapılmıştır; ölçüm koşulları için ^{152}Eu için 121.78 keV enerjide verim % 0.00373 ve 411.116 keV enerjide verim % 0.00176 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, ^{75}Se radyoizotopu için algılanabilir en düşük aktivitenin 3,34 Bq ve algılama limitinin deney koşullarına bağlı olarak 0.43-4.48 μg ^{74}Se izotopu aralığında olduğu belirlenmiştir. Çalışma koşullarında üretilen ^{75}Se izotopunun aktivitesinin belirlenmesi için yapılan deneylerde, örneklere uygulanan nötron akılarından termal akının $5.17 \cdot 10^{11}$ ve $2.84 \cdot 10^{12}$ ve epitermal akının $4.2 \cdot 10^{11}$ ile $1.38 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ arasında değiştiği deneysel olarak belirlenmiştir. Deneylerde 10 mL'lik çözeltiler kullanıldığından, kullanılan çözeltilerin radyoaktivitesinin 428 - 15617 Bq/10mL aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Yapılan literatür çalışması ile uyumlu olarak, bu doktora tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde de, selenyumun alkali ortamlarda az tutunduğu gözlenmiştir. Ç-ab ile gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon performansının düşük olduğu belirlenmiştir; bentonitin organik ve/veya inorganik bileşiklerle modifiye edilmesine karar verilmiştir; bu doğrultuda deneylere katyon değiştirme kapasitesi daha büyük olan R-sb ile devam edilen çalışmalarda optimum katı/sıvı oranı 10 g/L ve optimum adsorpsiyon süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak R-sb ve farklı organik ve inorganik malzemeler kullanılarak, farklı deneysel koşullarda, organo, inorgano ve organo-inorgano-bentonit malzemeler üretilmiştir ve üretilen çeşitli modifiye bentonitlerde kesikli adsorpsiyon yöntemiyle farklı selenyum dioksit konsantrasyonu, farklı temas süresi, farklı katı-sıvı oranı farklı pH değeri için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyonda, modifikasyon verimini artırmak için R-sb yerine saflaştırılmış R-sb kullanılmıştır. Modifikasyonda HDPy-Cl ve HDTMA-Br bileşikleri kullanılarak üretilen organo-bentonitlerden, adsorpsiyon performansı daha iyi olan HDPy-Cl bileşiği seçilerek organo-bentonit ve organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılmıştır; bu kapsamda organo-bentonit üretiminde kıvam süresinin ve YAM miktarının adsorpsiyona etkisi, organo-inorgano-bentonit üretiminde YAM miktarının, Al/kil oranının ve $[\text{Al}^{3+}]/[\text{OH}^-]$ oranının adsorpsiyon performansına etkisi değerlendirilerek uygun modifiye ürün üretim koşulları belirlenmiştir.

Kıvam süresinin organo-bentonit üretimine etkisinin incelendiği deneylerde mikrodalga yöntemiyle 5 dakika ve etüvde 40°C'de 20 saat yaşlandırılan organo-bentonitlerin benzer adsorpsiyon özelliği gösterdiği, ancak karıştırma sonrası yaşlandırılmadan hazırlanan organo-bentonitle yapılan deneyde ise daha az adsorpsiyon gerçekleştiği görülmüştür. Organo-bentonit üretiminde YAM miktarının etkisini gözlemek amacıyla yapılan deneylerde, R-sb'nin % 0-200 KDK'ne eşdeğer miktarda eklenen YAM eklenmiştir. %150 KDK miktarına eşdeğer YAM kullanımı adsorpsiyon performansında %100 artışla iki katına çıktığı gözlenmiştir; bu durum yüzey yükünün negatiften pozitive dönüşerek iki tabakalı bir yapının oluşmasından kaynaklanmaktadır ve XRD analizlerinde de bu yapının oluşumu gözlenmiştir.

Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının adsorpsiyon performansına etkisini gözlemek amacıyla yapılan deneylerde, R-sb'nin % 0-200 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM eklenmiştir. Ancak YAM miktarının adsorpsiyon performansı üzerinde etkisinin olmadığı gözlenmiştir. $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2 ve $[Al^{+3}]$ /kil oranı 5, 10 ve 20 mmol /g kil olacak şekilde üretilen organo-inorgano-bentonitlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri incelendiğinde, $[Al^{+3}]$ /kil oranının selenyum adsorpsiyonunu pek etkilemediği belirlenmiştir. Ancak, $[OH^-]/[Al^{+3}]$ oranı 2'den 2.6'ya çıkarılıp, 5, 10 ve 20 mmol $[Al^{+3}]$ /g kil kullanılarak üretilen malzemelerde yapılan adsorpsiyon deneylerinde, % 80'nin üzerinde adsorpsiyon gerçekleştiği ve 10 mmol $[Al^{+3}]$ /g kil kullanılarak üretilen modifiye bentonitte de % 100 adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranına bağlı olarak, kullanılan $[Al^{+3}]$ /kil oranının selenyum adsorpsiyonunda çok etkin olduğunu göstermektedir.

Deney sonuçları, organo-bentonitlerde adsorpsiyon miktarı % 20'lerde gerçekleşirken, Al-polihidroksi katyonlarının bentonitlerin ara tabakalarına eklenmesiyle, % 50'lerin üzerine çıktığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan YAM miktarındaki değişiminin, organo-bentonitlerdeki adsorpsiyona etkisinin daha fazla olduğu, organo-inorgano-bentonitlerde ise çok fazla etkin olmadığı gözlenmiştir. YAM'deki değişim organo-bentonitlerde adsorpsiyon veriminin % 8'lerden % 24'lere çıkmasını sağlarken, organo-inorgano-bentonitlerde adsorpsiyon veriminin % 47'lerden % 54'lere çıkmasını sağlamıştır. YAM kullanılmadığında, saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentonitinde adsorpsiyon gerçekleşmezken, üretilen inorgano-bentonitte adsorpsiyon veriminin % 49 olduğu belirlenmiştir. Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentonitine % 150 KDK'nin üzerinde YAM eklenmesi, organo-bentonitlerde

adsorpsiyon verimini çok az artırırken, organo-inorgano-bentonitlerde adsorpsiyon verimini azaltmıştır.

Üretim koşullarının incelenmesiyle en iyi adsorpsiyonu gerçekleştiren ürünler

- saflaştırılmış sodyum Reşadiye bentonitinin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM kullanılarak üretilen organo-bentonit (O-9),
- saflaştırılmış sodyum Reşadiye bentonitinin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM, Al/kil oranı 10 mmol/g kil ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2 olacak şekilde Al polioksi katyonları kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonit (OI-9),
- saflaştırılmış sodyum Reşadiye bentonitinin %150 KDK'ne eşdeğer miktarda YAM, Al/kil oranı 10 mmol/g kil ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2.6 olacak şekilde Al polioksi katyonları kullanılarak üretilen organo-inorgano-bentonit (OI-13),
- Al/kil oranı 10 mmol/g kil ve $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranı 2.6 olacak şekilde Al polioksi katyonları kullanılarak üretilen inorgano-bentonit (I-3)

olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deney koşullarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesinde kullanılan bu ürünlerin XRD, FTIR, BET ve TGA/DTA yöntemleriyle karakterizasyonu yapılmıştır.

Üretilen malzemelerin XRD spektrumlarından bazal boşluk mesafeleri saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti için 11.08 Å, O-9 için 18.55 Å, OI-9 için 19.37 Å, OI-13 için 20.17 Å, ve I-3 için 16.98 Å olarak elde edilmiştir. Gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonucunda katyonların mineralin ara tabakasına girmesi suretiyle montmorillonitin yapısını etkilediği anlaşılmaktadır; spektrumda gözlenen diğer piklerde kayda değer herhangi bir başka değişim gözlenmemektedir.

Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti ve üretilen modifiye ürünlerin FTIR spektrumlarının 1118-795 cm^{-1} aralığında bulunan pikleri incelendiğinde, piklerin tepe nokta değerlerinde değişim olmadığının belirlenmesi, Reşadiye sodyum bentoniti ile organo-bentonit üretimini inceleyen Yıldız ve diğ. (2006) ve Reşadiye sodyum bentoniti ile sütunlaştırılmış kil üretimini inceleyen Tabak ve diğ. (2007) ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. O-9, OI-9 ve OI-13 modifiye ürünlerinde 2440 ve 2925 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler, C-H bağı titreşimlerini ifade etmektedirler ve YAM'nin yapıya girdiğini göstermektedirler. O-9, OI-9 ve OI-13 ürünlerinin üretilmesi sırasında, aynı miktarda YAM (%150 KDK' ya eşdeğer) kullanılmasına rağmen, organo-inorgano-bentonit üretiminde daha az miktarda YAM'nin yapıya girdiği, bunun da Al polioksi katyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti için TGA/DTG spektrumu incelendiğinde, 100 °C'ye kadar saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti bünyesinde bulunan

suyun, 650 °C civarında ise dehidroksilasyonla yapıdaki O-H bağlarının koparak uzaklaştığı ve toplamda sR-sb'nin ağırlığının yaklaşık %13'ünü kaybettiği belirlenmiştir. Modifiye ürünlerin TGA/DTA spektrumları incelendiğinde, 200 °C'ye kadar olan sıcaklık artışında bünyede veya ara tabakada bulunan su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı, organik içerikli modifiye bentonitlerde 200-500 °C aralığında yapıda bulunan organik bileşiğin bozunduğu, inorganik içerikli modifiye bentonitlerde dehidrasyon ve dehidroksilasyonla alüminyum polimerlerinin alüminyum oksitlere dönüştüğü ve 500-800 °C aralığında ise modifiye bentonitlerin yapısında bulunan O-H bağlarının uzaklaşmasıyla yapıdaki su moleküllerinin bozunduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen TGA/DTG spektrumlarının Xie ve diğ. (2001, a,b), Yıldız ve diğ. (2006) ve Tabak ve diğ. (2007) çalışmalarında verilen modifiye bentonitlerin TGA/DTG spektrumları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Organik ve inorganik malzemelerle modifiye edilerek bu çalışmada üretilen bentonit bazlı malzemelerin yapısında meydana gelen bozunumlar, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluştuğundan, üretilen bu malzemelerin gömü sistemlerinde kullanımı termal açıdan uygun gözükmemektedir.

Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti, organo-bentonit, inorgano-bentonit ve organo-inorgano-bentonitlerin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin belirlendiği, BET yüzey alanı ölçüm sonuçları üretilen modifiye ürünlerin yüzey alanlarının, saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentonitinin yüzey alanından daha küçük olduğunu göstermiştir; bu durum, bentonitin iç yüzeylerinin HDPy⁺ ve Al polioksikasyonları ile kaplanması nedeniyle N₂ gazının iç yüzeylere kadar ulaşamamasından kaynaklanmaktadır. Krishna ve diğ. (2000), Yıldız ve diğ. (2006) ve Zhu ve Zhu (2007)'nin yaptığı çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Modifiye ürünlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde aynı koşullarda ve farklı zamanlarda üretilen OI-11 ve OI-13 ürünü kullanılmıştır. Ayrıca, farklı zamanlarda aynı özelliklere sahip ürünün üretilebilirliğini incelemek için, [Al⁺³]/[OH⁻] oranı 2.62 Al/kil oranı 10 mmol/g kil ve HDPy miktarı % 150 KDK'ne eşdeğer olacak şekilde aynı koşullarda üretimler yapılarak, üç ürünün yapısal özellikleri ve saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentonitinden farklılıkları XRD, FTIR ve DTG spektrumlarında incelendiğinde, farklı zamanlarda aynı koşullarda üretilen ürünlerin özelliklerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Modifiye ürünler kullanılarak yapılan katı sıvı oranı ile adsorpsiyon değişimi deneyinden elde edilen veriler incelendiğinde, optimum katı sıvı oranının 10 g/L olduğu görülmüştür; Reşadiye sodyum bentoniti ile gerçekleştirilen adsorpsiyon

deneylerinde %5'in altında olan adsorpsiyon veriminin, Reşadiye sodyum bentonitinin organik ve/veya inorganik bileşiklerle modifiye edilmesi sonucunda oldukça arttığı gözlenmiştir. Özellikle Al polioksi katyonlarının modifikasyonda kullanılması, üretim koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon veriminin %100'lere ulaşabileceğini göstermiştir. Reşadiye sodyum bentoniti ile gerçekleştirilen katı/sıvı oranı deneyinde adsorpsiyon çok az gerçekleşmesine rağmen, aynı koşullarda modifiye ürünlerle gerçekleştirilen deneylerde elde edilen optimum katı sıvı oranı değeri, bu değerle aynı olmuştur.

Modifiye ürünler kullanılarak yapılan süreye bağlı adsorpsiyon değişimi deneylerinden elde edilen veriler incelendiğinde, adsorpsiyonun 5 saat gibi bir sürede dengeye geldiği görülmüştür; saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti ile gerçekleştirilen süreye bağlı deneylerde ise herhangi bir adsorpsiyon gerçekleşmemiştir.

Modifiye ürünler kullanılarak farklı pH'larda yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler incelendiğinde, adsorpsiyonun ortamdaki pH değerinden etkilendiği gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan organik bileşikler, artan pH'larda adsorpsiyonun artmasını sağlamışlardır; selenyum dioksitin tür grafiği (Şekil 7.4) göz önüne alındığında, sulu çözeltilerde farklı pH aralıklarında farklı bileşikler olduğu gözlenir; bu nedenle de adsorpsiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri, ortamdaki selenyum bileşiğinin yapısı hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde

- sR-sb ile gerçekleştirilen deneylerde en fazla adsorpsiyonun pH 7 civarında (adsorpsiyon verimi % 15) olduğu,
- bentonitin KDK'nin % 150'sine eşdeğer miktarda YAM eklenerek üretilen O-9 organo-bentonitinde en fazla adsorpsiyonun pH 7 ile 9 aralığında (adsorpsiyon verimi % 40 civarında) olduğu,
- bentonitin KDK'nin % 150'sine eşdeğer miktarda YAM ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2$ olacak şekilde Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen OI-9 organo-inorgano-bentonitinde en fazla adsorpsiyonun pH 8 civarında (adsorpsiyon verimi % 65) olduğu,
- bentonitin KDK'nin %150'sine eşdeğer miktarda YAM ve $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2.62$ olacak şekilde Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen OI-13 organo-inorgano-bentonitte en fazla adsorpsiyonun pH 4 ile 10 aralığında (adsorpsiyon veriminin % 94-65) olduğu,
- $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]=2.62$ olacak şekilde sadece Al-polihidroksi katyonu eklenerek üretilen I-3 inorgano-bentonitte en fazla adsorpsiyonun pH 4-9 aralığında (adsorpsiyon veriminin % 81-57) olduğu gözlenmiştir.

Konsantrasyona bağlı deney sonuçları incelendiğinde, tüm modifiye ürünlerde artan konsantrasyonla adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir; ancak bu azalma modifiye ürünün yapısına göre değişiklik göstermiştir. Elde edilen sonuçlarda konsantrasyon arttıkça

- YAM eklenerek üretilen O-9'da verim % 70'den % 15'e,
- [OH-]/[Al+3] oranı 2 olacak şekilde eklenen Al polikasyonu ve YAM ile üretilen OI-9'da verim, % 96'dan % 25'e,
- [OH-]/[Al+3] oranı 2.62 olacak şekilde eklenen Al polikasyonu ve YAM ile üretilen OI-13'de verim % 98'den % 55'e,
- [OH-]/[Al+3] oranı 2.62 olacak şekilde eklenen Al polikasyonu ile üretilen I-3'de verim % 100'den % 51'e,

düşmüştür. Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti ile gerçekleştirilen deneylerde ise verim maksimum % 8 olmuştur.

Aynı koşullarda adsorpsiyon deneylerinin tekrar edilebilirliğini göstermek amacıyla, modifiye bentonitlerle gerçekleştirilen deneyler arasından, 10 g/L katı-sıvı oranında 24 saat süre ile 1 mM radyoaktif selenyum çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, farklı zamanlarda yapılan bu deneylerin sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu kapsamda üretilen modifiye ürünlerin homojen yapıda üretildiği, deney koşullarının optimize edildiği ve ölçüm sisteminin hassasiyetle çalıştığı söylenebilir.

Selenyum anyonlarının üretilen modifiye bentonitlere adsorpsiyonunun kinetiğinin 1. dereceden, 1. dereceden tersinir, 2. dereceden, sanal 1. dereceden ve sanal 2. dereceden kinetik modelleri için incelenmesi sonucu, ⁷⁵Se radyoizotopunun modifiye bentonitlere adsorpsiyonunun, 2.dereceden ve sanal 2. dereceden reaksiyon kinetik modellerine uyduğu gözlenirken, en fazla sanal 2. dereceden kinetik reaksiyonu modeli ile ($R^2 > 0,999$) uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Modifiye ürünlerle gerçekleştirilen konsantrasyon deneylerinden elde edilen sonuçlarla hazırlanan Langmuir ve Freundlich izotermeleri incelendiğinde, elde edilen adsorpsiyon verileriyle hazırlanan izotermelerde birer doğru olduğu gözlenmiştir; regresyon katsayıları Langmuir için > 0.74 Freundlich için > 0.8248 olmuştur. İzotermelerden elde edilen verilerden yola çıkarak, kullanılan dört modifiye ürünün de selenyum adsorpsiyonunda verimli olarak kullanılabileceği söylenilebilir. O-9 ürününün adsorpsiyon verimi, diğerlerine göre düşük olmasına rağmen, üretim koşullarının kolaylığı nedeniyle, katı/sıvı oranında yapılacak ayarlamalarla düşük

selenyum konsantrasyonunun olduğu kirliliklerde kolaylıkla kullanılabileceği düşünölmektedir.

Yapılan tüm deneyler göz önüne alındığında, selenyum adsorpsiyonu, bentonitlerde ve üretilen modifiye bentonitlerde OI-13≥I-3>OI-9>O9>Ç-ab>R-sb>sR-sb sırasıyla gerçekleşmiştir. Modifiye ürüne organik ve inorganik katyonun beraber eklenmesi, üretim aşamasında organik bileşik nedeniyle kolay çökme nedeniyle, yıkama-süzme işleminde büyük kolaylık sağlamaktadır. Al polioksi katyonları ile modifiye edilmiş bentonit üretimi sırasında YAM eklenmesinin, bu katyonların bentonit tabakaları arasında daha düzenli yerleşmesini sağladığı düşünölmektedir. Ayrıca, Al polioksi katyonları ile modifiye bentonit üretimi sırasında YAM eklenmesinin, kıvamlandırma sürecinde bu katyonların farklı iyonlara dönüşümünü de engellediği düşünölmektedir; bu sayede üretilen modifiye ürünlerin özellikleri geliştirilmiş olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde selenyum adsorpsiyonunun sadece Al polikasyonu ile modifiye edilen ürüne göre daha yüksek olması, yapıdaki bu gelişimin bir göstergesidir.

Elde edilen tüm veriler değerlendirildiğinde, organik ve inorganik katyonların bir arada veya ayrı ayrı kullanılması üretim ve adsorpsiyon deney koşullarına bağlı olarak ⁷⁵Se adsorpsiyonunu önemli oranda arttırdığı görölmektedir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular enerji, silah sanayi, tıp, nükleer reaktörler, nükleer araştırmalar, kurşun, çinko, fosfat ve uranyum yataklarının işletilmesi, cevherlerin ekstraksiyonu, cam, seramik ve boya endüstrisinde, kömür ve diğer fosil yakıtların yanması sonucunda ve yüksek miktarda selenyum içeren topraklarda sulama gibi birçok alanda üretilen ve tüketilen malzemelerin oluşturduğu radyoaktif ve radyoaktif olmayan selenyum içeren atıkların neden olduğu kirliliklerin engellenebilmesi konusunda yürütölecek olan bilimsel ve teknolojik çalışmalara katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman Md., 2008.** “Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **143**, 48–67.
- Ahmed, S.Y., 2007.** “*Physics and Engineering of Radiation Detection*”, Academic Press - Elsevier, Amsterdam.
- Ahn, H.S., Jo, H.Y., 2009.** “Influence of Exchangeable Cations on Hydraulic Conductivity of Compacted Bentonite”, *Applied Clay Science*, **44**, 144–150.
- Akbulut, A., 1996.** “*Bentonit*”, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Eğitim Serisi No:32, Ankara, 78 s.
- Akçay, M., 2006.** “Characterization and Adsorption Properties of Tetrabutylammonium Montmorillonite (TBAM) Clay: Thermodynamic and Kinetic Calculations”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 16–21,.
- Aksoyoğlu, E.Ş., 1987.** “Sorption/Desorption Studies of Cesium and Neptunium on Some Clays and Soils”, *Ph.D. Thesis*, Middle East Technical University, Ankara
- Alfassi, Z.B., 1990.** “*Activation Analysis*”, Volume 2, CRC Press, Boca Raton, 617s
- Alicılar, A., Gürü, M., Murathan, A., Akkurt, F., 2003.** “Baca Gazlarındaki Azot Oksitlerin Bentonit Üzerine Adsorpsiyon Yoluyla Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi”, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, **16**, 2, 319-325.
- Altunlu M., Yapar S., 2007.,** “Effect of OH-/Al³⁺ and Al³⁺/clay Ratios on the Adsorption Properties of Al-Pillared Bentonites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **306**, 88–94.
- Arnaut L.G., Formosinho S.J., Burrows, H., 2007.** “*Chemical Kinetics: from Molecular Structure to Chemical Reactivity*”, Elsevier, Amsterdam, 550 p.
- Ashworth, D.J., J. Moore, G. Shaw, 2008.** “Effects of Soil Type, Moisture Content, Redox Potential and Methyl Bromide Fumigation on Kd Values of Radio-Selenium in Soil”, *Journal of Environmental Radioactivity*, **99**, 1136-1142.
- ASTM 837 C, 2000.** “*Test Method for Methylene Blue Index of Clay*”.
- Atia, A.A., 2008.** “Adsorption of Chromate and Molybdate by Cetylpyridinium Bentonite”, *Applied Clay Science*, **41**, 73–84.
- Bahranowski, K., Kielski, A., Serwicka, E.M., Wisøa-Walsh, E., Wodnicka, K., 2000.** “Influence of Doping with Copper on the Texture of Pillared Montmorillonite Catalysts”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **41**, 201-215.
- Balcı, B., 2007.** “Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi”, *YL Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 74 s.
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E., Villa, C., 2006.** “Microwave Versus Conventional Preparation of Organoclays from Natural and Synthetic Clays”, *Applied Clay Science*, **31**, 134–141.

- Banerjee S.S., Joshi M. V., Jayaram, R. V., 2006.** “Effect of Quaternary Ammonium Cations on Dye Sorption to Fly Ash from Aqueous Media”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **303**, 477–483.
- Barceloux, D.G. and Barceloux, D., 1999.** “Selenium”, *Clinical Toxicology*, **37**, 2, 145- 172.
- Barrow, N. J.,1996.** “The Reaction of Anions and Cations with Metal Oxides as Models for Their Reaction with Soil”, in Dabrowski A., Tertykh, V.A., (Editors), “*Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents Studies in Surface Science and Catalysis*”, **99**, Elsevier Science.
- Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S. E., Smith, J. A., 2003.** “Nonionic Organic Solute Sorption onto Two Organo-bentonites as a Function of Organic-Carbon Content”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**, 251–258.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006.** “Adsorption of Acid Dye onto Organo-bentonite”, *Journal of Hazardous Materials B*, **128**, 138–144.
- Başbuğ, M., 2008.** “Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözümlerden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, *YL Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 87 s.
- Behnsen, J., Riebe, B., Bunnenberg, C., 2007.** “Organoclays as Adsorbents for Anions: Selectivity and Ion-exchange Processes”, *Geophysical Research Abstracts*, **9**, 04211.
- Behnsen, J., Riebe, B., 2008.** “Anion selectivity of Organo-bentonites”, *Applied Geochemistry*, **23**, 2746–2752.
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S., 2005.** “Modification of Organo-Zeolite Surface for the Removal of Reactive Azo Dyes in Fixed-Bed Reactors”, *Water Research*, **39**, 487–493.
- Bereket, G., Arog, A. Z., Özel, M. Z., 1997.** “Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 2, 338-343.
- Bergaya, F., Aouad A., Mandalia, T. 2006.** “Pillared Clays and Clay Minerals”, Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Editors), *Handbook of Clay Science*, Developments in Clay Science, Vol. **1**, Elsevier, 393-421.
- Berkem, A.R., 1992.** “*Çekirdek Kimyası ve Radyokimya*”, İstanbul Üniversitesi Basımevi ve Film Merkezi, Üniversite Yayın No: 3631, İstanbul, 418 s.
- Bibler, N.E., Kinard, W.F., Boyce, W.T., Coleman, C.J., 1998.** Determination of Long-Lived Fission Products and Actinides in Savannah River Site HLW Sludge and Glass for Waste Acceptance”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **234**, Nos 1 2, pp.159-163.
- Bliss E.P., 2000.** “Studies of Am, Np, and Pu Speciation Relevant to Environmental Migration: The First Preparation of a Real Np Colloid”, *PhD Thesis*, University of Tennessee, Knoxville .
- Bodur, N., 2000.** “Radyoaktif Elementlerin Jeolojik Maddelere Tutulması”, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Bors, J., Dultz, S., Riebe, B., 1999,** “Retention of Radionuclides by Organophilic Bentonite”, *Engineering Geology*, **54**, 195–206
- Bors, J., Dultz, S., Riebe, B. 2000.** “Organophilic Bentonites as Adsorbents for Radionuclides I. Adsorption of Ionic Fission Products”, *Applied Clay Science*, **16**, 1–13.
- Bors, J., Patzko, A., Dekany, I., 2001.** “Adsorption Behavior of Radioiodides in Hexadecylpyridinium–Humate Complexes”, *Applied Clay Science*, **19**, 27–37.

- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F., Poirier, J.E., 1980.** “Studies of the hydrolysed aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solution”, *Journal of Physical Chemistry*, **84**, 2933–2939.
- Boult, K.A., M.M. Cowper, T.G. Heath, H. Sato, T. Shibutani, M. Yui, 1998.** “Towards an Understanding of the Sorption of U_{VI} and Se_{IV} On Sodium Bentonite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**, 141–150.
- Bourg I.C., 2004,** Tracer Diffusion of Water and Inorganic Ions in Compacted Saturated Sodium Bentonite, *Ph. D.Thesis* University of California, Berkeley, C.A.
- Boylu, F., Çinku, K., Esenli, F., Çelik, M. S., 2010.** “The Separation Efficiency of Na-Bentonite by Hydrocyclone and Characterization of Hydrocyclone Products”, *International Journal of Mineral Processing*, **94**, 3-4, 196-202.
- Bradbury M. H., Baeyens, B., 2002.** “Sorption of Eu on Na- and Ca-Montmorillonites: Experimental Investigations and Modelling with Cation Exchange and Surface Complexation”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 13, 2325–2334.
- Bruggeman, C., A. Maes, J. Vancluysen, P. Vandemussele, 2005.** “Selenite Reduction in Boom Clay: Effect of FeS₂, Clay Minerals and Dissolved Organic Matter”, *Environmental Pollution*, **137**, 209-221.
- Canizares, P., Valverde, J.L., Sun Kou, M.R., Molina, C.B., 1999.** “Synthesis and Characterization of PILCs with Single and Mixed Oxide Pillars Prepared from Two Different Bentonites, A Comparative Study”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **29**, 267–281.
- Carriazo, J., Gue'lou, E., Barrault, J., Tatiboue't J.M. , Molina, R. , Moreno, S, 2005.** “Synthesis of Pillared Clays Containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a Bentonite: Characterization and Catalytic Activity”, *Catalysis Today*, **107–108**, 126–132.
- Catalano, J. G., Zhang, Z., Fenter, P., Bedzyk, M.J., 2006.** “Inner-sphere Adsorption Geometry of Se(IV) at the Hematite (100)-Water Interface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297**, 665–671.
- Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Gabriele C., 2008.** “Copper-pillared Clays (Cu-PILC) for Agro-food Wastewater Purification with H₂O₂”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**, 46–57.
- Charlet, L., A.C. Scheinost, C. Tournassat, J.M. Greneche, A. Ge'hin, A. Fern'andez-Mart'inez, S. Coudert, D. Tisserand, J. Brendle, 2007.** “Electron Transfer at the Mineral/Water Interface: Selenium Reduction by Ferrous Iron Sorbed on Clay”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5731–5749.
- Chegbeleh L.P., Nishigaki M., Akudago J.A., Alim M.A., Komatsu M., 2008.** “Concepts of Repository and the Functions of Bentonite in Repository Environments: A State of the Art Review”, *Journal of the Faculty of Environmental Science and Technology*, Okayama University, **13**,1, 1-5,
- Chen, F., Burns, P.C., Ewing, R.C., 1999.** “⁷⁹Se: Geochemical and Crystallo-Chemical Retardation Mechanisms”, *Journal of Nuclear Materials*, **275**, 81-94.
- Chen, G.-C., Shan, X.-Q., Zhou, Y. Q., Shen, X., Huang, H.L., Khan, S.U., 2009.** “Adsorption Kinetics, Isotherms and Thermodynamics of Atrazine on Surface Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 1-3, 912-918.

- Churchman G.J., Gates W.P., Theng B.K.G., Yuan G., 2006.** "Clays and Clay Minerals for Pollution Control", *Handbook of Clay Science*, 1, Editör Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly G., Elsevier, Amsterdam, 625-675.
- Coker, A.K., 2001,** Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, 1st edition, Texas, Gulf Professional Publishing; 1136 p.
- Comte, J., Bienvenu, P., Brochard, E., Fernandez, J.M., Andreoletti, G., 2003.** "Determination of Selenium-79 in Solutions of Fission Products After Pre-treatment by ion Exchange Chromatography and ETV-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, pp. 702–707.
- Crittenden, B., Thomas, J., 1998.** "Adsorption Technology & Design", Butterworth Heinemann, Hardbound, 288 p.
- Çelik, M.S., 2010.** "Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünler Elde Edilmesi", **TÜBİTAK TARAL Projesi, 106G106**, MAM/ MTA/İTÜ Ortak Projesi, 01.10.2006-10.06.2010, (Yürütücü).
- Çinku, K., Boylu, F., Duman, F., Çelik, M.S., 2010.** "Bentonitlerin Zenginleştirme ve Soda İle Aktivasyonunda Sudaki İyon Varlığı Ve Miktarının Ürün Özellikleri Üzerindeki Etkisi", *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **1**, 9-18.
- Dabrowski, A., 1998.** "Adsorption - Its Development and Application for Practical Purposes" in Dabrowski A., (Editör), "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. **120**, Elsevier Science, Poland, 31-56.
- Das, J., Das, D., Dash, G.P., Parida, K.M., 2002.** "Studies on Mg/Fe Hydrotalcite-Like-Compound (HTlc) I. Removal of Inorganic Selenite (SeO₂ 3) from Aqueous Medium", *Journal of Colloid and Interface Science*, **251**, 26–32.
- Das, J., Patra, B. S. Baliarsingh, N., Parida, K.M., 2007.** "Calcined Mg–Fe–CO₃ LDH as an Adsorbent for the Removal of Selenite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **316**, 216–223.
- Dash, S.S., K.M. Parida, 2007.** "Studies on Selenite Adsorption Using Manganese Nodule Leached Residues" *Journal of Colloid and Interface Science* **307**, 333–339.
- Davarcioğlu B., Çiftçi E., 2010.** "Orta Anadolu Bölgesi Mustafapaşa Formasyonu (Niğde) Killerinin FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi ve Karakterizasyonu", *Kibited*, **1**, 4, G1 – G11.
- De Soete D., Gijbels R., Hoste J., 1972.** "Neutron Activation Analysis", London, Wiley-Interscience.
- Dewberry, R.A., Leyba, J.D., Boyce, W.T., 2000.** "Observation and Measurement of ⁷⁹Se in Savannah River Site High Level Waste Tank Fission Product Waste", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **245**, 3, pp. 491-500.
- Dharaiya D., Jana S.C., 2005.** "Thermal Decomposition of Alkyl Ammonium Ions and Its Effects on Surface Polarity of Organically Treated Nanoclay", *Polymer*, **46**, 10139–10147.
- Dhillon, K.S., Dhillon, S.K., 1999.** "Adsorption Desorption Reactions of Selenium in Some Soils of India", *Geoderma*, **93**, 19-31.
- Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L., 2001.** "Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications", *Journal of Porous Materials*, **8**, 273–293.
- DKD-K-36901-000386, 2006.** "Calibration certificate", Isotope Products Laboratory, Valencia, California.
- Doğan M., Alkan, M., 2003** , "Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **267**, 32–41.

- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H., 2005. "Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 1, 43-52.
- DPT-ÖİK, 2001. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri IV (Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2621 - ÖİK: 632, Ankara.
- Du, X., Wang, Y., Su, X., Li, J., 2009. "Influences of pH Value on the Microstructure and Phase Transformation of Aluminum Hydroxide", *Powder Technology*, **192**, 40–46.
- Duc M., Lefevre G., Federoff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J.C, Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J., Milonjic S., 2003. "Sorption of Selenium Anionic Species on Apatites and Iron Oxides from Aqueous Solutions", *Journal of Environmental Radioactivity*, **70**, 61–72.
- Duc, M., Lefevre, G., Fedoroff, M., 2006. "Sorption of Selenite Ions on Hematite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 556–563.
- Dultz, S., Bors, J., 2000. "Organophilic Bentonites as Adsorbents for Radionuclides II. Chemical and Mineralogical Properties of HDPy-Montmorillonite", *Applied Clay Science*, **16**, 15–29.
- Dultz, S., Riebe, B., Bunnenberg, C., 2005. "Temperature Effects on Iodine Adsorption on Organo-Clay Minerals II. Structural Effects", *Applied Clay Science*, **28**, 17– 30.
- Dzul Erosa, M.S., Höll, W.H., Horst, J., 2009. "Sorption of Selenium Species onto Weakly Basic Anion Exchangers: I. Equilibrium Studies", *Reactive & Functional Polymers*, **69**, 8, 576-585.
- Eisenbud, M., 1987. "Environmental Radioactivity: From Natural, Industrial, and Military Sources", San Diego : Academic Press.
- Eisenhour D., Reisch, F., 2006, *Bentonite, in Industrial Minerals & Rocks*, 7th edition Editor: Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 357-368.
- Ejeckam, R.B., 2003. "Adsorption of Cs on the Fracture Filling Clay Minerals of the Lac Du Bonnet Batholith, Southeastern Manitoba: Implication for Nuclear Fuel Waste Disposal", *MS. Thesis*, University of Manitoba, Winnipeg Manitoba.
- El-Shafey, E.I., 2007a, "Removal of Se(IV) from Aqueous Solution Using Sulphuric Acid-Treated Peanut Shell", *Journal of Environmental Management*, **84**, 620–627.
- El-Shafey, E.I., 2007b, "Sorption of Cd(II) and Se(IV) from Aqueous Solution Using Modified Rice Husk", *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 546–555.
- Erdem A.R., Uyanık N., 2009. "Mikroalga ile Kürleştirilen Epoksi Nanokompozitlerin Polidimetil Siloksan İle Modifikasyonu", *İTÜ Dergisi/C Fen Bilimleri*, **7**, 1, 67-76.
- Erdtmann G., Petri H., 1986. "Nuclear Activation Analysis: Fundamentals and Techniques", In: Elving, P.J. (Ed.), *Treatise of Analytical Chemistry*, Part I, Vol. 14, 2nd Edition. Wiley, New York, 414 p.
- Erdtmann G., Kayyser W., 1988, *Standard Katalog für Neutron Activation Analysis Nuklide*, Kernforschungsanlage, Jülich.
- Erkan, İ., Alp, İ., Can, M.F., Karakaş, F., Çelik, M.S., Yüzer, H., 2008. "Adsorption, Rheology, and Electrokinetic Properties of Organo Modified Sodium Bentonites from Reşadiye Region", *Proceedings of XIth International Mineral Processing Symposium*, Antalya, 743-748, 21-23 Ekim.
- EPA/600/R-01/077, 2001. "Selenium Treatment/Removal Alternatives Demonstration Project Mine Waste Technology Program Activity III", Project 20, 133 p.

- Eylem C., 1988.** “Sorption and Desorption of Ba on Kaolinite, Montmorillonite and Chlorite”, *MS. Thesis*, Middle East Technical University, Ankara.
- Fahey, R., Williams, K. A., Harris, R. J., Stapp. P. R., 1989.** “Preparation of Pillared Clay”, *U.S. Patent* 4,845,066.
- Feng, X., Hu, G., Meng, X., Ding, Y., Zhang, S., Yang, M., 2009.** “Influence of Ethanol Addition on the Modification of Montmorillonite by Hexadecyl Trimethylammonium Bromide”, *Applied Clay Science*, **45**, 239–243.
- Firestone R.B., 1998.** “*Table of Isotopes [electronic resource]*”, Coral M. Baglin, editor ; S.Y. Frank Chu, CD-ROM editor, 8th ed., update New York, Wiley.
- Foley, H.C., 2002.** “*Introduction to Chemical Engineering Analysis Using Mathematica*”, Academic Press, California, 249-296.
- Frechou, C., Aguerre, S., Degros J.P., Kerlau, G., Grangeon, T., 2007.** “Improvement of a Radiochemical Separation for Selenium-79: Applications to Effluents and Nuclear Wastes” *Talanta*, **72**, pp. 1166–1171.
- Friedlander, G., Kennedy, J. W., Macias, E. S., Miller, J. M., 1981.** “*Nuclear and Radiochemistry*, 3rd Edition”, Wiley, USA, 704 p.
- Frini, N., Crespin, M., Trabelsi, M., Messad, D., Van Damme, H., Bergaya F., 1997.** “Preliminary Results on the Properties of Pillared Clays by mixed Al-Cu Solutions”, *Applied Clay Science*, **12**, 281-292.
- Geankoplis, C.J., 2003.** “*Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*”, Fourth Edition, Prentice Hall, 1056 p.
- Gens, A. Guimaraes, L. do N., Garcia-Molina, A., Alonso, E.E., 2002.** “Factors Controlling Rock–Clay Buffer Interaction in a Radioactive Waste Repository”, *Engineering Geology*, **64**, 297–308.
- Ghiaci, M., Kalbasi, R.J., Khani, H., Abbaspur, A., Shariatmadari, H., 2004.** “Free-energy of Adsorption of a Cationic Surfactant onto Na-Bentonite (Iran): Inspection of Adsorption Layer by X-Ray Spectroscopy”, *J. Chem. Thermodynamics*, **36**, 707–713.
- Gil, A., Gandía, L.M., Vicente, M.A., 2000.** “Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays”, *Catalysis Reviews*, **42**, 1, pp. 145 -212.
- Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A., 2010.** A Review on Characterization of Pillared Clays by Specific Techniques, *Appl. Clay Sci.*, doi:10.1016/j.clay.2010.09.018.
- Gil-García, C., Tagami, K., Uchida, S., Rigol, A., Vidal, M., 2009.** “New Best Estimates for Radionuclide Solid–Liquid Distribution Coefficients in Soils. Part 3: Miscellany of Radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others)”, *Journal of Environmental Radioactivity*, **100**, 9, 704-715.
- Gilmore, G., Hemingway, J., 1995.** “*Practical Gamma-Ray Spectrometry*”, John Wiley Sons, England, 314 p.
- Goh, K., Teik-Thye Lima, Zhili Dong, 2008.** “Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review”, *Water Research*, **42**, 1343 – 1368.
- Goldberg, S. ve Glaubig, R.A., 1988.** “Anyon Sorption on a Calcerous, Montmorillonitic Soil-Selenium”, *Soil Sci. Am. J.*, **52**, 954-958.
- Goldberg, S., Lesch, S. M., Suarez, D.L., 2007.** “Predicting Selenite Adsorption by Soils Using Soil Chemical Parameters in the Constant Capacitance Model”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5750–5762.
- Gonzalez, F., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I., Mendiorod, S., 1992.** Synthesis and Characterization of Al-Ga Pillared Clays with High Thermal and Hydrothermal Stability, *Inorg. Chem.*, **31**, 727-731.

- Gosman A., Hvozdoval, I., Martinez Nieto J. L., 1999.** "Measuring the Diffusion and Sorption of the Trace Elements and Radionuclides in Soil, Clay and Bentonite", *Czech. J. Phys.* 49/\$1, 847-853. (Czechoslovak Journal of Physics, 49, Suppl. \$1).
- Grambow, B., 2008.** "Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal", *Journal of Contaminant Hydrology*, **102**, 180–186.
- Grim, R.E., 1968.** "Clay Mineralogy", Mc Graw Hill, New York, 596 s.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997.** "Kimyasallar ve Çevre", Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi : 50, Ankara
- Güven A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Timur S., 2004.** "Metallerin Çevresel Etkileri-III", *Metalurji Dergisi*, 138, s. 64-71.
- Hacıyakupoğlu, S., 2007.** *Nükleer Analitik Kimya Ders Notları.*
- Hacıyakupoğlu, S., 2010.** *Radiation Measurements Lecture Notes.*
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007.** "Isotherms, Kinetics And Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash", *Chemical Engineering Journal*, **133**, 195–203.
- Hatipoğlu, S., 1992.** "Sorption and Migration Behaviour of Barium and Strontium in Colemanite, Granite, Kaolinite, and Bentonite Matrices", *Ph. D. Thesis*, Middle East Technical University, Ankara.
- Haznedaroğlu H.N., 2002.** "Radyoaktif Sr ve Cs'un Çözelti Karışımlarından Ayrı Ayrı ve Birlikte Tutulması", *Dr Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- He, H., Frost R.L., Zhu, J., 2004.** "Infrared Study of HDTMA⁺ Intercalated Montmorillonite", *Spectrochimica Acta, Part A*, **60**, 2853–2859.
- Ho, Y. S. , Wase, D. A. J., Forster, C. F., 1996.** 'Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat', *Environmental Technology*, **17**, 1, 71- 77.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999.** "Pseudo-second Order Model for Sorption Processes", *Process Biochemistry*, **34**, 451–465.
- Huang, Y.J., Gulson, B.L., 2002.** "Selenium in Soils, Spermatophytes and Bryophytes Around a Zn–Pb Smelter, New South Wales, Australia", *The Science of the Total Environment*, **293**, pp.129–141.
- Hurel, C., Marmier, N., Bourg, A.C.M., Fromage, F., 2009.** "Sorption of Cs and Rsb on Purified and Crude MX-80 Bentonite in Various Electrolytes", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **279**, 1, 113–119.
- IAEA, 1994,** "Classification of Radioactive Waste, A Safety Guide", Safety Series . 111-G-1.1, Vienna.
- IAEA, 2001,** "Monitoring of Geological Repositories for High Level Radioactive Waste", IAEA-TECDOC-1208.
- IAEA, 2003a,** "Radioactive Waste Management Glossary".
- IAEA, 2003b,** "Scientific and Technical Basis for the Geological Disposal of Radioactive Wastes", IAEA-TECDOC-413
- IAEA, 2005,** "Anthropogenic Analogues for Geological Disposal of High Level and Long Lived Waste", IAEA-TECDOC-1481.
- Iijima, K., Tomura, T., Shoji, Y., 2010.** "Reversibility and Modeling of Adsorption Behavior of Cesium Ions on Colloidal Montmorillonite Particles", *Applied Clay Science*, **49**, 3, 262-268.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos S. G., 2006.** "Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis", Elsevier Science, 614 p.
- ISO 18589-3 , 2007.** "International Standard, Measurement of Radioactivity in the Environment Soil, Part 3: Measurement of Gamma-emitting Radionuclides", ISO, Geneva .
- Jaruwong, P., Wibulswas, R., 2003.** "Influence of Organo-Clay's Carbon Number of the Adsorption of Humic Acid", *Asian J. Energy Environ.*, **4**, 1-2, 41-49.

- Janssens, E., Dauwe, T., Bervoet, L., Eens, M., 2001. "Heavy Metals and Selenium in Feathers of Great Tits (*Parus Major*) Along a Pollution Gradient", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**, 12, pp.2815–2820.
- Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., 2002. "Comparison of Modified Montmorillonite Adsorbents Part I: Preparation, Characterization and Phenol Adsorption", *Chemosphere*, **47**, pp. 711–716.
- Jiang, J.Q., Zeng, Z., 2003. "Comparison of Modified Montmorillonite Adsorbents Part II: the Effects of the Type of Raw Clays and Modification Conditions on the Adsorption Performance", *Chemosphere*, **53**, pp. 53–62.
- Jordan, N., Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E., Ehrhardt, J.J., 2009. "Competition Between Selenium (IV) and Silicic Acid on The Hematite Surface", *Chemosphere*, **75**, 129–134.
- Kaplan, Z., 1995. "Stronsuyumun Killer Üzerindeki Adsorpsiyonuna Tuz Konsantrasyonu ve pH Etkisi", *YL Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nüesch, R., 2007. "About the Possible Upgrade of Bentonite with Respect to Iodide Retention Capacity", *Applied Clay Science*, **35**, 39–46.
- Kaya, A., Ören, A. H., 2005. "Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions to Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, **125**, 1-3, 183-189.
- Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., 1997. "Synthesis and Characterization of Al-Pillared and Cationic Surfactant Modified Al-Pillared Algerian Bentonite", *Microporous Materials*, **8**, pp.141-150.
- Kim, S., Lee, D., 2004. "Preparation of Al–Cu Pillared Clay Catalysts for The Catalytic Wet Oxidation of Reactive Dyes", *Catalysis Today*, **97**, 153–158.
- Kloprogge, J.T., 1998. "Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review", *Journal of Porous Materials*, **5**, 5–41.
- Kloprogge, J. T., Fry, R., Frost, R.L., 1999. "An Infrared Emission Spectroscopic Study of the Thermal Transformation Mechanims in Al13-Pillared Clay Catalysts with and without Tetrahedral Substitutions", *Journal of Catalysis*, **184**, 157–171.
- Knoll, G.F., 2007. "Radiation Detection and Measurement", John Wiley & Sons, USA, 802 p.
- Kozak, M., Domka, L., 2004. "Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 441–445.
- Krishna, B. S., Murty, D. S. R., Prakash, B. S. J., 2000. "Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, **229**, 230–236.
- Krishna, B. S., Murty, D. S. R., Prakash, B. S. J., 2001. "Surfactant-modified Clay as Adsorbent for Chromate", *Applied Clay Science*, **20**, 65–71.
- Kuan, W.H, Lo, S., Wang, M.K., and Lin C.F., 1998. "Removal of Se(IV) ve Se(VI) From Water by Aluminum- Oxide Coated Sand", *Water Res.*, **32**, 915-923.
- Kurtuluş F., 1994. "Study of U Sorption and Desorption on Some Turkish Clays, (Disposal of Radioactive Waste in Argillaceous Formations)", *MS. Thesis*.
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dekany, I., 2006. "Clay Mineral Organic Interactions", *Handbook of Clay Science*, **1**, Editör Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly G., Elsevier, Amsterdam, 309-377.
- L'Annunziata, M.F., Burkart, W., 2007. "Radioactivity, Introduction and History", Elsevier Science, 632 p.

- Lee, J.J., Choi, J., Park, J.W., 2002. "Simultaneous Sorption of Lead and Chlorobenzene by Organo-bentonite", *Chemosphere*, **49**, 1309–1315.
- Lee, S.Y., Kim, S.J., 2002. "Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, **248**, 231–238.
- Lee, S.Y., Cho, W. J., Kim, K.J., Ahn, J. H., Lee, M., 2005 a. "Interaction Between Cationic Surfactants and Montmorillonites under Nonequilibrium Condition", *Journal of Colloid and Interface Science*, **284**, 667–673.
- Lee, S.Y., Choa, W. J., Hahna, P. S., Lee, M., Lee, Y. B., Kim, K. J., 2005 b. "Microstructural Changes of Reference Montmorillonites by Cationic Surfactants", *Applied Clay Science*, **30**, 174– 180.
- Lehto, J, Hou, X., 2011. "*Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*", Wiley, VCH, Germany.
- Lemly, A.D., 2009. "Aquatic Hazard of Selenium Pollution From Mountaintop Removal Coal Mining", prepared for Appalachian Center for the Economy & the Environment and the Sierra Club, North Carolina, 17 p.
- Lemly, A.D., 2004. "Aquatic Selenium Pollution is a Global Environmental Safety Issue", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **59**, pp. 44–56.
- Lemly, A.D., 2002. "Symptoms and Implications of Selenium Toxicity in Fish: The Belews Lake Case Example", *Aquatic Toxicology*, **57**, pp. 39–49.
- Lenz, M., Lens, P.N.L., 2009. "The Essential Toxin: The Changing Perception of Selenium in Environmental Sciences", *Science of The Total Environment*, **407**, pp. 3620–3633.
- Li, Z., Bowman, R., 1997. "Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite", *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2407-2412.
- Li, Z., Bowman, R., 2001. "Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite", *Wat. Res.*, **35**, 16, 3771–3776.
- Li, S.Z., Wua, P.X., 2010. "Characterization of Sodium Dodecyl Sulfate Modified Iron Pillared Montmorillonite and Its Application for the Removal of Aqueous Cu(II) and Co(II)", *Journal of Hazardous Materials*, **173**, pp. 62–70.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe`s, V, Krimissa, M., 2007. "Sorption isotherms: A Review on Physical Bases, Modelling and Measurement", *Applied Geochemistry*, **22**, 249–275.
- Liu, R., Frost, R.L., Martens, W.N., Yuan, Y., 2008. "Synthesis, Characterization Of Mono, Di and Tri Alkyl Surfactant Intercalated Wyoming Montmorillonite for the Removal of Phenol from Aqueous Systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 287–294.
- Liu, R, Frost, R.L., Martens, W.N., 2009. "Absorption of the Selenite Anion from Aqueous Solutions by Thermally Activated Layered Double Hydroxide", *Water Research*, **43**, 1323 – 1329.
- Lu, S., Pugh, R.J., Forssberg, K.S.E., 2005. "*Interfacial Separation of Particles*", *Studies in Interface Science*, 20, Series Editors: Möbius, D., Miller, R., 97-171 Elsevier.
- Lutz, G., 2007. "*Semiconductor Radiation Detectors*", Springer, Berlin.
- Ma J., Zhu L., 2006. "Simultaneous Sorption of Phosphate and Phenanthrene to Inorgano–Organo-bentonite from Water", *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 3, 982–988.
- Madsen, F.T., 1998: "Clay Mineralogical Investigations Related to Nuclear Waste Disposal", *Clay Miner.*, **33**, 109–129.

- Majdan, M., Maryuk, O., Pikus, S., Olszewska, E., Kwiatkowski, R., Skrzypek H., 2005.** “Equilibrium, FTIR, Scanning Electron Microscopy and Small Wide Angle X-Ray Scattering Studies of Chromates Adsorption on Modified Bentonite”, *Journal of Molecular Structure*, **740**, 203–211.
- Majdan, M., Maryuk, O., Gladysz-Plaska, A., Pikus, S., Kwiatkowski, R., 2008.** “Spektral Characteristics of the Bentonite Loaded with Benzyltrimethylammonium Chloride, Hexadecyltrimethylammonium Bromide and Dimethyldioctadecylammonium Bromide”, *Journal of Molecular Structure*, **874**, 101–107.
- Mandal, S., Mayadevi, S., Kulkarni, B.D., 2009.** “Adsorption of Aqueous Selenite [Se(IV)] Species on Synthetic Layered Double Hydroxide Materials”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 7893–7898.
- Manjanna, J., Kozaki, T., Sato, S., 2009.** “Fe(III)-Montmorillonite: Basic Properties and Diffusion of Tracers Relevant to Alteration of Bentonite in Deep Geological Disposal”, *Applied Clay Science*, **43**, 208–217.
- Manohar, D.M., Noeline, B.F., Anirudhan, T.S., 2006.** “Adsorption Performance of Al-Pillared Bentonite Clay for The Removal of Cobalt(II) from Aqueous Phase”, *Applied Clay Science*, 31, pp. 194–206.
- Marsal, A., Bautista, E., Ribosa, I., Pons, R., Garcia, M.T., 2009.** “Adsorption of Polyphenols in Wastewater by Organo-bentonites”, *Applied Clay Science*, **44**, 1-2, 151-155.
- Martinez, M., Gimenez, J., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2006.** “Sorption of Selenium(IV) and Selenium(VI) onto Magnetite”, *Applied Surface Science*, **252**, 3767–3773.
- Massinga Jr., P.H., Focke W.W., Vaal P. L., Atanasova M., 2010.** “Alkyl Ammonium Intercalation of Mozambican Bentonite”, *Applied Clay Science*, **49**, 142-148.
- Masuda, H., Higashitani, K., Yoshida, H. 2006.** “*Powder Technology Handbook*”, Third Edition CRC Taylor & Francis, 878 p.
- McGinnes, D.F., 2007.** “Waste Sources and Classification”, in Alexander, W.R., McKinley, L.E. (Editors), ‘*Deep Geological Disposal of Radioactive Waste*’, *Radioactivity In The Environment*, 9 (Series Editor: Baxter, M.S.) Elsevier, Amsterdam, The Netherland, 8-40.
- Michot L.J., Pinnavaia, T.J., 1992.** “Improved Synthesis of Alumina-Pillared Montmorillonite by Surfactant Modification”, *Chem. Mater.*, **4**, 1433-1431.
- Michot, L. J., Barres, O., Hegg, E. L., and Pinnavaia, T. J, 1993.** “Cointercalation of A113 Polycations and Nonionic Surfactants in Montmorillonite Clay”, *Langmuir*, **9**, pp.1794-1800.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2005.** “*Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*”, 5th Edition, Pearson Prentice Hall, England, 268 p.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., 2009.** “Experimental Study and Modelling of Selenite Sorption onto Illite and Smectite Clays”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **334**, 132–138.
- Molina , C.B., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodr´ıguez J.J., 2006.** “A Comparison of Al-Fe and Zr-Fe Pillared Clays for Catalytic Wet Peroxide Oxidation”, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 29–35
- Montavon, G., Guo, Z., Lützenkirchen, J., Alhajji , E. Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., Grambow, B., 2009.** “Interaction of Selenite with MX-80 Bentonite: Effect of Minor Phases, pH, Selenite Loading, Solution Composition And Compaction”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **332**, 71–77.

- Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Minel, L., Barthes, M., Dumonceau, J., 2000.** "Sorption of Selenite (SeO_2^{-3}) on Hydroxyapatite: An Exchange Process", *Journal of Colloid and Interface Science*, **221**, 291–300.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A., Michau N., 2005.** "A Simplified Method to Evaluate the Swelling Capacity Evolution of a Bentonite Barrier Related to Geochemical Transformations", *Applied Geochemistry*, **20**, 409-422.
- Moraru V.N., 2001.** "Structure Formation of Alkylammonium Montmorillonites in Organic Media", *Applied Clay Science*, **19**, 11–26.
- Moronta A., 2004.** "Catalytic and Adsorption Properties of Modified Clay Surfaces", *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Wypych F., Satyanarayana, K.G., (editors), Elsevier Ltd., pp.320-344.
- Murray, H.H., 2007.** "Applied Clay Mineralogy, Occurrences Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite, and Common Clays", Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 7-33 .
- Nirex/DEFRA, 2005.** "The 2004 UK Radioactive Waste Inventory". DEFRA/RAS/05.002. Nirex Report N/090.
- Nishimura, T., Ryosuke Hata, 2007.** "Chemistry of the Ca–Se(IV)–H₂O and Ca–Se(VI)–H₂O Systems at 25 °C", *Hydrometallurgy*, **89**, 346–356.
- Nolan, T., Srinivasan, K. R., Fogler, H. S., 1989.** "Dioxon Sorption By Hydroxy-Aluminum-Treated Clays", *Clays and Clay Minerals*, **37**, 5, pp. 487-492.
- OECD NEA, 1995.** "Safety Assessment of Radioactive Waste Repositories: Future Human Actions at Disposal Sites", OECD, Paris.
- OECD NEA, 1999.** "Progress Towards Geologic Disposal of Radioactive Waste: Where Do We Stand? An International Assessment", OECD, Paris.
- OECD NEA, 2003a.** "Nuclear Energy Today", OECD, Paris.
- OECD NEA, 2003b.** "Engineered Barrier Systems and the Safety of Deep Geological Repositories", ISBN 92-64-18498-8, OECD, Paris.
- OECD NEA, 2009.** "Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal", Workshop Proceedings (NEA No. 6310), La Baule, 2007, 263 p.
- OFITE, 2007.** "Methylene Blue Test Kit, 168-00 (115 V), 168-00-1 (230 V), Instruction Manual", Updated 1/18/2007 Ver. 2.0 OFI Testing Equipment, Inc. Texas 77018 U.S.A.
- Oldfield, J. E., 2001.** "A Brief History of Selenium Research: From Alkali Disease to Prostate Cancer (From Poison to Prevention)", American Society of Animal Studies.
- Oral A, Tasdelen M.A., Demirel A.L., Yagci Y., 2009.** "Poly(Cyclohexene Oxide)/Clay Nanocomposites by Photoinitiated Cationic Polymerization via Activated Monomer Mechanism", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **47**, 20, 5328-5335.
- ORTEC, 2003.** *Gamma Vision-32 A66-B32 Software Users Manual*.
- Oruçoğlu E, Hacıyakupoğlu S, 2010.** "Organo-Bentonitler ve Karakterizasyonlarında Kullanılan Yöntemler", *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, **1**, 4, 21-37.
- Osmanlıoğlu, E.A., 1996.** "Doğu Karadeniz Granitinin Radyoizotop Geçirgenliğinin Nükleer Atık Depolanması Amacıyla İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Oyaneden-Craver, V. A. O., Smith, J. A., 2006.** "Quaternary Ammonium Cation Loading and pH on Heavy Metal Sorption to Ca Bentonite and Two Organo-bentonites", *Journal of Hazardous Materials B*, **137**, 1102–1114.

- Özdemir, B., 1999. "Sabit Akışkan Yataklı Kolon Reaktörlerde Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Amonyagin Giderilmesi", *YL. Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Özdemir, N., 1998. "Radyoaktif Atıkların Saklanması Zeolit ve Bentonitin Kullanılması", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Paiva L.B., Morales A. R. , Díaz F.R.V., 2008. "Organoclays: Properties, Preparation and Applications", *Applied Clay Science*, **42**, 8-24.
- Parida, K. M., Gora, i I. B., Das, N.N., Rao, S. B., 1997. "Studies on Ferric Oxide Hydroxides III. Adsorption of Selenite (SeO₂ 3) on Different Forms of Iron Oxyhydroxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, **185**, 355–362.
- Park, S.J., Seo, D.I., Lee, J.R., 2002. "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid–Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, **251**, 160–165.
- Peak, D., 2006. "Adsorption Mechanisms of Selenium Oxyanions at the Aluminium Oxide/Water Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **303**, 337–345.
- Peak, D., Saha, U. K., Huang, P. M., 2006. "Selenite Adsorption Mechanisms on Pure and Coated Montmorillonite: An EXAFS and XANES Spectroscopic Study", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 192–203.
- Perry, S.J., 2004. "*Handbook of Neutron Activation Analysis*", Viridian Handbook Series, Amsterdam.
- Peters, G.M., Maher, W.A., Jolley, D., Carroll, B.I., Gomes, V.G., Jenkinson, A.V., McOrist, G.D., 1999. "Selenium Contamination, Redistribution and Remobilisation in Sediments of Lake Macquarie, NSW", *Organic Geochemistry*, **30**, pp. 1287-1300.
- Pfennig, H., Klewe-Nebenius, H., Seelmann-Eggebert, W., 1995. "*Karlsruher Nuklidkarte*", 6. Auflage.
- Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., ve Klink, B. A., 2005. "Arsenic and Selenium", in Environmental Geochemistry (ed. Lollar, B.S.), Vol. 9 Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier, Pergamon, Oxford, 17-66.
- Plee, D., Borg, F., Gatineau, L., Fripiat, J. J., 1985. "High-Resolution Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays", *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2362-2369.
- Pointeau, I., Hainos, D., Coreau, N., Reiller, P., 2006. "Effect of Organics on Selenite Uptake by Cementitious Materials", *Waste Management*, **26**, 733–740.
- Prakash, B.S.J., 2004. "Surface Thermodynamics of Clays", Wypych F. and Satyanarayana, K.G., (editors), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, pp 90-117.
- Purich , D., 2010: "*Enzyme Kinetics: Catalysis & Control*", Oxford, Elsevier, 920 p.
- Riebe B., Bors, J., Dultz, S., 2001. "Retardation Capacity of Organophilic Bentonite for Anionic Fission Products", *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**, 255–264.
- Riebe, B., Dultz, S., Bunnenberg, C., 2005. "Temperature Effects on Iodine Adsorption on Organo-Clay Minerals I. Influence of Pretreatment and Adsorption Temperature", *Applied Clay Science*, **28**, 9–16.
- Rovira, M., Giménez, J., Martíñez, M., Martíñez-Lladó, X., Pablo, J., Martí, V., Duro, L., 2008. "Sorption of Selenium(IV) and Selenium(VI) onto Natural Iron Oxides: Goethite and Hematite", *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 279–284.

- Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J., and Griffin R.A., 1992. "Batch Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals", *Technical Resource Document*, EPA/530-SW-87-006-F.
- Saha, U. K., C. Liu, L. M. Kozak, and P. M. Huang, 2004. "Kinetics of Selenite Adsorption on Hydroxylaluminum- and Hydroxylaluminosilicate-Montmorillonite Complexes", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **68**, 1197–1209.
- Schoonheydt, R.A., Van Den Eynde, J., Tubbax, H., Leeman, H., Stuyckens, M., Lenotte, I., Stone, W.E.E., 1993. "The Al Pillaring of Clays, Part I. Pillaring with Dilute and Concentrated Al Solutions", *Clays and Clay Minerals*, **41**, 5, 598-607.
- Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N., 1999. "Pillared Clays and Pillared Layered Solids", International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Advanced Materials Subcommittee, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 12, 2367-2371.
- Schulthess, C. P. and Hu, Z., 2001. "Impact of Chloride Anions on Proton and Selenium Adsorption by an Aluminum Oxide", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 710–718.
- Shahwan T, 2000. "Radiochemical and Spectroscopic Studies of Cs, Ba, and Co Sorption on Some Natural Clays", *PhD Thesis*, Bilkent University, Ankara.
- Singh, M., Singh, N., Relan, P.S., 1981. "Adsorption and Desorption of Selenite and Selenate Selenium on Different Soils", *Soil Sci.* **132**, 134e141.
- Sivaiah, M.V., Petit, S., Brendlé, J., Patrier, P., 2010. "Rapid Synthesis of Aluminium Polycations by Microwave Assisted Hydrolysis of Aluminium via Decomposition of Urea and Preparation of Al-Pillared Montmorillonite", *Applied Clay Science*, **48**, 138–145.
- Smith, H. A., Jr., Lucas, M., 1991. "Gamma-Ray Detectors", in *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, D. Reilly, N. Esslin, H. Smith, and S. Kreiner, Eds., Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-UR-90-732, (<http://www.fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/docs1/0032639>).
- Srinivasan, K. R., Fogler, H. S., Gulari, E., Nolan, T., Schultz, J.S., 1985. "The Removal of Trace Levels of Dioxins from Water by Sorption on Modified Clay", *Environmental Progress*, **4**, 239-245.
- Srinivasan, K. R., Fogler, S. H., 1990. "Use Of Inorgano-Organo-Clays In The Removal of Priority Pollutants From Industrial Wastewaters: Structural Aspects", *Clays Clay Miner.*, **38**, 277.
- Stathi P., Litina K., Gournis D., Giannopoulos T.S., Deligiannakis Y., 2007. "Physicochemical Study of Novel Organoclays as Heavy Metal Ion Adsorbents for Environmental Remediation", *Journal of Colloid and Interface Science*, **316**, 298–309.
- Su, C., Suarez, D. L., 2000. "Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides: An Infrared and Electrophoretic Study", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 101–111.
- Su, T., Guan, X., Gu, G., Wang, J., 2008. "Adsorption Characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto Activated Alumina: Effects of pH, Surface Loading, and Ionic Strength", *Journal of Colloid and Interface Science*, **326**, 347–353.
- Su J., Huang H.-G., Jin X.-Y., Lu X.-Q., Chen Z.-L., 2011. "Synthesis; Characterization and Kinetic of a Surfactant-Modified Bentonite Used to Remove As(III) And As(V) from Aqueous Solution", *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 63–70.

- Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., Koksai, E., 2007.** "Characterization and Pillaring of a Turkish Bentonite (Resadiye)", *Journal of Colloid and Interface Science*, **313**, 5–11.
- Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., Yui M., 1998.** "Sorption and Diffusion Behavior of Selenium in Tuff", *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**, 77–89.
- Tahir, S.S., Rauf, N., 2004.** "Removal of Fe(II) from the Wastewater of a Galvanized Pipe Manufacturing Industry by Adsorption onto Bentonite Clay", *Journal of Environmental Management*, **73**, 4, 285-292.
- Tam, S., Chow A., and Hadley, D., 1995.** "Effects of Organic Component on the Immobilization of Selenium on Iron Oxyhydroxide", *Science of the Total Environment*, **164**, 1, 1-7.
- Tasdelen MA, Kreutzer J, Yagci Y., 2010.** "In Situ Synthesis of Polymer/Clay Nanocomposites by Living and Controlled/Living Polymerization", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **211**, 3, 279–285.
- Tavernier, S., 2010.** "*Experimental Techniques in Nuclear and Particle Physics*", Springer, Berlin, 306 p.
- Tedder, D. W., 2000.** "*Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*" 8. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers.
- Tekdal, M., 1985:** "Radyoaktif Atıkların Kil Mineralleri ile Aktiviteden Arıtılması", YL. Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Temamoğulları, F., Dinçoğlu, A.H., 2010.** "Şanlıurfa ve Çevresindeki Kuyu Sularında Çinko ve Selenyum Düzeyleri", *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, **16**, 2, pp. 199-203.
- Tiwari R.R., Khilar K.C, Natarajan U., 2008.** "Synthesis and Characterization of Novel Organo Montmorillonites", *Applied Clay Science*, **38**, 203–208.
- Tomul F., Balcı, S., 2008.** "Synthesis and Characterization of Al Pillared Interlayered Bentonites", *G.U. Journal of Science*, **21**,1, 21-31.
- Tsoufanidis N., Landsberger S., 2010.** "*Measurement and Detection of Radiation*", Third Edition, Taylor and Francis, N.Y.
- Tsuja, M., Ikeda, Y., Sazarashi, M., Yamaguchi, M., Matsunami, J., Tamaura, Y., 2000.** "A New Family of Anion Exchangers Mixed Hydroxide Carbonates of Bi³⁺ and Divalent Metals Showing High Selectivity for SeO₃⁻²", *Materials Research Bulletin*, **35**, 2109–2121.
- Turner, J., 2007.** "*Atoms, Radiation and Radiation Protection*", Wiley-Verlag, Weinheim, 555 p.
- UNSCEAR, 2000.** "*Sources and Effects of Ionizing Radiation*", Report to the General Assembly with Scientific Annexes", Vol. I, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), United Nations, New York.
- Url-1.** <<http://newmdb.iaea.org>>, 23.11.2010.
- Url-2.** < www.pressebox.de/presse-meldungen/universitaetbayreuth/boxid/195011>, 09.05.2011.
- Url-3.** <<http://www.faqs.org/docs/qp/chap03.html>>, 14.11.2011
- Url-4.** <www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri&m=5>, 22.12.2010.
- Url-5.** <www.mta.gov.tr/v1.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Cankiri_Madenler.pdf>, 22.01.2011.
- Url-6.** <www.mta.gov.tr/v1.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Tokat_Madenler.pdf>, 22.01.2011.
- Uyttenhove, J., 2003.** "Capabilities and Limitations of High-Resolution Gamma Spectrometry in Environmental Research", *Radioactivity In The Environment*, **7**, 45-55.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R. K., Giannelis, E. P., 1994.** "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **6**, 1017-1022.

- Valkovic, V., 2000. "Radioactivity in the Environment : Between Science and Politics", Elsevier Science B.V, New York , 681 p.
- Varier, K.M., 2009. "Nuclear Radiation Detection, Measurements and Analysis", Alpha Science Intl.Ltd., Amsterdam.
- Vatansever, A., 2009. "Reşadiye Bentonitinden Organofilik Bentonit Sentezi", YL. Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.
- Verma, H.R., 2010. "Atomic and Nuclear Analytical Methods", Springer, Heidelberg.
- Vilks P., Baik, M-H., 2001. "Laboratory Migration Experiments with Radionuclides and Natural Colloids in a Granite Fracture", *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**, 197-210.
- Volzone, C., Garrido, L.B., 2008. "Use of Modified Hydroxy-Aluminum Bentonites for Chromium(III) Removal from Solutions", *Journal of Environmental Management*, **88**, 1640–1648.
- Wang , S.L. Wang, M.K., Tzou, Y. M., 2003. "Effect of Temperatures on Formation and Transformation of Hydrolytic Aluminum in Aqueous Solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **231**, 143–157.
- Wang, C.C., Juang, L.C., Lee, C.K., Hsu, T.C., Lee, J.F., Chao, H.P., 2004. "Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 27–35.
- Wang, T., Wang, J., Burken J.G., Ban, H., Ladwig, K., 2007. "The Leaching Characteristics of Selenium from Coal Fly Ashes", *J. Environ. Qual.* **36**, 1784–1792.
- Wang, T.H, Li, M.H., Teng S.P., 2009a. "Bridging the Gap Between Batch and Column Experiments: A Case Study of Cs Adsorption on Granite", *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 409–415.
- Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., Yu, X., 2009b. "Characterization of GMZ Bentonite and Its Application in the Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solutions" *Applied Clay Science*, **43**, 2, 164-171.
- Weber, W.J. Jr., 1985. "Adsorption Theory, Concepts and Models", Slejko, F.J., (Editör), "Adsorption Technology", Marcel Dekker, Inc., New York, 1-35.
- Weiss, N.A., 2002. "Elementary Statistics", Pearson Education, Inc., U.S.A.
- Wibulswas, R., White, D.A. (Fellow), Rautiu, R., 1999. Adsorption of Phenolic Compounds from Water by Surfactant-Modified Pillared Clays, *Trans Icheme*, Vol **77**, part b, pp. 88-92.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L., 2004. "Structure of Organoclays-An X-Ray Diffraction and Thermogravimetric Analysis Study", *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 116–120.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2010. "Preparation, Characterization of Surfactants Modified Clay Minerals and Nitrate Adsorption", *Applied Clay Science*, **48**, 92–96.
- Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W.P., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A., 2001a. "Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite", *Thermochimica Acta*, 367-368, 339-350.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A., Vaia, R., 2001b. "Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite", *Chem. Mater.*, **13**, 2979-2990.
- Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L., Wang, X.K., 2008. "Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to MX-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature", *Applied Clay Science*, **41**, 37–46.
- Xu, H., Guo, A., Xu, H., Wang, Y., 2009. "Preparation and Characterization of Al-pillared montmorillonites", *International Conference on Environmental Science and Information Application Technology*

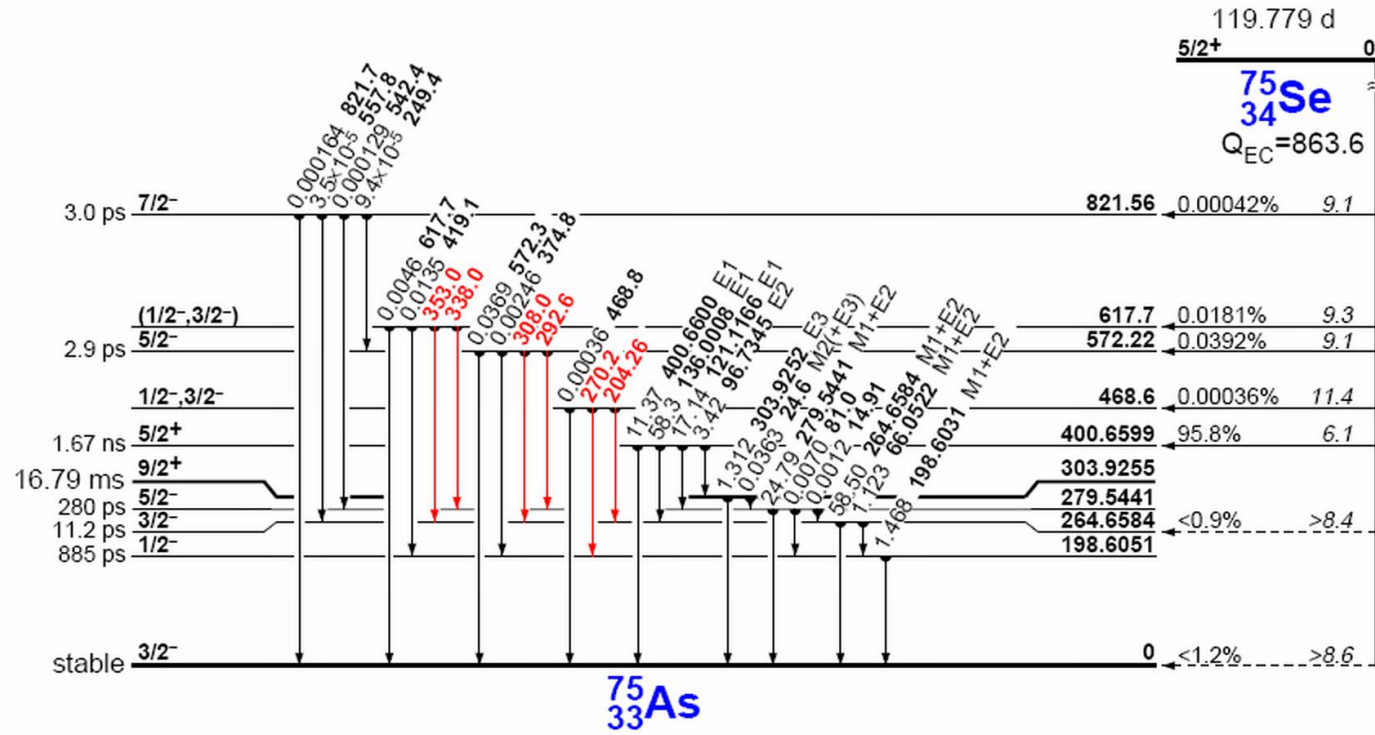
- Yan L., Shan X., Wen B., Zhang S., 2007. "Effect of Lead on The Sorption of Phenol onto Montmorillonites and Organo-Montmorillonites", *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**, 11–19.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis, T.T., 2005. "Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH) ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6804-6815.
- Yapar S., Özbudak V., Dias A., Lopes A., 2005. "Effect of Adsorbent Concentration to the Adsorption of Phenol on Hexadecyl Trimethyl Ammonium-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, **121**, 1-3, 135–139.
- Yapar S., Koçak B., Emreol M., 2008. "İnorgano ve İnorgano-Organo Killerin Mikroalga Yöntemi ile Üretilmesi ve Adsorbent Olarak Kullanımı", Tübitak Proje, Proje No: 106 M 337.
- Yapar S., 2009: "Physicochemical Study of Microwave-Synthesized Organoclays", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 75–81.
- Yariv, S., Cross H., 2002. "Organo-Clay Complexes and Interactions", CRC Press, New York, 688 p.
- Yenice Z, Tasdelen M.A., Oral A, Guler C, Yagci Y., 2009. "Poly(styrene-b-tetrahydrofuran)/Clay Nanocomposites by Mechanistic Transformation", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **47**, 8, 2190-2197.
- Yıldız, B., 2007. "Investigation of the Adsorption Kinetics of Some Radioisotopes on Clay Minerals in Turkey and Evaluation of Thermodynamic Parameters of Adsorption", *PhD Thesis*, Hacettepe University, Ankara.
- Yıldız, N., Gönülşen, R., Çalimli, A., 2006. "Tek ve Çift Katyonlu Organobentonitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", *Kibited*, **1**, 2, 93-105.
- Yılmaz N., Yapar S., 2004. "Adsorption Properties of Tetradecyl- and Hexadecyltrimethylammonium Bentonites" *Applied Clay Science*, **27**, 223– 228.
- Yılmaz, A.B., Toker, T., Sayın, S., Doğanay, Ş., 2007. "Spirulina Patensis (Cyanophyta)'in Gelişimine Selenyum'un Etkisi", *Ulusal Su Günleri*, Antalya, 16-18 Mayıs.
- Yong, R.N. and Mulligan, C.N., 2004. "Natural Attenuation of Contaminants in Soil", Lewis Publisher, CRC Press.
- You, Y., Vance, G.F., Zhao, H., 2001. "Selenium Adsorption on Mg–Al and Zn–Al Layered Double Hydroxides", *Applied Clay Science*, **20**, 13–25.
- Yunus, S.O., Ooyewumi K.J., Aмоса M.K., 2010. "Analytical Methods Using Instrumental Neutron Activation Analysis: Determining the Radionuclides, Concentrations and Differential Factors of Biological Samples", VDM Verlag, Heidelberg.
- Yurtlu, M., Aytaş, Ş., Donat, R., 2003. "Uranyum (VI) İyonlarının Çankırı Bentoniti Üzerine Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi", *VII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi*, 15-17 Ekim, Erciyes Üniversitesi , Kayseri.
- Yüzer, H., Sarıoğlan, Ş., Koral, M., Doğan, H., Çelik, M.S. & Karahan, S., 2007. "Reşadiye Bentonitinden Solvent Bazlı Bentonit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi", *XIII. Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Isparta, 195-202, 12-14 Eylül.
- Zeng Q. H., Yu A.B., Lu G.Q., Standish R.K., 2004. "Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Dynamic Properties of Dioctadecyldimethyl Ammoniums in Organoclays", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 28, 10025–10033.

- Zhang P. and Sparks D. L., 1990.** “Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption/Desorption at the Goethite/Water Interface”, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1848–1856.
- Zhang, L., Na Liu, Yang, L., Lin, Q., 2009.** “Sorption Behavior of Nano-TiO₂ for Removal of Selenium Ions From Aqueous Solution”, *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 2-3, 1197-1203.
- Zhang, N., Lin, L.S., Gang, D., 2008.** “Adsorptive Selenite Removal from Water Using Iron-Coated GAC Adsorbents”, *Water Research*, **42**, 3809–3816.
- Zhu J., He H., Zhu L., Wen, X., Deng F., 2005.** “Characterization of Organic Phases in the Interlayer of Montmorillonite Using FTIR and 13C NMR”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 239–244.
- Zhu L., Tian, S., Zhu, J. Shi, Y., 2007.** “Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**, 191–199.
- Zhu, L., Zhu, R., 2007.** “Simultaneous Sorption of Organic Compounds and Phosphate to Inorganic–Organic Bentonites from Water”, *Separation and Purification Technology*, **54**, 71–76.
- Zhu, M., Ding, K., Xu, S., Jiang, X., 2009.** “Adsorption of Phosphate on Hydroxyaluminum- and Hydroxyiron-Montmorillonite Complexes”, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 645–651.
- Zielke R. C., Pinnavaia, T. J., 1988.** “Modified Clays For The Adsorption of Environmental Toxicants: Binding Of Chlorophenols To Pillared, Delaminated, And Hydroxy-Interlayered Smectites”, *Clays And Clay Minerals*, **36**, 5, pp.403-408.

EKLER

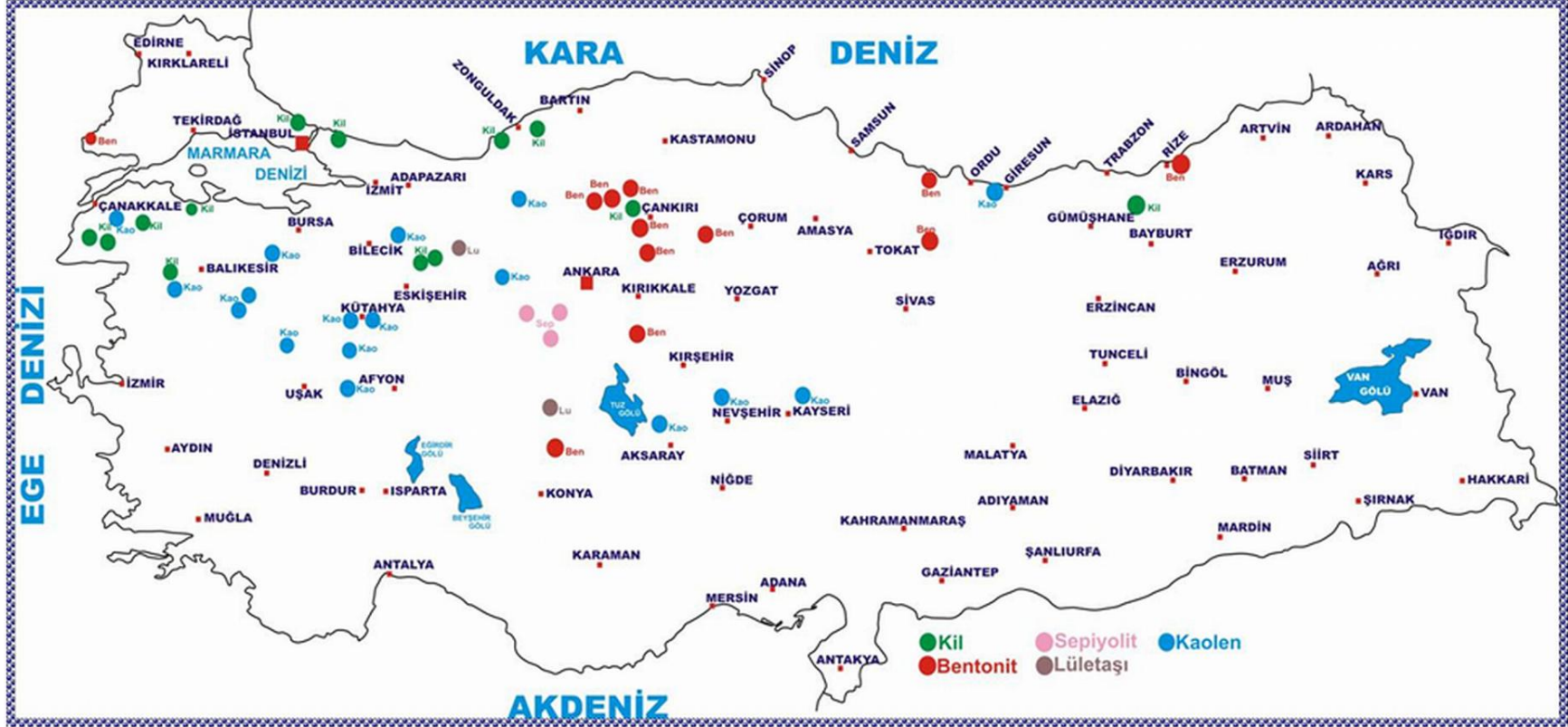
- EK A :** ⁷⁵Se bozunum şeması
- EK B :** Bentonit rezerv haritası
- EK C :** Işınlama ve adsorpsiyon deney koşulları
- EK D :** Gama spektrometrisinde elde edilen dosya türleri
- EK E :** Selenyum türlerinin pH'ya göre değişimi
- EK F :** Adsorpsiyon deney koşulları.
- EK G :** Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ⁷⁵Se spektrumları.

EK A : ^{75}Se bozunum şeması



Şekil A.1 : ^{75}Se radyoizotopunun radyoaktif bozunum şeması (Firestone, 1998).

EK B : Bentonit rezerv haritası



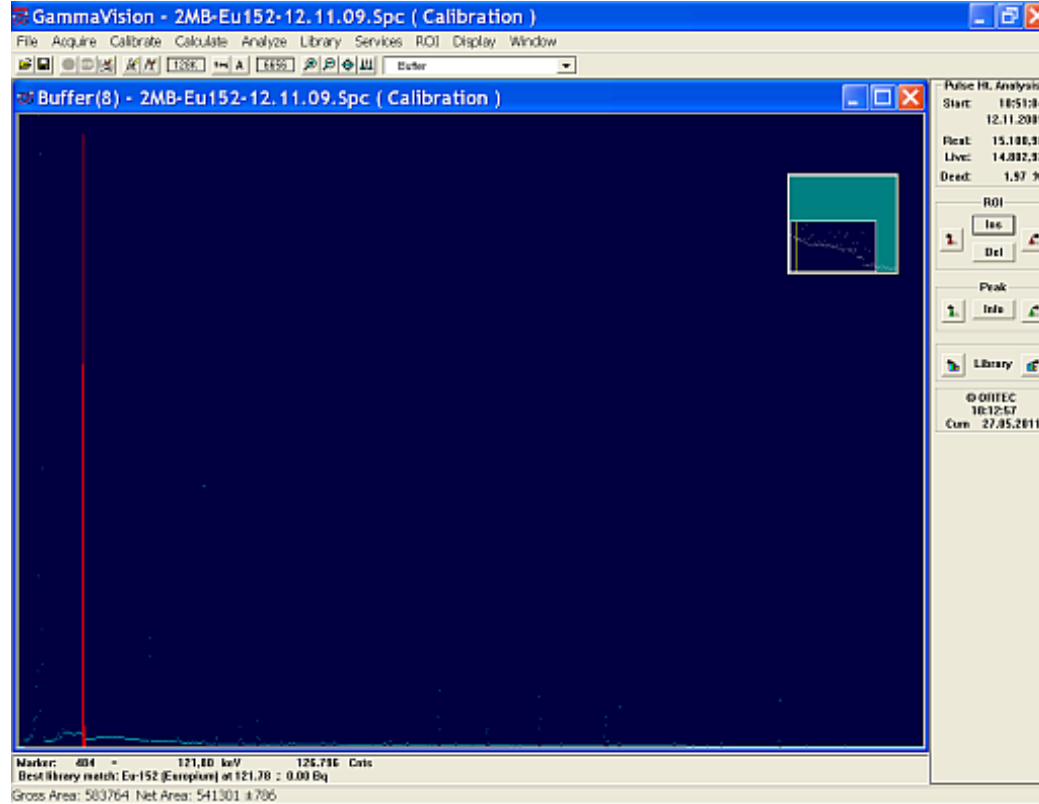
Şekil B.1 : Türkiye'deki görünür ve mümkün bentonit rezervleri, Url-4.

EK C : Işınlama ve adsorpsiyon deney koşulları

Çizelge C.1 : TS'de ve MIK'nda gerçekleştirilen ışınlamalar ve uygulanan deneyler.

Işınlama koşulları		Akı monitörü	Kullanılan kil türü	Uygulanan deney	Hazırlanan çözelti	
Yer	Süre (dak)				Konsantrasyon (mM)	Hacim (L)
TS	10	Ni	Ara-bentonit	Ön deneyler	65.1 (%15 radyoaktif)	0.10
					32.6	0.10
TS	10	Ni	Ara-bentonit	K/S oranı	1.2	0.25
				Süre	1.2	0.25
MIK	61	Au	Reşadiye bentoniti	K/S oranı	10.2	0.01
			Modifiye ürünler	Süre	1.2	0.25
MIK	60	Au	Seçilen 4 modifiye ürün	Adsorpsiyon	1.0	1.00
				K/S, Süre, pH	1.0	1.00
MIK	60	Au	Seçilen 4 modifiye ürün	Konsantrasyon	4.1	0.10
					2.1	0.10
					1.0	0.10
					0.5	0.10
					0.1	0.10

EK D : Gama spektrometrisinde elde edilen dosya türleri



Şekil D.1 : DSROL sisteminde ^{152}Eu radyoizotopu için .spc uzantılı spektrum dosyası çıktısı.

Çizelge D.1 : DSROL sisteminde ¹⁵²Eu radyoizotopu için .txt uzantılı rapor dosyası çıktısı.

```
ORTEC g v - i (1056) npp32 G53w3.05 27-MAY-2011 10:58:56 Page 1
ITU Spectrum name: 2MB-Eu152-12.11.09-E-cal dosyasi

Sample description
Calibration

Spectrum Filename: F:\Esra ölçümler\2MB-Eu152-12.11.09-E-cal dosyasi.

Acquisition information
Start time: 12-Nov-2009 10:51:04
Live time: 14803
Real time: 15101
Dead time: 1.97 %
Detector ID: 1

Detector system
DSROL MCB 129

Calibration
Filename: 2MB-EU~2.SPC
mb ON TOP

Energy Calibration
Created: 27-May-2011 10:55:38
Zero offset: 0.000 keV
Gain: 0.251 keV/channel
Quadratic: 0.000E+00 keV/channel^2

Efficiency Calibration
Created: 16-Jun-2009 12:32:39
Knee Energy: 120.00 keV
Above the Knee: Quadratic Uncertainty = 2.42 %
Log(Eff): -8.720170E+00 + ( 6.947064E-03*Log(E) ) +
( -5.394690E-02*Log(E)^2 )
Below the Knee: Quadratic Uncertainty = 0.00 %
Log(Eff): -4.733099E+01 + ( 1.695479E+01*Log(E) ) +
( -1.909388E+00*Log(E)^2 )

Library not found or NULL library selected.

Analysis parameters
Analysis engine: npp32 G53w3.05
Start channel: 50 ( 12.57keV )
Stop channel: 8000 ( 2011.04keV )
Peak rejection level: 100.000%
Peak search sensitivity: 3
Sample size: 1.0000E+00
Activity scaling factor: 1.0000E+00/( 1.0000E+00* 1.0000E+00) =
1.0000E+00
Detection limit method: Traditional ORTEC method
Random error: 1.0000000E+00
Systematic error: 1.0000000E+00
Fraction Limit: 0.000%
}

ORTEC g v - i (1056) npp32 G53w3.05 27-MAY-2011 10:58:56 Page 2
ITU Spectrum name: 2MB-Eu152-12.11.09-E-cal dosyasi

Background width: best method (based on spectrum).
Half lives decay limit: 12.000
```

Çizelge D.1 (devam) : DSROL sisteminde ¹⁵²Eu radyoizotopu için .txt uzantılı rapor dosyası çıktısı.

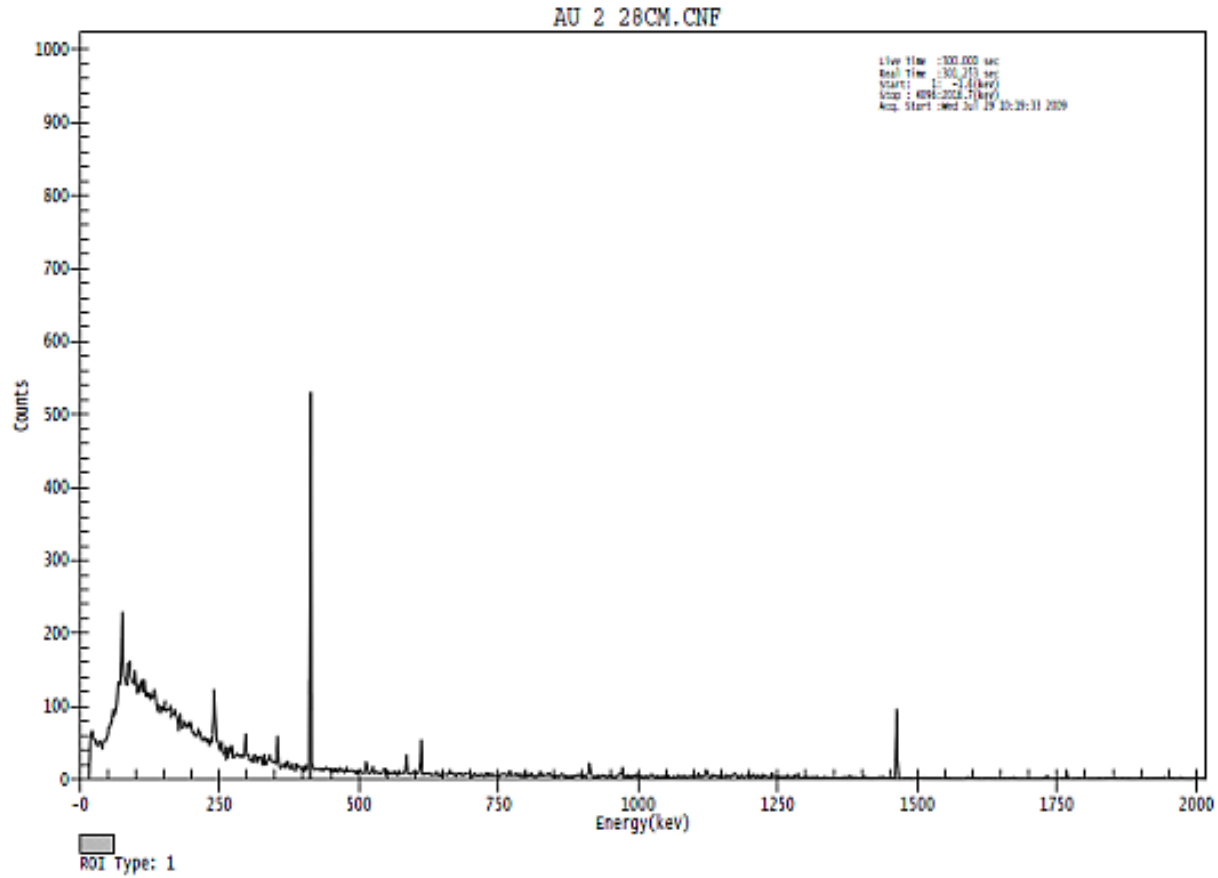
ACTIVITY range factor: 2.000
 Min. step backg. energy 0.000

Corrections	Status	Comments
Decay correct to date:	YES	01-Nov-2006 12:00:00
Decay during acquisition:	NO	
Decay during collection:	NO	
True coincidence correction:	NO	
Peaked background correction:	NO	
Absorption (Internal):	NO	
Geometry correction:	NO	
Random summing:	NO	

***** U N I D E N T I F I E D P E A K S U M M A R Y *****							
Peak Channel	Centroid Energy	Background Counts	Net Area Counts	Intensity Cts/Sec	Uncert 2 sigma	FWHM % Channel	Suspected Nuclide
91.65	92.00	17893.	2797.	0.189	16.54	4.180	-
103.96	103.09	9433.	151.	0.010	175.33	2.263	C
119.11	119.89	34416.	14305.	0.966	4.79	4.518	C
140.26	141.03	67997.	3604.	0.243	22.36	4.155	C
145.73	146.21	81565.	1790.	0.121	45.37	2.183	C
158.63	158.98	213872.	1037888.	70.114	0.25	4.770	C
170.26	170.93	52016.	7364.	0.497	10.07	4.524	C
180.54	180.08	127112.	191600.	12.943	0.80	3.688	C
193.22	193.64	15165.	1012.	0.068	40.24	2.472	C
288.90	288.85	17386.	1208.	0.082	37.18	3.666	C
297.64	297.91	16297.	3296.	0.223	13.12	3.630	C
336.80	336.96	34697.	4675.	0.316	14.48	5.441	C
347.15	346.84	30622.	1294.	0.087	45.87	3.682	C
483.74	483.92	43940.	530813.	35.859	0.31	4.081	C
504.53	505.16	12399.	284.	0.019	120.23	1.683	C
642.43	642.62	25344.	1148.	0.078	49.73	3.712	C
971.86	971.94	19355.	97572.	6.591	0.82	4.425	C
999.60	1000.01	13823.	981.	0.066	43.14	4.091	C
1051.64	1052.75	10250.	264.	0.018	125.85	1.677	C
1076.62	1075.99	13466.	1107.	0.075	37.78	4.953	C
1175.34	1175.00	12246.	4831.	0.326	8.65	4.718	C
1289.54	1290.20	9832.	850.	0.057	42.10	4.174	C
1308.42	1309.20	9566.	1096.	0.074	32.32	4.997	C
1367.59	1367.85	26706.	260220.	17.579	0.45	4.779	C
1461.09	1461.10	7234.	7728.	0.522	4.53	4.912	C
1633.65	1633.90	7202.	18692.	1.263	2.18	4.944	C
1652.62	1652.16	4721.	815.	0.055	29.23	4.300	C

ORTEC g v - i (1056) npp32 G53w3.05 27-MAY-2011 10:58:56 Page 3
 ITU Spectrum name: 2MB-Eu152-12.11.09-E-cal dosyas

Channel	Energy	Background	Net area	Cnts/sec	Uncert	FWHM	suspected
1706.38	1706.98	2739.	125.	0.008	124.89	1.968	C
1764.26	1764.14	7802.	24382.	1.647	1.82	4.968	C
1942.05	1942.04	5631.	2895.	0.196	9.95	4.577	C
1952.58	1952.26	2329.	91.	0.006	151.46	1.152	C
1984.02	1983.90	2349.	134.	0.009	103.75	1.826	C
2001.22	2001.01	5410.	1100.	0.074	24.55	4.544	C
2066.84	2066.87	5360.	381.	0.026	69.21	3.022	C
2143.26	2143.67	3700.	142.	0.010	136.98	2.001	C
2241.58	2241.92	6204.	2719.	0.184	10.74	4.806	C
2251.69	2250.92	4828.	499.	0.034	46.38	4.777	C
2330.19	2330.02	5737.	2898.	0.196	10.02	5.728	C



Şekil D.2 : NAA sisteminde ^{197}Au radyoizotopu için .cnf uzantılı spektrum dosyası çıktısı.

Çizelge D.2 : NAA sisteminde ¹⁹⁷Au radyoizotopu için .pdf uzantılı rapor dosyası çıktısı.

Peak Analysis Report 05.10.2009 15:55:16 Page 1

***** P E A K A N A L Y S I S R E P O R T *****

Detector Name: DET02
Sample Title: Sample title.
Peak Analysis Performed on: 05.10.2009 15:55:16
Peak Analysis From Channel: 800
Peak Analysis To Channel: 900

Peak No.	ROI start	ROI end	Peak centroid	Energy (keV)	FWHM (keV)	Net Peak Area	Net Area Uncert.	Continuum Counts
1	834-	847	840.99	412.38	1.74	1.96E+003	50.99	1.91E+002

M = First peak in a multiplet region
m = Other peak in a multiplet region
F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma

Ek E : Selenyum türlerinin pH'ya göre değişimi

Çizelge E.1 : 1 mM H₂SeO₃ çözeltisiyle farklı pH'lar için elde edilen veriler.

pH	[H ⁺]	α_0	α_1	α_2	[H ₂ SeO ₃]	[HSeO ₃ ⁻]	[SeO ₃ ⁻²]
1	1.00 · 10 ⁻¹	9.78 · 10 ⁻¹	2.24 · 10 ⁻²	4.27 · 10 ⁻⁸	9.78 · 10 ⁻⁴	2.24 · 10 ⁻⁵	4.27 · 10 ⁻¹¹
2	1.00 · 10 ⁻²	8.14 · 10 ⁻¹	1.86 · 10 ⁻¹	4.37 · 10 ⁻⁷	8.14 · 10 ⁻⁴	1.86 · 10 ⁻⁴	4.37 · 10 ⁻¹⁰
3	1.00 · 10 ⁻³	3.04 · 10 ⁻¹	6.96 · 10 ⁻¹	4.37 · 10 ⁻⁶	3.04 · 10 ⁻⁴	6.96 · 10 ⁻⁴	4.37 · 10 ⁻⁹
4	1.00 · 10 ⁻⁴	4.18 · 10 ⁻²	9.58 · 10 ⁻¹	4.36 · 10 ⁻⁵	4.18 · 10 ⁻⁵	9.58 · 10 ⁻⁴	4.36 · 10 ⁻⁸
5	1.00 · 10 ⁻⁵	4.34 · 10 ⁻³	9.95 · 10 ⁻¹	4.36 · 10 ⁻⁴	4.34 · 10 ⁻⁶	9.95 · 10 ⁻⁴	4.36 · 10 ⁻⁷
6	1.00 · 10 ⁻⁶	4.34 · 10 ⁻⁴	9.95 · 10 ⁻¹	4.35 · 10 ⁻³	4.34 · 10 ⁻⁷	9.95 · 10 ⁻⁴	4.35 · 10 ⁻⁶
7	1.00 · 10 ⁻⁷	4.18 · 10 ⁻⁵	9.58 · 10 ⁻¹	4.18 · 10 ⁻²	4.18 · 10 ⁻⁸	9.58 · 10 ⁻⁴	4.18 · 10 ⁻⁵
8	1.00 · 10 ⁻⁸	3.04 · 10 ⁻⁶	6.96 · 10 ⁻¹	3.04 · 10 ⁻¹	3.04 · 10 ⁻⁹	6.96 · 10 ⁻⁴	3.04 · 10 ⁻⁴
9	1.00 · 10 ⁻⁹	8.14 · 10 ⁻⁸	1.86 · 10 ⁻¹	8.14 · 10 ⁻¹	8.14 · 10 ⁻¹¹	1.86 · 10 ⁻⁴	8.14 · 10 ⁻⁴
10	1.00 · 10 ⁻¹⁰	9.78 · 10 ⁻¹⁰	2.24 · 10 ⁻²	9.78 · 10 ⁻¹	9.78 · 10 ⁻¹³	2.24 · 10 ⁻⁵	9.78 · 10 ⁻⁴
11	1.00 · 10 ⁻¹¹	9.98 · 10 ⁻¹²	2.29 · 10 ⁻³	9.98 · 10 ⁻¹	9.98 · 10 ⁻¹⁵	2.29 · 10 ⁻⁶	9.98 · 10 ⁻⁴
12	1.00 · 10 ⁻¹²	1.00 · 10 ⁻¹³	2.29 · 10 ⁻⁴	1.00	1.00 · 10 ⁻¹⁶	2.29 · 10 ⁻⁷	1.00 · 10 ⁻³

EK F : Adsorpsiyon deney koşulları

Çizelge F.1 : Ç-ab ile katı/sıvı oranı ve konsantrasyon deneyleri koşulları.

Örnek	Katı/sıvı oranı (g/L)	Bentonit miktarı (g)	C _i (mM)	C _i / Kil miktarı (mM /g kil)
%100 KDK ile				
2	100	1.000	0.0326	0.0326
3	50	0.500	0.0163	0.0326
4	25	0.250	0.0081	0.0326
6	10	0.100	0.0033	0.0326
5	8.2	0.082	0.0055	0.0679
%200 KDK ile				
8*	100	1.000	0.0651	0.0651
9	50	0.500	0.0326	0.0651
10	25	0.249	0.0163	0.0651
11	16.7	0.166	0.0111	0.0665
12*	10	0.099	0.0065	0.0651

* % 15 radyoaktif olan stok çözeltilerden hazırlanmışlardır.

Çizelge F.2 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM türünün ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün ismi	Kullanılan modifiye ürün		Katı/sıvı oranı (g/L)	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti Miktarı (mL)
	sembölü	özellikleri			
Organo-bentonit 1	O-1-1	%200 KDK	10	0.1000	10.0086
	O-1-2	HDTMA-Br	10	0.1001	9.9969
Organo-bentonit 2	O-2-1	%200 KDK	10	0.1003	10.0053
	O-2-2	HDPy-Cl	10	0.1003	10.0264

Çizelge F.3 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan kıvam süresinin ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün ismi	Kullanılan modifiye ürün		Kıvamlandırma koşulları	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
	sembölü	özellikleri			
Organo-bentonit 3	O-3-1	%200 KDK	40°C; etüv; 20 saat	0.1097	9.9528
	O-3-2	HDPy-Cl	40°C; etüv; 20 saat	0.0999	9.9593
Organo-bentonit 4	O-4-1	%200 KDK	Yok	0.0997	9.9732
	O-4-2	HDPy-Cl	Yok	0.1000	9.9750
Organo-bentonit 5	O-5-1	%200 KDK	Mikrodalga; 5 dakika	0.1000	9.9573
	O-5-2	HDPy-Cl	Mikrodalga; 5 dakika	0.0999	9.9052

Çizelge F.4 : Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün ismi	sembolü	özellikleri	Katı/sıvı oranı (g/L)	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
Organo-bentonit 9	O-9	%150 KDK HDPy-Cl	10	0.1003	9.9367
Organo-bentonit 6	O-6-1	%140 KDK	10	0.0997	9.9882
	O-6-2	HDPy-Cl	10	0.1001	9.9788
Organo-bentonit 10	O-10	%50 KDK HDPy-Cl	10	0.1000	9.9118

Çizelge F.5 : İnorgano-bentonitler ile deney koşulları.

Kullanılan modifiye ürün ismi	sembolü	özellikleri		Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
		organik bileşik	inorganik bileşik		
İnorgano-bentonit 2	I-2	-	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.1000	10.0271
İnorgano-bentonit 3	I-3	-	$[OH^-]/[Al+3] = 2.62$ $[Al+3]/kil = 10$ mmol/g	0.1002	9.9346

Çizelge F.6 : Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan YAM miktarının ⁷⁵Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün ismi	sembolü	özellikleri		Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (ml)
		organik bileşik	inorganik bileşik		
Organo-inorgano- bentonit 2	OI-2-1	%200 KDK	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.1	9.9574
	OI-2-2	HDPy-Cl	mmol/g	0.1001	10.0663
Organo- inorgano- bentonit 3	OI-3-1	%150 KDK	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.1003	9.8882
	OI-3-2	HDPy-Cl	mmol/g	0.0998	9.9415
Organo- inorgano- bentonit 5	OI-5	%100 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.0998	10.0167
Organo- inorgano- bentonit 4	OI-4	%50 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.1	10.0271
İnorgano-bentonit 2	I-2	0	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.0999	9.9769

Çizelge F.7 : Organo-inorgano-bentonit üretiminde kullanılan $[Al^{+3}]$ /kil oranının ^{75}Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

ismi	Kullanılan modifiye ürün sembölü	özellikleri		Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (ml)
		organik bileşik	inorganik bileşik		
Organo-inorgano-bentonit 12	OI-12	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 5$ mmol/g	0.0997	10.0389
Organo-inorgano-bentonit 9	OI-9	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.0999	9.9731
Organo-inorgano-bentonit 7	OI-7	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2$ $[Al^{+3}]/kil = 20$ mmol/g	0.0999	9.9888

Çizelge F.8 : Organo-inorgano-bentonit Organo-bentonit üretiminde kullanılan $[OH^-]/[Al^{+3}]$ molar oranının ^{75}Se adsorpsiyonuna etkisi deneyleri koşulları.

ismi	Kullanılan modifiye ürün sembölü	özellikleri		Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
		organik bileşik	inorganik bileşik		
Organo-inorgano-bentonit 8	OI-8	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2.62$ $[Al^{+3}]/kil = 5$ mmol/g	0.0997	9.9628
Organo-inorgano-bentonit 11	OI-11	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2.62$ $[Al^{+3}]/kil = 10$ mmol/g	0.0999	9.9826
Organo-inorgano-bentonit 14	OI-14	%150 KDK HDPy-Cl	$[OH^-]/[Al^{+3}] = 2.62$ $[Al^{+3}]/kil = 20$ mmol/g	0.1001	9.9977

Çizelge F.9 : Modifiye bentonitler ile katı/sıvı oranı deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün	Kullanılan modifiye ürün özellikleri	Örnek	Katı/sıvı oranı (g/L)	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
Organo-bentonit 9 (O-9)	%150 KDK HDPy-Cl	O-9-KS-1	1	0.0098	9.9784
		O-9-KS-2	5	0.0504	10.0267
		O-9-KS-3	10	0.0997	10.0179
		O-9-KS-4	20	0.1998	10.0125
		O-9-KS-5	40	0.4000	9.9245
Organo-inorgano-bentonit 9 (OI-9)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺] =2	OI-9-KS-1	1	0.0098	9.9703
		OI-9-KS-2	5	0.0498	9.9818
		OI-9-KS-3	10	0.1000	9.9883
		OI-9-KS-4	20	0.1998	10.2423
		OI-9-KS-5	40	0.3997	9.9679
Organo-inorgano-bentonit 11 (OI-11)	%150 KDK HdPy-Cl [Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺] =2.62	OI-11-KS-1	1	0.0055	9.7803
		OI-11-KS-2	5	0.0502	9.9453
		OI-11-KS-3	10	0.1001	9.9498
		OI-11-KS-4	20	0.1997	10.012
		OI-11-KS-5	40	0.3999	9.9691
İnorgano-bentonit 3 (I-3)	[Al ³⁺]/kil=10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺] =2.62	I-3-KS-1	1	0.0101	10.0231
		I-3-KS-2	5	0.0505	10.0177
		I-3-KS-3	10	0.1004	10.0134
		I-3-KS-4	20	0.2001	9.8466
		I-3-KS-5	40	0.3996	9.993

Çizelge F.10 : Modifiye bentonitler ile süre deneyleri koşulları.

Kullanılan Modifiye Ürün	Kullanılan Modifiye Ürün Özellikleri	Örnek	Süre (saat)	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
Organo-bentonit 9 (O-9)	%150 KDK HDPy-Cl	O-9-S-1	0.5	0.0999	9.6129
		O-9-S-2	1	0.1003	9.9679
		O-9-S-3	3	0.1	9.9366
		O-9-S-4	15	0.0997	9.9317
		O-9-S-5	24	0.1001	9.9852
Organo-inorgano-bentonit 9 (OI-9)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]=2	OI-9-S-1	0.5	0.1	9.7033
		OI-9-S-2	1	0.1001	9.9431
		OI-9-S-3	3	0.1001	9.9741
		OI-9-S-4	15	0.1003	9.979
		OI-9-S-5	24	0.0996	9.9909
Organo-inorgano-bentonit 11 (OI-11)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ³⁺] ⁺ /kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]= 2.62	OI-11-S-1	0.5	0.0996	9.9913
		OI-11-S-2	1	0.1004	9.9922
		OI-11-S-3	3	0.0998	9.8393
		OI-11-S-4	15	0.0998	9.9575
		OI-11-S-5	24	0.0996	9.9877
İnorgano-bentonit 3 (I-3)	[Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]= =2.62	I-3-S-1	0.5	0.1005	10.0321
		I-3-S-2	1	0.0996	9.9381
		I-3-S-3	3	0.0999	9.9153
		I-3-S-4	15	0.1	9.9349
		I-3-S-5	24	0.0998	9.9664
Bentonit (sR-sb)	-	sR-sb-S-1	0.5	0.0998	9.938
		sR-sb-S-2	1	0.1	9.9431
		sR-sb-S-3	3	0.1001	9.9149
		sR-sb-S-4	15	0.0997	9.9502
		sR-sb-S-5	24	0.1004	9.9736

Çizelge F.11 : Modifiye bentonitler ile pH deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün	Kullanılan modifiye ürün özellikleri	Örnek	Eklenecek çözelti miktarları	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
Organo-bentonit 9 (O-9)	%150 KDK HDPy-Cl	O-9-1. pH	50 µL 1 M HCl	0.1001	10.0429
		O-9-2. pH	25 µL 0.4 M NaOH	0.1000	9.8555
		O-9-3. pH	50 µL 0.4 M NaOH	0.1002	9.6975
		O-9-4. pH	75 µL 0.4 M NaOH	0.1004	9.7789
		O-9-5. pH	100 µL 0.4 M NaOH	0.0996	9.8952
Organo-inorgano-bentonit 9 (OI-9)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]=2	OI-9-1. pH	50 µL 1 M HCl	0.1003	9.9369
		OI-9-2. pH	25 µL 0.4 M NaOH	0.0995	9.8191
		OI-9-3. pH	50 µL 0.4 M NaOH	0.1004	9.9065
		OI-9-4. pH	75 µL 0.4 M NaOH	0.1003	10.0733
		OI-9-5. pH	100 µL 0.4 M NaOH	0.0996	9.8953
Organo-inorgano-bentonit 13 (OI-13)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]=2.62	OI-13-1. pH	50 µL 1 M HCl	0.0995	10.0245
		OI-13-2. pH	25 µL 0.4 M NaOH	0.1003	10.0113
		OI-13-3. pH	50 µL 0.4 M NaOH	0.0999	10.0087
		OI-13-4. pH	75 µL 0.4 M NaOH	0.1001	10.0381
		OI-13-5. pH	100 µL 0.4 M NaOH	0.0998	10.0669
İnorgano-bentonit 3 (I-3)	[Al ³⁺]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ³⁺]=2.62	I-3-1. pH	50 µL 1 M HCl	0.1001	10.0557
		I-3-2. pH	25 µL 0.4 M NaOH	0.1002	9.9533
		I-3-3. pH	50 µL 0.4 M NaOH	0.1004	9.8692
		I-3-4. pH	75 µL 0.4 M NaOH	0.0995	9.8653
		I-3-5. pH	100 µL 0.4 M NaOH	0.0999	10.0458
Bentonit (sR-sb)	-	sR-sb-1. pH	100 µL 1 M HCl	0.0997	10.0882
		sR-sb-2. pH	75 µL 1 M HCl	0.0998	10.0492
		sR-sb-3. pH	50 µL 1 M HCl	0.0997	10.028
		sR-sb-4. pH	25 µL 1 M HCl	0.0995	9.6361
		sR-sb-5. pH	25 µL 0.4 M NaOH	0.1000	9.8487

Çizelge F.12 : Modifiye bentonitler ile konsantrasyon deneyleri koşulları.

Kullanılan modifiye ürün	Kullanılan modifiye ürün özellikleri	Örnek	C _i (mM)	Modifiye bentonit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)
Organo-bentonit 9 (O-9)	%150 KDK HDPy-Cl	O-9-K-4 mM	4.1	0.0998	9.9906
		O-9-K-2 mM	2.1	0.1004	9.9714
		O-9-K-1 mM	1.0	0.0997	9.9338
		O-9-K-0.5 mM	0.5	0.0998	9.947
		O-9-K-0.1 mM	0.1	0.0998	10.0011
Organo-inorgano-bentonit 9 (OI-9)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ⁺³]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ⁺³] =2	OI-9-K-4 mM	4.1	0.1	10.129
		OI-9-K-2 mM	2.1	0.1001	9.8087
		OI-9-K-1 mM	1.0	0.1003	9.9674
		OI-9-K-0.5 mM	0.5	0.1001	10.0195
		OI-9-K-0.1 mM	0.1	0.1002	9.9656
Organo-inorgano-bentonit 13 (OI-13)	%150 KDK HDPy-Cl [Al ⁺³]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ⁺³] =2.62	OI-13-K-4 mM	4.1	0.0995	9.8629
		OI-13-K-2 mM	2.1	0.1	9.9756
		OI-13-K-1 mM	1.0	0.0997	9.9626
		OI-13-K-0.5 mM	0.5	0.0998	9.9258
		OI-13-K-0.1 mM	0.1	0.0997	10.0152
İnorgano-bentonit 3 (I-3)	[Al ⁺³]/kil =10 mmol/g [OH ⁻]/[Al ⁺³] =2.62	I-3-K-4 mM	4.1	0.1004	9.7712
		I-3-K-2 mM	2.1	0.1002	9.9853
		I-3-K-1 mM	1.0	0.1001	9.9441
		I-3-K-0.5 mM	0.5	0.1	9.8816
		I-3-K-0.1 mM	0.1	0.1002	9.9638
Bentonit (sR-sb)	-	sR-sb-K-4 mM	4.1	0.1002	9.9365
		sR-sb-K-2 mM	2.1	0.0998	9.7555
		sR-sb-K-1 mM	1.0	0.0998	9.9765
		sR-sb-K-0.5 mM	0.5	0.1002	9.9424
		sR-sb-K-0.1 mM	0.1	0.1002	9.978

EK G : Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ⁷⁵Se spektrumları



Şekil G.1 : DSROL sisteminde 4mM konsantrasyon için OI-13 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon öncesi ve sonrası ⁷⁵Se radyoizotopu spektrumlarının karşılaştırıldığı .spc uzantılı spektrum dosyası görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ

- Ad Soyad** : Esra Oruçoğlu
- Doğum Yeri ve Tarihi** : Kars, 1976
- Adres** : İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Maslak- İstanbul
- Lisans Üniversite** : ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü
- Yüksek Lisans Üniversite** : ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- **Orucoglu, E.**, Hacıyakupoglu, S., 2011. "Organic Modification of Reşadiye Bentonite and Investigation of Selenium Adsorption", 22. *World Mining Congress & Expo 2011*, Volume II, 615-622, 11-16 September, İstanbul.
- **Orucoglu, E.**, Hacıyakupoglu, S., 2011. "Investigation of ⁷⁵Se Adsorption by Gamma-ray Spectroscopy", Particulate System Analysis 2011 Conference and Exhibition, PSA 2011, Conference USB Paper 72, 1-5, 5-7 September, Edinburg, UK.
- Tezsezer, Ş., Hacıyakupoglu S., **Orucoglu, E.**, 2011. "The Activity Concentrations of ⁴⁰K Radioisotope at Sarımsaklı Beach of Aegean Sea (Turkey)", *Gazi University Journal of Science*, 24/3, 495-500, July.
- **Oruçoğlu, E.**, Hacıyakupoğlu, S., 2010. "Organo-bentonitler ve Karakterizasyonlarında Kullanılan Yöntemler", *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1(4), 301-317, (<http://www.kilgrubu.com/yayinlara%20erişim%20alt%20dosyalar/1sayı4/Orucoglu/Orucoglu.pdf>).
- S. Hacıyakupoğlu, N. Altınsoy, N. Karatepe, N. Baydoğan, B. Tuğrul, M. Demir. E. Çetinkaya, **E. Oruçoğlu**, 2009. "Investigation on Torrent Control by Using Clay and Activated Carbon for I-131", *LANDCON 0905 Conference*, Tara Mountain/Serbia, 26-30 May, Sempozyum Cd No:3-36.
- S. Hacıyakupoğlu, **Oruçoğlu E.** (Araştırmacı), "Radyoaktif Selenyumun Bentonit Tipi Killerde Adsorpsiyonunun İncelenmesi", *İ.T.Ü. Lisansüstü Tezlerini Destekleme Projesi*, 12000 TL, 33041, 06/2009, - (devam ediyor).