



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SEZYUM VE STRONSIYUM İYONLARININ TOPRAK
BİLEŞENLERİ ÜZERİNDE ADSORPSİYONUNUN
KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİ**

**Gönül KEÇELİ
Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Binay BİLGİN**

Ocak, 2004

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak yürütülmüştür.

Öncelikle, tezimin her aşamasında değerli bilgi, destek ve yardımlarıyla bana yol gösteren, tezimin yazımı esnasında benimle birlikte çalışan, çok değerli hocam, Sayın Prof.Dr. Binay Binay Bilgin'e,

Doktora çalışmam sırasında ve akademik hayatımın her aşamasında, her türlü bilgi, destek ve yardımlarıyla beni motive eden, tez izleme komitesi üyesi değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Gülten Atuna'a,

Tezimin gelişmesinde büyük desteği olan, tez izleme komitesi üyesi hocam, Sayın Prof. Dr. Melda Tunçay'a,

Çalışmalarımın bir bölümünü yürütmemde yardımcı olan TAEK, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdür Yardımcısı Sayın Dr. Şevket Can'a ve Sağlık Fiziği Bölüm Başkanı Dr. Nilgün Çelebi'ye, Katı Atık İşleme Laboratuvarlarının kapılarını açarak, her türlü yardımı, huzurlu ortamı ve hoş görülerini esirgemeyen değerli Uzman Mehmet Altunkaya'ya, Dr. Alper Kahraman'a ve bu bölümde çalışanlara,

Çalışmamda kullanmış olduğum toprak örneklerini temin eden ve bu örneklerle ilgili bilgi edinmemi sağlayan İ.Ü. Orman Fakültesi Toprak Bilimleri Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. M. Doğan Kantarcı'ya, İ.Ü.Müh. Fak. Jeoloji Bölümü'nde Arş. Gör. Dr. Davut Laçin'e,

Toprak örneklerinin X-RF çekimlerini yapan Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş. Proses Kontrol Şefi Sayın Ayşegül Vardal'a, X-RD ve Yüzey Alanı ölçümlerinin yapılmasında yardımcı olan İ.T.Ü. Kimya ve Metalurji Fakültesi Dekan Yardımcısı Prof.Dr. Nuran Devenci'ye, Kimya Mühendisi Nurten Dinçer'e ve Arş. Gör. Dr. Murat Baydoğan'a,

Dostluğu ve yardımları ile her zaman yanımda olan, güvenilir, başarılı, azimli, çalışkan meslektaşım ve çok değerli can dostum Arş. Gör. Dr. Ayşe Engin Kurtoğlu'na,

Yine her türlü yardım ve destekleriyle yanımda olan özellikle çok değerli arkadaşım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayben Kilislioğlu başta olmak üzere Sayın Arş.Gör.Dr. Nihat Ayar, Sayın Yrd.Doç.Dr. Tuba Şişmanoğlu, Sayın Yrd.Doç.Dr. Gül Hisarlı, Sayın Yrd.Doç.Dr. Süheyla Pura, Sayın Yrd.Doç.Dr. Betül Arıkan ve kürsüdeki değerli hocalarıma,

Hakkını ödeyemeyeceğim, her türlü destekleriyle her zaman yanımda olan, canım aileme ve özellikle yeğenim sevgili Işıl İrem'e,

T-62/230720020 numaralı doktora tez projesi olarak İ.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenenbu çalışmaya katkılarından dolayı Araştırma Fonu Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLOLİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	x1
1. GİRİŞ	1
2. Genel Kısımlar.....	2
2.1. Adsorpsiyon	2
2.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	3
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	3
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	4
2.2.3. İyonik Adsorpsiyon.....	5
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	5
2.4. Adsorpsiyon Tipleri.....	6
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	12
2.6.1. McKay Eşitliği Kullanılarak Hız Sabitlerinin Hesaplanması.....	13
2.7. Termodinamik Fonksiyonlar.....	15

2.8. Dağılım Katsayısı.....	16
2.9. Adsorplayıcı Maddeler.....	17
2.9.1. Toprak.....	17
2.9.2. Balçık Toprağı.....	18
2.9.3. Humuslu Toprak.....	18
2.9.4. Kaya.....	19
2.9.5. Kil.....	19
2.9.5.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	20
2.9.5.2. Halloisit.....	21
2.10. İzleme Tekniği.....	22
2.11. Gamma Spektrometresi.....	23
2.12. Geiger-Müller Sayıcısı.....	24
2.13. Hata Hesabı.....	24
2.14. Sezyum ve Stronsiyum Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.2. Kullanılan Radyoizotoplar.....	29
3.3. Kullanılan Adsorbanlar.....	30
3.4. Kullanılan Aletler.....	30
3.5. Adsorbanların Hazırlanışı ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	30
3.6. Deneyin Yapılışı.....	36
4. BULGULAR.....	37
4.1. Adsorpsiyonun Dengeye Erişme Süresinin Tayini.....	37
4.2. Katı/Sıvı Oranı Tayini.....	39
4.3. Başlangıç Konsantrasyonu İle x/m, %Ads. Ve K_D Değerlerinin Değişmesi.....	41

4.4. Adsorpsiyon Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanması.....	47
4.5. Sezyum ve Stronsiyum Çözeltisinin Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	58
4.6. Sezyum ve Stronsiyum Çözeltisinin Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi.....	60
4.7. Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması.....	113
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	116
KAYNAKLAR.....	122
ÖZGEÇMİŞ.....	125

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Adsorpsiyon ile absorpsiyon arasındaki ilişki.....	2
Şekil 2.2	: Bir Çözeltiden adsorpsiyon için karakteristik izoterm şekli.....	6
Şekil 2.3	: Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	8
Şekil 2.4	: McKay eşitliğinden k_1 ve k_2 hız sabitlerinin bulunması.....	15
Şekil 3.1	: Sezyum ve Stronsiyumun bozunma şeması.....	29
Şekil 3.2	: Balçık Toprağının X ışınları difraksiyonu (XRD) Spektrumu.....	32
Şekil 3.3	: Humuslu Toprağın X ışınları difraksiyonu (XRD) Spektrumu.....	33
Şekil 3.4	: Kayanın X ışınları difraksiyonu (XRD) Spektrumu.....	34
Şekil 3.5	: Halloysitin x ışınları difraksiyonu (XRD) Spektrumu.....	35
Şekil 4.1	: Sezyumun adsorpsiyonunun farklı katı örnekleri üzerinde dengeye erişme süresinin tayini.....	37
Şekil 4.2	: Stronsiyumun adsorpsiyonunun farklı katı örnekleri üzerinde dengeye erişme süresinin tayini.....	38
Şekil 4.3	: Sezyumun adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısı K_D 'nin değişimi.....	39
Şekil 4.4	: Stronsiyumun adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısı K_D 'nin değişimi.....	40
Şekil 4.5	: Derişik başlangıç konsantrasyonu için katıdaki sezyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi.....	43
Şekil 4.6	: Seyreltik başlangıç konsantrasyonu için katıdaki sezyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi.....	44
Şekil 4.7	: Derişik başlangıç konsantrasyonu için katıdaki stronsiyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi.....	45
Şekil 4.8	: Seyreltik başlangıç konsantrasyonu için katıdaki stronsiyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi.....	46
Şekil 4.9	: Dört katı örneği için adsorplanan sezyum miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	47
Şekil 4.10	: Dört katı örneği için adsorplanan stronsiyum miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	48
Şekil 4.11	: Sezyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 4.12	: Stronsiyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	51
Şekil 4.13	: Sezyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.14	: Stronsiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.15	: Sezyum için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.16	: Stronsiyum için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.17	: Sezyumun dört katı üzerindeki adsorpsiyonuna pH'in etkisi.....	58
Şekil 4.18	: Stronsiyumun dört katı üzerindeki adsorpsiyonuna pH'in etkisi.....	59
Şekil 4.19	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	61
Şekil 4.20	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	62
Şekil 4.21	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	63
Şekil 4.22	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	64

Şekil 4.23	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	65
Şekil 4.24	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	66
Şekil 4.25	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kayas üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	67
Şekil 4.26	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	68
Şekil 4.27	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	69
Şekil 4.28	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	70
Şekil 4.29	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	71
Şekil 4.30	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	72
Şekil 4.31	: Seyrelik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	73
Şekil 4.32	: Seyrelik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	74
Şekil 4.33	: Seyrelik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	75
Şekil 4.34	: Seyrelik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	76
Şekil 4.35	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	79
Şekil 4.36	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	80
Şekil 4.37	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	81
Şekil 4.38	: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	82
Şekil 4.39	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	83
Şekil 4.40	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	84
Şekil 4.41	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	85
Şekil 4.42	: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	86
Şekil 4.43	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	87
Şekil 4.44	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	88
Şekil 4.45	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	89
Şekil 4.46	: Seyrelik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	90

Şekil 4.47	: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	91
Şekil 4.48	: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	92
Şekil 4.49	: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	93
Şekil 4.50	: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	94
Şekil 4.51	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	97
Şekil 4.52	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	98
Şekil 4.53	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	99
Şekil 4.54	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	100
Şekil 4.55	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	101
Şekil 4.56	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	102
Şekil 4.57	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	103
Şekil 4.58	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması.....	104
Şekil 4.59	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	105
Şekil 4.60	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	106
Şekil 4.61	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	107
Şekil 4.62	: Farklı sıcaklıkta, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	108
Şekil 4.63	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	109
Şekil 4.64	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	110
Şekil 4.65	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	111
Şekil 4.66	: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması.....	112
Şekil 4.67	: Dört farklı katı tarafından sezyumun adsorpsiyonunda, dağılım katsayısı ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	114
Şekil 4.68	: Dört farklı katı tarafından stronsiyumun adsorpsiyonunda, dağılım Katsayısı ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	115

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Adsorbanların XRF yöntemi ile yapılan kimyasal analiz sonuçları.....	31
Tablo 4.1a	: Sezyumun farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarları x/m , % Ads. ve K_D değerleri.....	42
Tablo 4.1b	: Stronsiyumun farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarları x/m , % Ads. ve K_D değerleri.....	42
Tablo 4.2	: Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	49
Tablo 4.3	: Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	52
Tablo 4.4	: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	55
Tablo 4.5a	: Sezyum için Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak.cinsinden).....	60
Tablo 4.5b	: Stronsiyum için Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	60
Tablo 4.6a	: Sezyum için McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	77
Tablo 4.6b	: Stronsiyum için McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	78
Tablo 4.7a	: Sezyum için sıcaklığa bağlı olarak Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri(dak. cinsinden).....	95
Tablo 4.7b	: Stronsiyum için sıcaklığa bağlı olarak Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	95
Tablo 4.8a	: Sezyum için sıcaklığa göre McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	96
Tablo 4.8b	: Stronsiyum için sıcaklığa göre McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden).....	96
Tablo 4.9a	: Sezyum için termodinamik sabitler.....	113
Tablo 4.9b	: Stronsiyum için termodinamik sabitler.....	113

SEMBOL LİSTESİ

q, x	: Herhangi bir zamanda adsorplanan madde miktarı	(mol/g)
q_e, x_e	: Denge de adsorplanan madde miktarı	(mol/g)
x_m	: Adsorbanın kapasitesi	(mol/g)
C₀	: Adsorplanan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu	(mol/L)
C	: Adsorplanan çözeltinin denge konsantrasyonu	(mol/L)
K_D	: Adsorpsiyon denge sabiti	(mL/g)
k, n	: Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	
k	: Lagergren eşitliği hız sabiti	(dak. ⁻¹)
k₁	: McKay eşitliği 1. derece hız sabiti	(dak. ⁻¹)
k₂	: McKay eşitliği 1. derece hız sabiti	(dak. ⁻¹)
V	: Çözelti hacmi	(L)
m	: Adsorban miktarı	(g)
t	: Zaman	(dak.)
T	: Sıcaklık	(K)
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi	(kJ/mol)
ΔH⁰	: Standart entalpi değişimi	(kJ/mol)
ΔS⁰	: Standart entropi değişimi	(kJ/mol K)
ΔG⁰	: Gibbs serbest enerjisi	(kJ/mol)
ε	: Polanyi potansiyeli	
r	: Tanecik boyutu	(μm)

ÖZET

SEZYUM VE STRONSIYUM İYONLARININ TOPRAK BİLEŞENLERİ ÜZERİNDE ADSORPSİYONUNUN KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİ

Sezyum ve stronsiyum iyonlarının balçık toprağı, humuslu toprak, kaya ve halloysit tipi kil örnekleri tarafından adsorpsiyonu Cs-137 ve Sr-90 izotopları kullanılarak izleme tekniğı ile incelendi. Adsorpsiyon reaksiyonuna adsorban miktarının, başlangıç konsantrasyonunun ve pH'ın etkisi incelendi. Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin 10^{-6} M ile 10^{-1} M konsantrasyon aralığında % adsorpsiyon, adsorplanan madde miktarı ve dağılım katsayısı K_D değerleri dört toprak bileşenleri için hesaplandı. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich, Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uygulandı. D-R adsorpsiyon izoterminde ortalama adsorpsiyon enerjisi 9-10 kJ/mol olarak hesaplandı ve adsorpsiyonun mekanizması yorumlandı. Adsorpsiyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek için sonuçlar Lagergren ve Mc Kay birinci derece hız eşitliklerine uygulandı. Hız sabitleri düşük ve yüksek konsantrasyonlar için ve 293 K, 313 K, 333 K ve 343 K sıcaklıklarda hesaplandı. Dört farklı sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon sonuçlarından termodinamik sabitler entalpi ΔH^0 , entropi ΔS^0 ve serbest entalpi değişmesi ΔG^0 değerleri hesaplandı. Bu sonuçlardan reaksiyonun endotermik olduğu ve sıcaklık arttıkça kendiliğinden oluştuğı görüldü.

SUMMARY

ADSORPTION KINETICS AND THERMODYNAMICS OF CESIUM AND STRONTIUM IONS ON SOIL COMPONENTS

Adsorption of Cesium and Strontium ions by mud-soil, soil with humus, rock and halloysite type clay samples were investigated by tracer technique using Cs-137 and Sr-90 isotopes. The effect of the amount of adsorbent, initial solution concentration and pH to the adsorption reaction was investigated. The adsorption percentage, the amount of adsorbed material and distribution coefficient, K_D values for the four types of soil components were calculated between 10^{-6} M and 10^{-1} M solution concentrations of Cesium and Strontium. The adsorption results were fitted to Freundlich, Langmuir and D-R adsorption isotherms. From the D-R adsorption isotherm the mean adsorption energy was calculated as 9-10 kJ/mol and the adsorption mechanism was explained. In order to investigate the kinetics of the adsorption reaction, the results were applied to the Lagergren and Mc Kay first order rate equations. The rate constants for the low and high concentrations at 293 K, 313 K, 333 K and 343 K were calculated. From the results obtained at for different temperatures values the thermodynamic parameters such as enthalpy ΔH^0 , entropy ΔS^0 and free enthalpy change ΔG^0 were calculated. The results obtained show that the reaction is endothermic and by increasing temperature it is more spontaneous.

I. GİRİŞ

Günümüzde radyoaktif atıkların toprağa gömülmesi giderek yaygınlaşmaktadır. Atıkların depolandığı bölgenin yer altı suyu ile etkileşimi durumunda paslanma ve aşınma sonucunda yer altı suyuna ve dolayısıyla çevreye radyoaktivite sızıntısı olmaktadır. Radyoaktif atıkların gömüldükleri yerden çevreye yayılmalarını önlemek için doğal veya yapay olmak üzere çok yönlü engeller oluşturulması düşünülmüştür.

Atığı oluşturan radyoizotopların cinsi ve çevrenin jeolojik yapısı atığın hareketini etkileyen en önemli etkenlerdir. Çevreye değişik dağılma yolları içinde difüzyon ile dağılma en yavaş, yer altı suyu yolu ile dağılma ise en hızlı olanıdır. Burada radyoaktif atıkların toprak ile su arasındaki dağılımı, yani toprağın radyoizotopu adsorplama özelliği çok önemli bir rol oynamaktadır. Radyoaktif atıkların çevreye sızmasını önleyen ve en azından geciktiren mekanizmaların en önemlisi bu elementlerin jeolojik mineraller üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleridir.

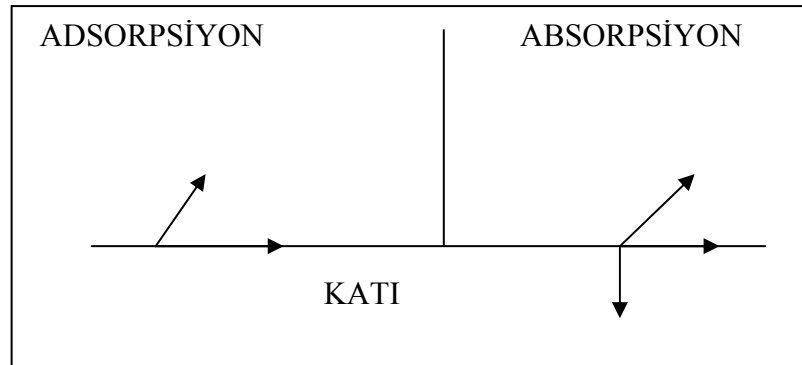
Kil mineralleri radyoaktif atıkların depolanmasında uygun bir katkı maddesi olarak kullanıldığından dolayı, son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerindeki tutulma özellikleri bir çok deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur. Yapılan çalışmalar öncelikle uranyumun fisyon ürünleri içinde en fazla bulunan radyoaktif stronsiyum ve sezyumun uzaklaştırılması ile ilgilidir. Fisyon ürünleri gerek nükleer denemeler gerekse nükleer reaktörlerdeki kazalar ve nükleer atıklardaki sızıntılardan dolayı çevreye yayılan radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır. Uzun yarı ömürlerinden ve yüksek fisyon verimlerinden dolayı en etkili radyoizotoplar ^{137}Cs ($t_{1/2} \sim 30.17$ yıl), ^{90}Sr ($t_{1/2} \sim 28.8$ yıl) dur. Yeryüzü için büyük sıkıntıya neden olan radyoaktif atıklar dediğimiz sıvı atık grubunun daha az hacim kaplaması için katı hale getirilmesinde ve atığın aktifliğinin azaltılmasında en sık başvurulan yöntem adsorpsiyondur.

Bu çalışmanın amacı sezyum ve stronsiyum çözeltisinin toprak fraksiyonları tarafından adsorpsiyonunun radyoaktivite ölçme yöntemi ile çeşitli etkenlere bağlı olarak incelenmesi ve adsorpsiyon reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasıdır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbans yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayına adsorpsiyon denir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına absorpsiyon, adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Katı üzerinde adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya ise adsorbent ya da adsorban denir. Adsorpsiyon iki boyutlu, absorpsiyon üç boyutlu bir tutunmadır.



Şekil 2.1: Adsorpsiyon ile absorpsiyon arasındaki ilişki

Adsorpsiyon adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelir. Bu kuvvetler fiziksel (Van der Waals çekim kuvvetleri) adsorpsiyona ve kimyasal adsorpsiyona (valens bağ çekim kuvveti) neden olur. Eğer gaz veya katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülür.

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorbanın bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol veya adsorplayıcının gaz olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Burada m deneylerde kullanılan adsorbanın kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin molar miktarını göstermektedir. Çözeltide adsorpsiyon sırasında çözeltinin konsantrasyonundaki azalmadan adsorplanan madde miktarına geçilebilir [1].

2.2. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine Van der Waals çekim kuvvetleri ile bağlanır. Polar ve polar olmayan yüzeylerde meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıf bir kuvvetle meydana gelir. Adsorplanmış tabaka tek ve çok tabakalı olabilir. Adsorpsiyon dengesi tersinir ve çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon gibi 5 tip ara yüzeyden oluşur. Katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz. Bunlardan en önemlisi katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyidir. Örneğin bir gazın bir katı yüzeyde tutunması ile oluşan bir fiziksel adsorpsiyonda, gazın fiziksel tutunma kuvveti, yerçekiminden büyük ancak kimyasal kuvvetten oldukça küçüktür. Fiziksel kuvvetlerin etkin aralığı yaklaşık olarak 10^{-5} cm' dır. Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli sitelere bağlanmaz. Fiziksel biçimde adsorbe olmuş bir taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır ve bu ayrılma diğer bir molekülün yerine geçmesi ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farktır. Fiziksel olarak adsorplanmış molekülü oldukça düşük vakumda bile (10^{-5} mm Hg) yüzeyden uzaklaştırmak mümkündür. Bunun nedeni ise fiziksel olarak adsorbe edilen gazın miktarının gazın basıncına bağlı olmasıdır.

a) Polar Yüzeylerde Adsorpsiyon

Bazı moleküllerde elektronlar atom etrafında simetrik değil asimetriktir. Yani molekülün bir ucu negatif, bir ucu pozitif olur. Böyle moleküllere polar moleküller denir. Örneğin su bir polar maddedir. Bir katının yüzeyi polar olabilir ve bir kısmı negatif bir kısmı pozitif yüklü kısımlardan oluşabilir. Bu durumda yüzeyce polar bir katı ile polar bir sıvı veya gaz adsorbat arasındaki çekim, pozitif ve negatif yükler arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerine dayanır. Polar bir yüzeyde sıvının adsorpsiyonu sıvıdaki yüklü tanecikten kolaylıkla etkilenir. Örneğin; hidrojen iyonları, hidroksil iyonları, tuzlardan gelen iyonlar yüzeyde adsorplanır ve sıvının adsorplanan miktarını değiştirir.

b) Polar Olmayan Yüzeylerde Adsorpsiyon

Molekülde elektronlar atom etrafında simetrik olarak dağılmışsa bu molekül kutupsuzdur. Bunlara polar olmayan apolar molekül denir. Örneğin; petrol bir apolar maddedir. Apolar maddeler arasındaki çekim kuvveti kolaylıkla açıklanamaz. Apolar moleküllerle apolar adsorbanlar arasındaki adsorpsiyon mekanizması, ilk bakışta elektrik yükleri farkının olmamasından ötürü açıklanması zor olsa da, aslında apolar durumun belli bir zaman diliminde tamamlanması gerçeği ile açıklanabilir. Yani polar olmayan pozitif ve negatif yüklerin sürekli olarak değişim içerisinde olması ve belli bir zaman aralığında, molekülün her bir kısmının pozitif ve negatif olarak değişmesinden dolayı apolar fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile açıklanabilir.

Bu açıklamalara göre polar yapılar ve apolar adsorpsiyon sistemleri seçimlidir. Yani aynı türden adsorban-adsorbat ikili sistemleri en iyi adsorpsiyon verimini verir. Bir adsorpsiyon olayının veriminde elektrik yükünün benzer yapıda olması seçiciliği; endüstride, ayırma veya saflaştırma işlemleri açısından büyük yarar sağlar [2].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından

daha büyüktür. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir. Bu zaman, zaman adsorbanın deformasyonu ile sonuçlanabilir. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorbe edilen molekülün boyutlarındadır. Yani adsorplanan molekülün boyutları örneğin 10^{-7} cm ise, yüzeyden bu kadar uzakta kimyasal kuvvetlerin sayısal değeri sıfıra düşer. Yüzey kimyasal etkileşime uğramış tek molekül tabakasına sahip ise, bundan sonra sıvı yada gaz fiziksel olarak adsorbe olur. Bir molekül kimyasal olarak adsorlandığında adsorbanın bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alış verişi ile birbirine bağlanır.

Kimyasal adsorpsiyon düşük gaz basınçlarında olur. Eğer tek tabaka adsorplanmış ise, adsorplanan miktar gaz basıncından bağımsız olur. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak genellikle çok güçtür. Bunun için, sistem çok yüksek sıcaklığa kadar (bazen katının hemen, hemen erime noktasına kadar ve $\approx 10^{-6}$ mmHg) ısıtılmalıdır. Eş zamanlı olarak yüksek vakuma tabi tutulmalıdır. Kimyasal adsorpsiyon, en çok katı-gaz, katı-sıvı ikili sistemlerde görülür [2].

2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeyde tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür [2].

2.3. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN BAZI FAKTÖRLER

a) pH: Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH' ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

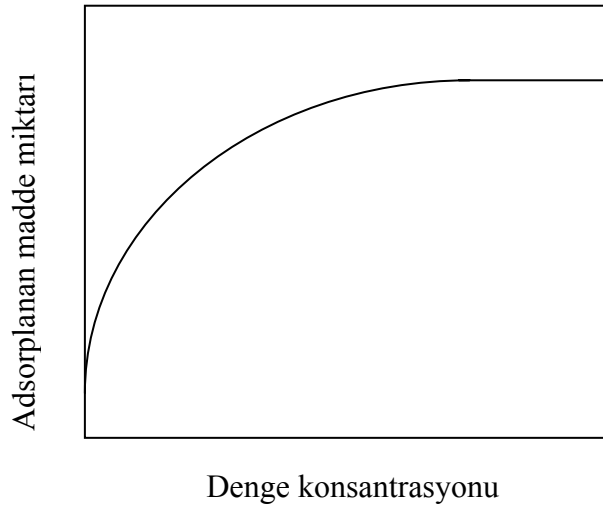
b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon miktarı artar. Açığa çıkan ısının genellikle

fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [3].

2.4. ADSORPSİYON TIPLERİ

Çözeltilerden adsorpsiyonda üç tip ara yüzey söz konusudur; sıvı-buhar, sıvı-sıvı ve sıvı-katı. İlk ikisi temelde çok basittir. Eğer saf maddeler uygun şartlar altında kullanılırsa adsorplanmış faz homojen olmalıdır. Ancak adsorban olarak kullanılan çoğu katıların heterojen oldukları görülmüştür. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarının çoğu, denge şartları ve özellikle adsorpsiyon izotermi ilgili çalışmalardır. Çözeltiden adsorpsiyonda elde edilen izotermelerin çoğu aşağıdaki gibi olmasına rağmen, farklı şekilde izotermeler de vardır.



Şekil 2.2: Bir çözeltiden adsorpsiyon için karakteristik izoterm şekli

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar; L-, S-, H-, ve C- tipleridir. Bu gruplama, orijinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda alt sınıfları vardır [4].

L-Tipi: Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin, adsorbana yüksek rölatif ilgisinin bir sonucudur. İzoterm derişim eksenine konkavdır.

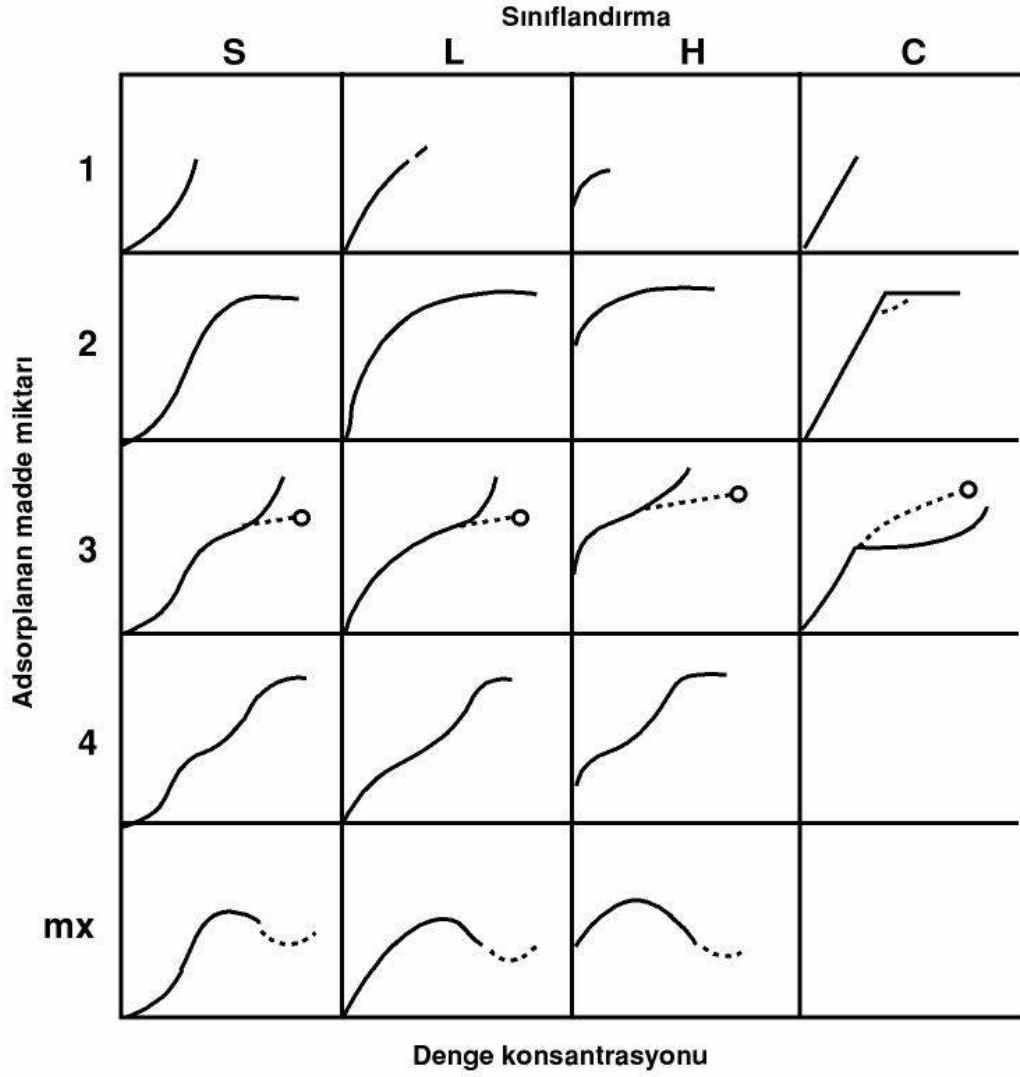
S-Tipi: Katı çözeltisi içindeki maddenin konsantrasyonu ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S- tipi izotermi şu şekilde meydana gelir:

- a) Çözücü kuvvetle adsorbe edilirse,
- b) Adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekim kuvvetli ise,
- c) Adsorbat monofonksiyonel ise,

Mono fonksiyonel ile kastedilen, bir aromatik yada beşden fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. Adsorplanan madde misel oluşturmaz. S-tipi izoterm, tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H-Tipi: L- tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbe edilen madde ile katı faz arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan Van der Waals etkileşimleri ile oluşur.

C-Tipi: Mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar, katı çözeltisinde madde konsantrasyonundan bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir [4,5].



Şekil 2.3: Adsorpsiyon izotermi tipleri

2.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. İlk olarak Von Soussere (1814) tarafından adsorpsiyon sürecini detaylı olarak inceleyerek, adsorplanan gaz miktarı ile gaz basıncı arasındaki ilişkiyi veren grafikler çizmiştir. Von Soussere' in çizdiği bu grafikler, daha sonra adsorpsiyon izotermi adı ile adlandırılmıştır [6].

2.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki biçimde gösterilir [7].

$$X = k C_d^n \quad (2.1)$$

X , adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını gösterir ve mol g^{-1} olarak ifade edilir. C_d , çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonudur ve mol dm^{-3} olarak verilir. Freundlich eşitliği maksimum adsorplanan madde miktarını vermez. k ve n sabitleri adsorplayıcı bağ kuvveti ve bağ kuvvetlerinin dağılımıyla ilgilidir.

Bu eşitlikte k ve n sabitlerinin kolayca tayin edilebilmesi için lineerize edilirse,

$$\ln X = \ln k + n \ln C_d \quad (2.2)$$

haline gelir. $\ln X$ ile $\ln C_d$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n sabitini ve kesme değeri de k sabitini verir.

$n < 1$ olduğunda bağlanma enerjisi artan yüzey konsantrasyonu ile azalır. Bu olay, her biri farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey sitelerinin varlığı nedeniyle. Bu farklı yüzey siteleri yüzeyde adsorplanan madde konsantrasyonu arttıkça, en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonra daha zayıf bağlayıcı yerlerde olacaktır. Bundan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalacaktır. $n < 1$ olması; adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu gösterir [8].

2.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon durumlarında kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yüzey sınırlı sayıda siteler içerir.
- Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.
- Model, yüzeyde adsorbat-adsorbat etkileşimi olmadığını kabul eder.

Langmuir eşitliğini aşağıdaki formda yazabiliriz:

$$X = \frac{K_l C_d}{1 + a_l C_d} \quad (2.3)$$

K_l ve a_l sabitlerini bulabilmek için bu denklem,

$$\frac{C_d}{X} = \frac{1}{K_l} + \frac{a_l}{K_l} \cdot C_d \quad (2.4)$$

şeklinde düzenlenirse,

$\frac{C_d}{X}$ ile C_d arasında çizilen grafik doğrusaldır ve kesme noktasının tersi K_l' ye ve eğimi de $\frac{a_l}{K_l}$ ' ye eşittir. Doğrunun eğim değerinin tersinden, maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunur [9].

2.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisi hesaplamak için kullanılır. Bu izotermiğin eğiminden adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltilerden adsorbat tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Radushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir.

$$A = RT \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = -\Delta G \quad (2.5)$$

R : gaz sabiti

T: mutlak sıcaklık

$\left(\frac{C_0}{C}\right)$: nispi konsantrasyon

ΔG : Gibbs serbest enerjisi

Dubin-Radushkevich (D-R) eşitliği şu şekildedir:

$$X = X_m e^{-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^2} \quad (2.6)$$

X_m : 1 gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol/g)

E : adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

β : çözeltiliye ait afinite katsayısı

Yukarıdaki eşitliğin doğrusal şekli;

$$\ln X = \ln X_m - \left(\frac{RT}{\beta E}\right)^2 \left(\frac{\ln^2 C_0}{C_d}\right) \quad (2.7)$$

olur.

$\ln X$ ile $\ln^2 \frac{C_0}{C_d}$ arasında grafik çizildiğinde, belli konsantrasyon aralığında doğru elde edilirken bazen elde edilmeyebilir.

$$\ln X = \ln X_m - \left(\frac{1}{\beta E}\right)^2 \left(\frac{R^2 T^2 \ln^2 C_0}{C_d}\right) \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \quad (2.9)$$

$$K = \left(\frac{1}{\beta E}\right)^2 \quad (2.10)$$

olursa eşitlik,

$$X = X_m e^{-K\varepsilon^2} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir, bundan dolayı yukarıdaki eşitliğin doğrusal şekli,

$$\text{Ln}X = \text{Ln}X_m - K\varepsilon^2 \quad (2.12)$$

olur. $\text{Ln}X$ ile ε^2 arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğruların eğiminden ve kayma noktasından, adsorban kapasitesi X_m ve adsorpsiyon enerjisi sabiti K elde edilir.

Ortalama adsorpsiyon enerjisi, tek bir mol iyonun çözültide sonsuzdan katının yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişmesidir. E' nin büyüklüğü, oluşan adsorpsiyonun çeşidi konusunda aydınlatıcı bilgi verir [10, 11, 12].

2.6. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözülti içindeki toplu geçiş ki bu karıştırma nedeniyle hızlıdır, ikinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçişidir ve üçüncü aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine göre ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılmasıdır.

Adsorbatın çözülti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır. Bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçüktür. Film ve partikül difüzyonu çözültelerin adsorpsiyon hızını kontrol eden faktörlerdir. Yavaş aşama hız belirleyici aşamadır. Film difüzyonu ile kontrol edilen reaksiyonlarda diğer şartları değiştirmemek kaydıyla, reaksiyonun hızı konsantrasyonla doğrusal olarak artar. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon hızını etkilediği zaman, hız konsantrasyondan bağımsızdır.

Çözeltinin, adsorban tarafından adsorpsiyonuna, birinci mertebe hız eşitliği uygulanabilir.

Lagergren eşitliği şu şekilde ifade edilir [13].

$$-\frac{d(q_e - q)}{dt} = (q_e - q)k_{ads}. \quad (2.13)$$

$$\int_0^q \frac{d(q_e - q)}{(q_e - q)} = -k_{ads} \int_0^t dt \quad (2.14)$$

$$\ln(q_e - q) \Big|_0^q = -k_{ads} \cdot t \quad (2.15)$$

$$\ln(q_e - q) - \ln q_e = -k_{ads} \cdot t \quad (2.16)$$

Burada q_e ve q sırasıyla dengedeki ve t anındaki adsorplanan madde miktarı (mol g⁻¹), t zaman (dk) ve k_{ads} birinci derece hız sabitidir (dk⁻¹).

$\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafikten doğru elde edilir ve eğim hız sabitini verir.

2.6.1. McKay Eşitliği Kullanılarak Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Yavaş ve hızlı olmak üzere iki adımdan oluşan reaksiyonların kinetiğini incelemek için McKay eşitliğinden yararlanılır.

$$\ln(1 - F) = \ln(1 - F_0) - kt \quad (2.17)$$

yukarıdaki eşitliğe göre $\ln(1 - F)$ ile t arasında grafik çizilir.

Burada ;

t: zaman

F: adsorpsiyon fraksiyonudur ve şu şekilde hesaplanır.

$$F = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad \text{veya} \quad F = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2.18)$$

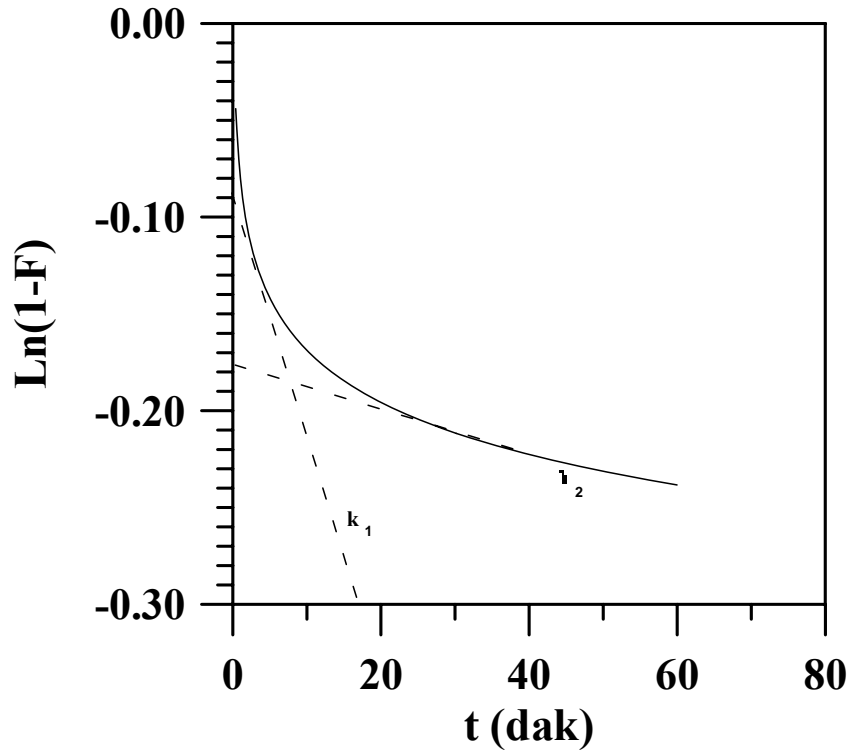
A_0 : standart çözeltinin dakikadaki sayım sayısı

A : adsorpsiyondan sonra ölçülen çözeltinin dakikadaki sayım sayısı

C_0 : başlangıç konsantrasyonu

C : denge konsantrasyonu

Şekil 2.4' de görüldüğü gibi başlangıçtaki hızlı reaksiyonun hız sabitini hesaplamak için yavaş basamak $t=0$ ekstrapole edilir. Doğrunun üzerinde aynı t 'ye karşılık olan $(1-F)$ değerleri eğriye karşılık gelen değerlerden çıkarılır. Buradan elde edilen $\ln(1-F) - t$ doğrusunun eğiminden hızlı reaksiyonun hız sabiti k_1 ' i, ekstrapole edilen yavaş basamağın eğimi ise yavaş reaksiyonun hız sabiti k_2 ' yi verir [14].



Şekil 2.4: McKay eşitliğinden k_1 ve k_2 hız sabitlerinin bulunması

2.7. TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR

Gibbs fonksiyonu, tersinir bir reaksiyonda ısının hangi oranda işe dönüştüğünü verir. Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.19)$$

Bu bağıntı bir reaksiyonun meydana gelme istemini göstermektedir ve standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi olmak üzere iki termodinamik fonksiyonu içerir. Entalpi, sabit basınçtaki bütün olaylarda iç enerji ve sistemle çevre arasındaki işi açıklayan bir fonksiyondur. Entropi hal fonksiyonu ise evrenin iş yapma kabiliyetindeki değişikliğin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir.

Bir reaksiyonda reaktanların ürünlerden daha kararsız olması, reaksiyonun meydana gelmesini istemli kılan başlıca etkidir. Reaktanlar reaksiyon sonunda herhangi bir enerji bakımından en küçük değere ulaşmak isterler. Bunun sonucu olarak da termodinamiğin ikinci kanuna göre, sistemin entropisi artar. İstemli reaksiyonlarda sistemler enerjilerini en küçük değere ulaştırıp kararlılıklarını en büyük değere getirmek ve entropilerini maksimum yapmak isterler.

İstemli değişimlerde ΔG^0 değeri negatif, istemsizlerde ise pozitifdir. Denge halinde ise $\Delta G^0 = 0$ olur. Bu yüzden serbest enerji değişimi kimyasal ilginin gerçek bir ölçüsüdür.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2.20)$$

Burada;

T: mutlak sıcaklık (K)

R: gaz sabiti (kJ/ mol K)

K_D : denge sabiti

Her iki denklemi birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K_D = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.21)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.22)$$

K_D ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir [15].

2.8. DAĞILIM KATSAYISI

Dağılım katsayısı, aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$K_D = \frac{(C_0 - C_d)}{C_d} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.23)$$

veya,

$$K_D = \frac{(A_0 - A)}{A} \cdot \frac{V}{m}$$

Burada;

C_0 : başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

C_d : denge konsantrasyonu (mol/L)

V : çözelti hacmi (mL)

m : adsorban miktarı (g)

Dağılım katsayısı, adsorbatın adsorban ve çözelti fazlarındaki denge konsantrasyonları olarak tanımlanır. Doğrusal adsorpsiyon izotermi dışında dağılım katsayısı konsantrasyona bağımlılık gösterir. Adsorpsiyon olayında dağılım katsayısı, denge sabiti ile aynı anlama gelmektedir [16].

2.9. ADSORPLAYICI MADDELER

Adsorplayıcı madde veya adsorban gaz veya sıvıyı adsorplayabilecek olan bir katıdır. Adsorbanlar doğal veya sentetik olabilir. En önemli doğal adsorbanlar, killer, zeolitler ve ağartma toprağı, en önemli sentetik adsorbanlar ise aktif karbon, aktif alümina, silika jel ve iyon değıştirici reçinelerdir. Hemen hemen bütün katılar sıvı ve gazları adsorplayabilirler ancak adsorban olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğer katılardan daha yüksektir. Bunun sebebi adsorbanların, büyük tanecikler ve topraklar yerine gözenekli, petek yapıda olan tanecik ve topraklardan oluşması ve yüzey alanlarının oldukça büyük olmasıdır. Adsorbanların yüzey alanı, onları daha da küçük parçalara ayırarak artırılabilir. Taneciklerin ortalama çapı için sınır yaklaşık 1.10^{-7} cm'dir. Bu değer atomik boyutlara çok yakındır.

Yüzey alanı ve spesifik yüzey alanı terimi genellikle yarıkları, çatlakları ve porları da kapsayan geometrik alana karşılık gelir. Bununla birlikte maddenin molekülleri, adsorbanın yarık, çatlak ve porlarında adsorplanabilecek bir büyüklük ve şekle sahip olabilir. İkinci durumda etkin yüzey alanı, geometrik yüzey alanından daha küçüktür. Bu durumda yarık, çatlak ve porların çapları adsorban tarafından seçimli adsorpsiyonu önceden belirleyen bir faktördür. Seçimliliğı önceden belirleyen diğer bir faktör de kimyasal bileşimidir. Örneğın; polar ve polar olmayan adsorbanlar, polar ve polar olmayan sıvıları adsorplarlar [2].

2.9.1. Toprak

Toprak, katı ana kayanın fiziksel olarak parçalanması ve kısmen de kimyasal ayrışma sonucunda gevşeyerek ana materyal adını alan malzemenin topraklaşması ile oluşur. Toprağın ana kayası ile ana materyali birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Bu nedenle katı kayalar ana kaya, bu katı kayanın üstündeki gevşemiş kısmı ise ana materyal olarak nitelenir. Anorganik ana materyalin ayrışması, ayrışma ürünlerinden yeni maddelerin özellikle kilin meydana gelmesi, ayrışma ürünlerinin yer değıştirmesi ve birbirine karışması ile toprağın anorganik kısmı oluşur. Organik atıklar ise gevşek yapıda toprak

üstünde serili durumda buldukları için bunlar da toprağın organik ana materyali olarak kabul edilir. Organik atıkların çürümesi ve kokuşması, daha sonra da humuslaşması ve giderek toprağın anorganik kısmı ile karışması sonucunda toprak; anorganik ve organik madde olarak birlikte oluşmuş olur. Toprağın oluşum olayları şu şekilde olur:

a) Ayrışma olayları

Fiziksel parçalanma ve kimyasal ayrışma olayları ile anorganik ve organik materyalin ayrışmasını,

b) Yeniden oluşum olayları

Kil minerallerinin oluşumu ile balçıklanma ve demirin oksitlenmesi ile esmerleşme, humusun ve diğer organik maddelerin oluşumunu,

c) Yer değiştirme olayları

Sızma ile yer değiştirme; yıkanma-birikme, taşınma-birikme ve toprağın karıştırılma olaylarını kapsar [17,18].

2.9.2. Balçık Toprağı

Kum ile kilin ve bir miktar da tozun karışması ile balçık toprakları meydana gelir. Balçık toprakları iri, orta ve ince gözeneklere sahip, aşırı geçirgen olmayan fakat çok fazla su tutmayan topraklardır. Balçık toprağı kumlu topraklardan daha geç, kil topraklarından daha erken ısınırlar. Balçık topraklarının verim gücü yüksektir [18].

2.9.3. Humuslu Toprak

Organik kökenli maddeler canlıların her türlü atıklarından oluşurlar. Bu atıklar biyolojik aktivitelerin sonucu olarak fiziksel parçalanma ve kimyasal ayrışma ile çürüntü haline, daha ileri safhada ise kolloidal organik maddeler ve özellikle humusa dönüşürler. Humus bitkisel kökenli olup yapısı nedeni ile katyonları ve anyonları tutabilir. Kolloidal organik maddeler arasında humuslaşma sırasında ortaya çıkan organik asitler (humus asitleri), küçük moleküllü organik bileşikler, aminoasitler gibi bileşikler de vardır [18].

2.9.4. Kaya

Serpantin grubu mineraldir. Serpantin kimyasal bakımdan klorit ile aynı bileşimdedir ($H_4Mg_2O_9$). Yani magnezyum silikatın su alması ile oluşmuştur. Serpantinler yeşil renkli başkalaşım kayalarının ve erüptif kayaların kloritleşme ve serpantinleşme sonucunda yeşil renkli kayalara dönüşmesiyle oluşurlar. Serpantinler güç ayrıştıkları için sığ ve taşlı topraklar verirler. Ayrışma sonucunda önemli miktarda magnezyum ihtiva ederler [18].

2.9.5. Kil

Kimyasal bileşimi sulu alüminyum silikatlardan oluşan, tane boyutu $2\mu m$ ' den küçük olan nemliyen yoğrulabilen esnek kayaçlardır. Kil mineralleri esas iki tarzda oluşur. Hidrotermal faaliyet sonucu ortaya çıkan değışim ürünleri, ayrışma işlemleri sonucu olarak sıralanabilir.

Kil mineralleri alçak basınç ve düşük sıcaklıkta oluştukları için pulçuklar halindedir. Basıncın ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlediğı için çapları küçüktür. Yapıları tabakalı ve yaprakçıklıdır. Yaprakçıklı yapıdan dolayı kil mineralleri su alınca şişerler ve yaprakçıklar birbirinden belirli bir mesafeye kadar uzaklaşır. Böylece kil minerallerinin iç yüzeyleri de artmış olur. Kil minerallerinin yaprakçıkları 2, 3 veya 4 tabakalıdır. Tabaka sayısına göre kil minerallerinin iç yüzeyi değışiktir. İki tabakalı kil minerali olan kaolinitin yüzey alanı $80 m^2/g$, üç tabakalı olan montmorillonitin $800 m^2/g$ dir. Su alıp şişen kil minerallerinin bu iç yüzeyine bazı katyonlar da girerek yerleşirler. Böylece kil mineralleri bir yandan toprağın su tutuma kapasitesini bir yandan da katyon tutabilme kapasitesini artırır [18, 19].

Standart kimyasal analizlerin gelişmesiyle birlikte en ince kil fraksiyonlarının silis, en bol alüminyum, demir oksit, magnezyum, potasyum ve çeşitli diğ er oksitlerden oluştuğı tespit edilmiştir. Kil ihtiva eden toprakların aynı renk, bünye ve genel görünümüne sahip olabildiğı, fakat buna rağmen diğ er karakteristiklerinin çok farklı olduğı çok önceleri anlaşılmıştır. Aynı kimyasal öğelere sahip iki kil materyalinin çok farklı fiziksel özellikler, diğ er taraftan aynı fiziksel özelliklere sahip killerin farklı kimyasal bileşim

gösterdiği de bulunmuştur. Böylece killeri sadece kimyasal içerik bakımından değil fakat, birleşme tarzı bakımından da değişiklik gösterdiği ortaya konmuştur.

Ayrıca killerin teşhisleriyle karışımlarındaki minerallerin saptanmasına yarayan yeni yöntemle araçların geliştirilmesi de çalışmalara hız vermiştir. Bu konuda son yıllarda kullanılan yöntemlerden başlıcaları arasında Diferansiyel Termik Analiz, X- ışını Yansıma Analizi, Termogravimetrik Analiz, Infrared Spektrofotometrik Analiz, Elektron Mikroskopu Analizi sayılabilir.

Kil mineralleri tarım, tarım, seramikçilik, inşaat ve diğer kullanma alanlarındaki önemlerinden dolayı antik çağlardan beri incelenmektedir. Başlıca kullanım alanları seramik malzeme ve sabun yapımı, kağıt sanayi, suların arındırılması, döküm kumlarının hazırlanması, tuğla üretimi, kauçuk sanayi, ilaç ve yağ sanayi, gübre yapımı, boya endüstrisi, berraklaştırma işlemleri ve sondaj çamuru hazırlanmasıdır.

Kil mineralleri radyoaktif atıkların depolanmasında uygun bir katkı maddesi olarak kullanıldığından dolayı, son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerinde tutulma özelliği bir çok deneysel ve teorik çalışmanın konusu olmuştur [19].

2.9.5.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

I-Amorf

Allofan

II-Kristalli

A) İki katlı tip (bir silis ve bir alüminyum)

Kaolinit grubu

Kaolinit, Nakrit, Dikit, Halloysit

B) Üç katlı tip (iki silis katı ve arada bir alüminyum katı)

1. Genişlemeyen kafes

İllit grubu

2. Genişleyen kafes

Montmorillonit grubu; Montmorillonit, Nontronit, Saponit, Hektorit

C) Karışık- katlı tip

klorit grubu

D) Zincir yapılı tip

Attapulgit, Sepiloid, Paligarskit [19].

2.9.5.2. Halloysit

İki tabakalı bir kil mineralidir. Kaolinite benzer, fakat mikroskopik kristal parçaçıkları eş boyutlu değil, uzundur. Ross ve Kerr halloysitin iki tipini şöyle tanımlamışlardır: “Biri çoğunlukla beyaz veya açık renkli, gözenekli, dağılğan veya hemen hemen pamuksu dokulu; diğeri yoğun gözeneksiz ve porselenimsidir”[20]. Gözenekli ve dağılğan tip diğerinden daha suludur ve fazladan 2H₂O molekülüne sahiptir. Bazen su almış form halloysit ve daha az su almış form metahalloysit diye adlandırılır. Bazıları her iki formu da halloysit diye adlandırır, fakat bu arada su alma durumunu da belirtirler. Halloysitin katyon değişim kapasitesi 5-10 mev/100 g dır. İ ve dış yüzeyde tutulan katyon yoktur [19].

2.10. İZLEME TEKNİĞİ

İzleme tekniği, bir elementin izotoplarını fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerde değişmediği temeline dayanır. Bu izotoplarının davranışları aynı kimyasal yapı içinde bulunan aynı elementin diğer atomları ile benzer olacaktır.

Bu konuda iki kesin varsayım vardır:

1. Varsayım; radyoizotoplar aynı elementin kararlı izotopları ile kimyasal bakımdan özdeştir. Bir karbon bileşinde ^{12}C yerine ^{14}C konursa, bileşin tipinde ve kimyasal bağının şiddetinde, ne de fiziksel özelliklerinde değişme olmaz. Bu varsayımın geçerliliği fiziksel ve kimyasal özelliklerin kesin ölçümlerine dayanır. Çeşitli izotopların kütleleri arasındaki fark, bu özelliklerde değişiklik yaratmaz. ^{12}C ve ^{14}C arasındaki kütle farkı %15 olmasına rağmen, izotop etkisi ölçülemeyecek kadar küçüktür.

2. Varsayım; radyoaktif parçalanma olana kadar radyoaktif atom, kararlı izotopundan ayırt edilemez ve sayılabilir. Daha sonra, aynı element değildir ve aynı kimyasal davranışları göstermez.

İyi düzenlenmiş izleme tekniğinde, radyoaktivite seviyesi doğru veri almayı sağlayacak kadar yeterli, fark edilir radyasyon etkileri oluşturmayacak kadar azdır. Aynı zamanda kullanılan radyoizotopun yarı ömrü, kimyasal araştırmaya izin verecek kadar uzun olmalıdır. Aksi halde işlemin farklı noktalarında sonuçları karşılaştırmak için bozunma tablolarından düzeltme yapılmalıdır [21].

İzotopik izleme yönteminin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

-Radyoaktif izleyiciler kolaylıkla dedekte edilir. 10^{-16} ve 10^{-6} hassasiyetle kesin olarak ölçülebilirler.

-Radyoaktivite; basınç, sıcaklık ile kimyasal ve fiziksel halden bağımsızdır.

-Radyoaktif izleyiciler sistemi etkilemezler ve tahribatsız tekniklerde kullanılırlar.

-Eğer izleyici kimyasal olarak safsa diğer elementlerle girişim ortaya çıkmaz.

2.11. GAMMA SPEKTROMETRESİ

γ spektrometresi, sintilasyon sayıcısı olup, çalışması iyonlaştırıcı radyasyonların bazı maddelerin kristalleri ile veya bir fosfor ile etkileşmesi sonucu meydana gelen lüminesans olayına dayanır. X veya γ NaI(Tl), ya da lityum ile aktive edilmiş Germanium, HPGe dedektörleri kullanılır. Sayıcıya gelen γ ışınları, kristal atomları ile yaptıkları etkileşmeler sonucu enerji kaybederek absorplanırlar. Gelen fotonların enerjilerine bağlı olarak Fotoelektrik olay, Compton olayı ve Çift etkileşimlerinden bir veya bir kaç meydana gelir. NaI kristalindeki yüksek atom numaralı iyodun, γ ışınları ile etkileşme tesir kesiti oldukça yüksektir. Etkileşme sonucu meydana gelen iyonlar (elektronlar) kristal atomlarına çarparak atomları iyonlaştırır veya uyarırlar. Uyarılan atom veya iyonlar kararlı durumlarına bir ışık fotonu yayarak dönerler. Saydam bir yapıya sahip olan kristalden yayınlanan bu fotonlar, fotomüplikatör tüpünde çoğaltılarak birbirine bağlı bir dizi diskriminatör sistemine gelirler ve sadece belirli enerji aralığındaki pulslar geçirilir.

Bu arada kristaldeki bir fotoelektrik etkileşme tek enerjili fotoelektronlar meydana getirir. Meydana gelen aynı şiddetteki ışık pulsları, aynı büyüklükte çıkış pulsları oluştururlar. Diğer taraftan Compton saçılmasında meydana gelen elektronların enerjileri, çarpışmadan sonra saçıldıkları açıya bağlı olarak farklılık gösterir ve sürekli bir enerji spektrumu meydana gelir. Gelen γ ışınının enerjisi 1.02 MeV' tan daha büyük ise kristal atomu içine giren fotonların enerjisi, atom çekirdeği yakınında tamamen kaybolur ve yerine biri negatif diğeri pozitif yüklü olan iki elektron (elektron çifti) ortaya çıkar.

Gamma ışınlarının dedeksiyonunda dikkat edeceğimiz husus, ortamdaki etkileşmelerde Compton etkisini azaltmak, fotoelektrik şiddeti arttırmak olacaktır. Yüksek atom numaralı kristalleri kullanmamız, amacımıza uygun olacaktır. Fotoelektrik etkileşmeden oluşan çıkış pulsu büyüklüğü, kristale gelen γ ışınlarının enerjisi ile orantılıdır. Bir γ spektrometresi tarafından kaydedilen ve bir radyonüklid tarafından yayılan γ fotonlarına karşılık gelen pikler, fotopikler olarak adlandırılır. Böylece sistem, bilinmeyen γ fotonu yayan enerji spektrumu elde edilmesinde ve radyonüklidlerin

tanımlanmasında kullanılır. Foto pikin altında kalan alandan integral sayım sayısı hesaplanarak aktivite belirlenir [22].

2.12. GEİGER-MÜLLER SAYICISI

Radyasyonların dedeksiyonu bakımından en fazla kullanılan sayıcı Geiger-Müller sayıcısıdır. Bir G-M sayıcı sistemi genellikle şu kısımlardan meydana gelir:

- 1- G-M tüpü;
- 2- Elektronik devre;
- 3- Sayıcı ve kaydedici devre

Bu temel kısımlardan başka, radyoaktif numunenin sayıcıya göre standart bir geometriye sahip olmasını sağlamak için bir kaynak taşıyıcı ve background'ın sabit bir minimum değere düşmesini sağlamak için sayıcı tüpü, kaynak taşıyıcısını ve denenecek kaynağı içine alan bir kurşun muhafaza bulunur.

Tüpteki gazın türüne göre G-M sayıcıları ikiye ayrılır. Birinci tip sayıcılarda; hava, hidrojen, asal gazlar (çoğunlukla argon) ya da bunların karışımları kullanılır. Bunlara kendinden sönümlü olmayan sayıcılar denir. İkinci tip sayıcılarda ise kendinden sönümlü sayıcılar denir. Bunlarda basit gazlarla %15-%25 arasında değişen miktarda söndürücü gaz karışımı kullanılır.

Söndürme gazı olarak izo-bütan veya etilalkol gibi organik cisimler, ya da klor, brom gibi halojen buharları kullanılır. Tüpteki gazın basıncı 2-10 cm-Hg' dır [23].

2.13. HATA HESABI

Kararsız çekirdeklerin bozunma hızları sabit olmayıp, bir ortalama değer etrafında belirli bir dağılım gösterirler. Bu nedenle çekirdeklerin bozunması, istatistiksel dağılım yasalarına uygun olarak meydana gelirler. Bozunma hızlarının büyük olması halinde bu dağılım "POISSON" dağılımına benzer [24].

Bozunma hızı arttıkça dağılım bir “Normal” (Gauss) dağılıma doğru yaklaşır. Poisson dağılımı için;

$$P_n = \frac{\left(\bar{X}\right)^n e^{-\left(\bar{X}\right)}}{n!} \quad (2.24)$$

eşitliği verilir. Burada X, bir sayım aralığına düşen ortalama sayım sayısıdır.

$$\bar{X} = \frac{N}{\sum m} \quad (2.25)$$

Bu değer, ölçü sırasında kaydedilme olasılığı en yüksek olan değerdir. N ise, her bir sayım aralığında ölçülen sayımları gösterir. m ile, her bir sayımın tekrarlanma sayısı (frekans) gösterilirse, deney boyunca kaydedilen toplam sayım,

$$N = \sum m.n \quad (2.26)$$

dır. $m = f(n)$ eğrisi çizilirse bu eğrinin (2.26) dağılımına uygun olduğu görülür. Öte yandan,

$$\sigma = \sqrt{\bar{X}} \quad (2.27)$$

dir. σ değeri dağılımın standart sapmasını verir. Standart sapma, sayım sayılarının hesabında yapılan hata için bir ölçüdür. Böylece her bir sayımda kaydedilme olasılığı en büyük olan değer,

$$n_0 = n \pm \sigma = n \pm \sqrt{\bar{X}} \text{ dır.} \quad (2.28)$$

2.14. SEZYUM VE STRONSIYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sr^{2+} , Am^{3+} ve Cs^+ iyonlarının adsorpsiyon özellikleri bentonit ve granit üzerinde pH, adsorban miktarı ve adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bentonit üzerinde iyonların adsorpsiyon sırası $Am>Cs>Sr$ olarak bulunmuştur. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının bentonit üzerinde sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygulanmış ve Langmuir eşitliğinden yararlanılarak tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi V_m ve bağlanma enerjisi K hesaplanmıştır. Stronsiyum ve sezyum iyonlarının granit üzerinde adsorpsiyonu bentonit üzerindeki adsorpsiyonundan daha düşük bulunmuştur. Serbest enerji değişimi $\Delta G'$ nin değeri negatif bulunmuş ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu gösterilmiştir [25].

Sezyumun kaolinit, klorit-illit ve bentonit gibi doğal killer üzerindeki adsorpsiyonu zamana, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak radyoaktif izleme tekniği ile incelenmiş, adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve D-R izotermlerine uyduğu görülmüştür. Dağılım katsayısı k_d değerleri yüksek iyon yüklemesinde büyük, düşük iyon yüklemelerinde ise klorit-illit karışımı için yüksek bulunmuştur. Yükleme eğrilerinin biçimine göre adsorpsiyon mekanizması katının yüzeyindeki adsorpsiyon sitelerinin varlığına göre yorumlanmıştır. Deneysel sonuçların 1. mertebe kinetiğe uyduğu gösterilmiş ve hız sabiti değeri sezyum için stronsiyumdan daha büyük bulunmuştur [26].

^{137}Cs ' nin adsorpsiyonu Finlandiya killeri; kum ve çamur üzerinde incelenmiştir. K^+ içerikli topraklarda potasyumun bulunması sezyumun adsorpsiyonunu pozitif olarak etkilemiştir [27].

Sezyum ve stronsiyumun Pillard killeri üzerindeki adsorpsiyonu 10^{-1} - 10^{-4} M konsantrasyon aralığında ve Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonların etkisi incelenmiştir. Dağılım katsayısı K_d rekabetçi iyonların değerliğine göre azalmıştır. İyon çapı ve değerlik arttıkça sezyumun adsorpsiyonunda azalma görülmüştür [28].

Sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyonu toprak fraksiyonlarının yapısına bağı olarak radyoaktif izleme tekniğı ile incelenmiştir. Montmorillonit ve kaolinit yapıdaki örneklerin sezyumu ve stronsiyumu illit yapıdaki örneklerden daha fazla adsorpladığı görülmüştür. Ayrıca sezyumun her iki toprak örneğı için stronsiyumdan daha iyi adsorpladığı görülmüştür. Sonuçlar Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmış ve sonuçların Freundlich izotermine daha iyi uyduğı görülmüştür. Freundlich izoterm sabiti n değeri her iki toprak örneğinde stronsiyum için 1'e yakın, sezyum için ise 1' den küçük bulunmuştur. Serbest enerji değışimi ΔG değeri sezyum ve stronsiyum için birbirine yakın bulunmuştur. Deneysel sonuçların 1. mertebe kinetiğe uyduğı gösterilmiş ve hız sabiti değeri sezyum için stronsiyumdan daha büyük bulunmuştur [29].

Geothit, hematit, magnetit, quartz, bauxit ve sepiolit gibi mineral karışımları üzerinde sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyonu adsorban ve adsorbat konsantrasyonları ve pH' a bağı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi pH artışı ile artmış ve pH=2-3 değerinde maksimuma ulaşmıştır. Kalevi bölgede adsorpsiyon yüzdesinde düşüş görülmüştür. Mineral karışımının yükleme kapasitesi farklı konsantrasyonlar için incelenmiş ve Cs^+ iyonu için Sr^{++} iyonundan daha çok yükleme kapasitesine ulaşmıştır [30].

Naturel zeolitler, cliptonit ve mordanit üzerinde Cs ve Sr iyonlarının adsorpsiyonu etkileşme zamanı ve pH' a bağı olarak incelenmiştir. Dağılım katsayısı K_d her iki iyon için asidik bölgede doğrusal olarak artmıştır. Cs için bulunan K_d değeri, cliptonit için Sr için bulunan değerden 10 defa büyük bulunmuştur. Adsorpsiyon reaksiyonunun Langmuir tipi izoterme uyduğı gösterilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır [31].

Cs^+ ve Ba^{2+} katyonlarının magnetit üzerinde adsorpsiyonu zamana, konsantrasyona ve sıcaklığa bağı olarak izleme tekniğı ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich tipi izoterme uygulanmış ve Freundlich parametreleri k ve n değeri sıcaklığa bağı olarak yorumlanmıştır. Termodinamik parametre değerlerinden adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğı ve negatif bulunan ΔH , ΔS ve ΔG değeri yorumlanmıştır [32].

Cs^+ ' nin adsorpsiyonu humic asit içeren bazı toprak örnekleri üzerinde humic asit bileşimine bağlı olarak incelenmiştir. Dağılım katsayısı K_d ' nin humic asit miktarı arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Bu işlem humic asit tarafından bazı adsorpsiyon sitelerinin tutulması olarak yorumlanmıştır [33].

Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının kırmızı çamur üzerinde adsorpsiyonu radyoaktif izleme tekniği ile adsorbatın tanecik büyüklüğü çözeltinin pH değeri ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Cs^+ ve Sr^{2+} un adsorpsiyonu adsorban yüzeyindeki -SOH sitelerine bağlı olarak yorumlanmıştır. Deneysel sonuçlar Cs için B.E.T. tipi izoterme, Sr için B.E.T.-Langmuir tipi izoterme uygulanmıştır. Çözeltinin pH değerinin artması ile stronsiyumun iyon değişimini arttırmış, fakat sezyumun spesifik adsorpsiyonunu azaltmıştır. NaCl gibi elektrolit ilavesi sezyumun adsorpsiyonunu azaltmış, fakat stronsiyumun adsorpsiyonunu belirgin olarak etkilememiştir [34].

Sivrihisar-Eskişehir bölgesinden alınan kırmızı kil örnekleri üzerinde sezyum ve stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu EDXRF spektrometresi kullanılarak 20-400 mg/L konsantrasyon aralığında incelenmiştir. XRD yöntemi ile kilin montmorillonit, illit, klorit ve kuvars içerdiği belirlenmiştir. Deneysel sonuçları Freundlich ve D-R izotermine uygulanmış ve D-R izoterminden adsorpsiyonun ortalama enerjisi hesaplanılarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır [35].

Sr^{2+} un kil mineralleri üzerinde adsorpsiyonuna tuz konsantrasyonu, yükleme ve pH etkisi incelenmiştir. Sabit pH ve tuz konsantrasyonunda, düşük yükleme bölgesinde adsorpsiyon izotermi lineer çıkmıştır. Montmorillonit için pH=5-7 aralığında dağılım katsayısının pH ile değişmediği, fakat illit ve kaolinit için dağılım katsayısının pH ile arttığı görülmüştür [36].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

CsCl (Merck)

SrCl₂.6 H₂O (Merck)

NaOH (Merck)

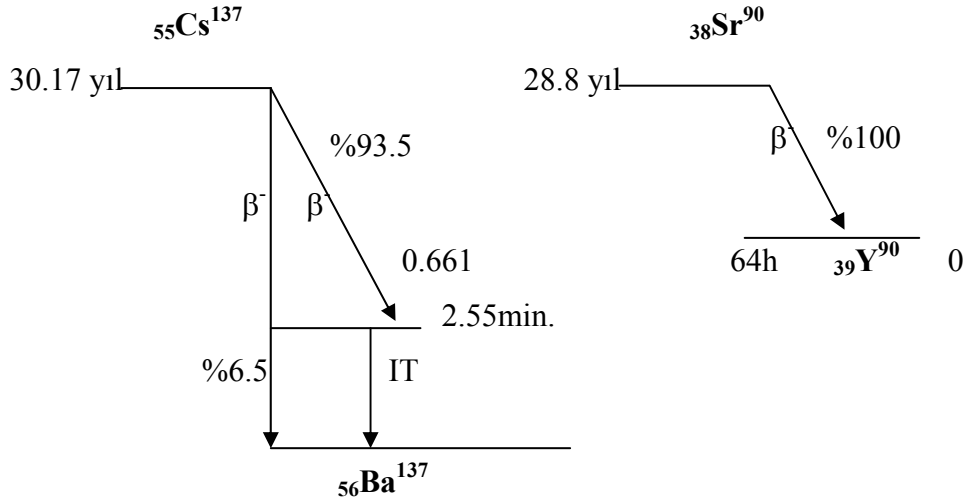
HCl (Merck)

3.2. KULLANILAN RADYOİZOTOPLAR

⁹⁰Sr - yarılanma ömrü 28.8 yıl, β⁻ ışını yayar ve bozunma enerjisi 0.546 MeV,

¹³⁷Cs- yarılanma ömrü 30.17 yıl, γ ışını yayar ve bozunma enerjisi 662 keV' dur.

(Her ikisininde standart aktiviteleri 185 MBq olup, Amersham International Ltd. den temin edilmiştir.)



Şekil 3.1: Sezyum ve Stronsiyumun bozunma şeması

3.3. KULLANILAN ADSORBANLAR

Balçık toprağı, humuslu toprak, (Gelibolu Yarım Adası'na ait İ.Ü.Orman Fakültesinden temin edilmiştir.)

Kaya (Paşa Limanı Adası),

Halloysit (Çanakkale Çan yöresine ait İ.Ü. Müh. Fak. Jeoloji Bölümünden temin edilmiştir.)

3.4. KULLANILAN ALETLER

X- ışınları difraksiyonu (XRD)

X-ışınları fluoresan spektrumu (XRF)

Yüzey alanı ölçüm cihazı (Quantachrome)

Geiger-Müller sayıcı (Geiger-Müller Engineering Company Ltd. E.R.D)

Gama sayıcı (Oxford-4096 channel, 10 microsecond successive approximation)

Termostatlı çalkalayıcı (GFL 1083)

Jenway 3040 Ion-Analyser

Santrifüj (Janetzki T 32 A)

Etüv (max. 220 °C)

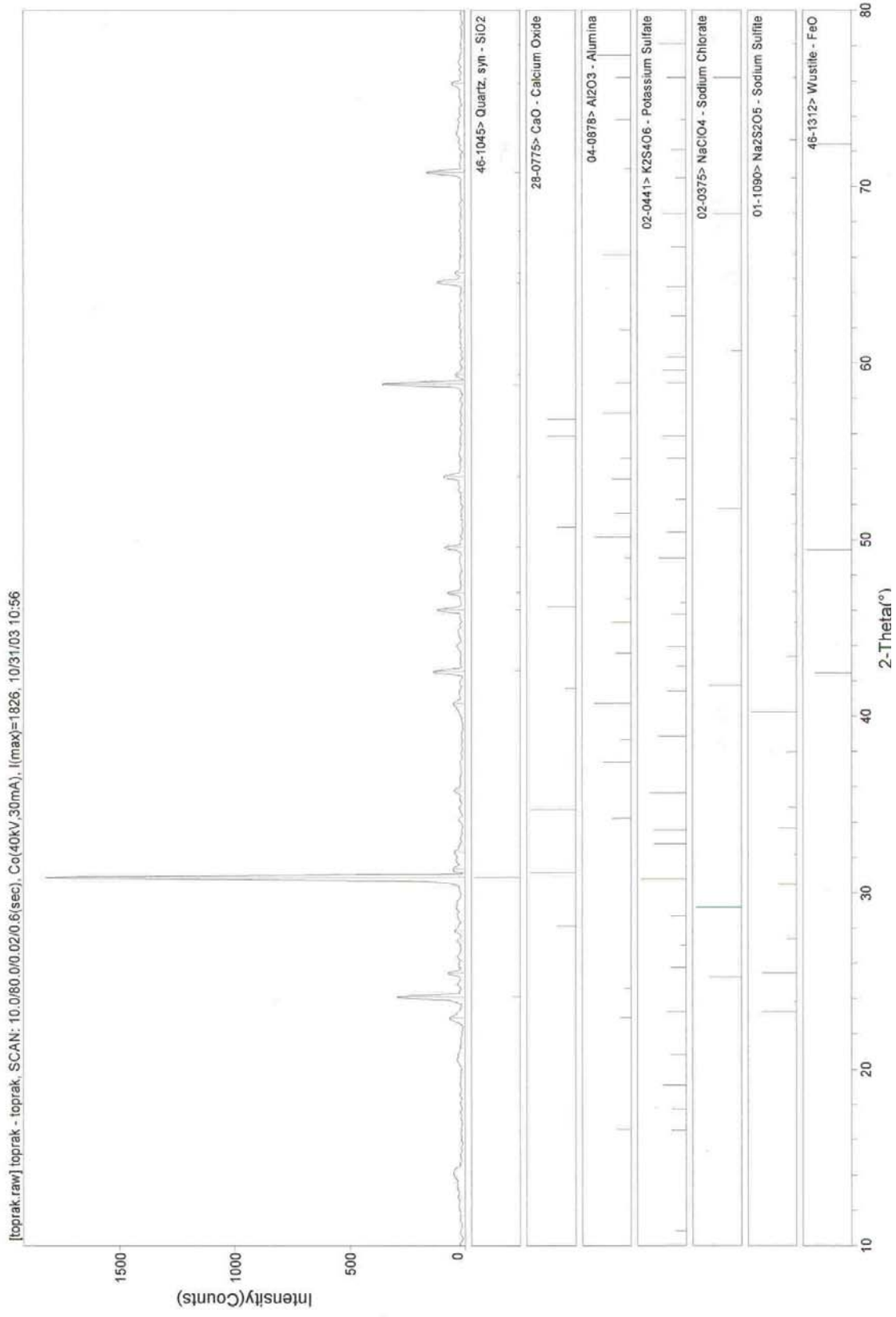
Terazi (Mettler H10), elek

3.5. ADSORBANLARIN HAZIRLANIŞI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

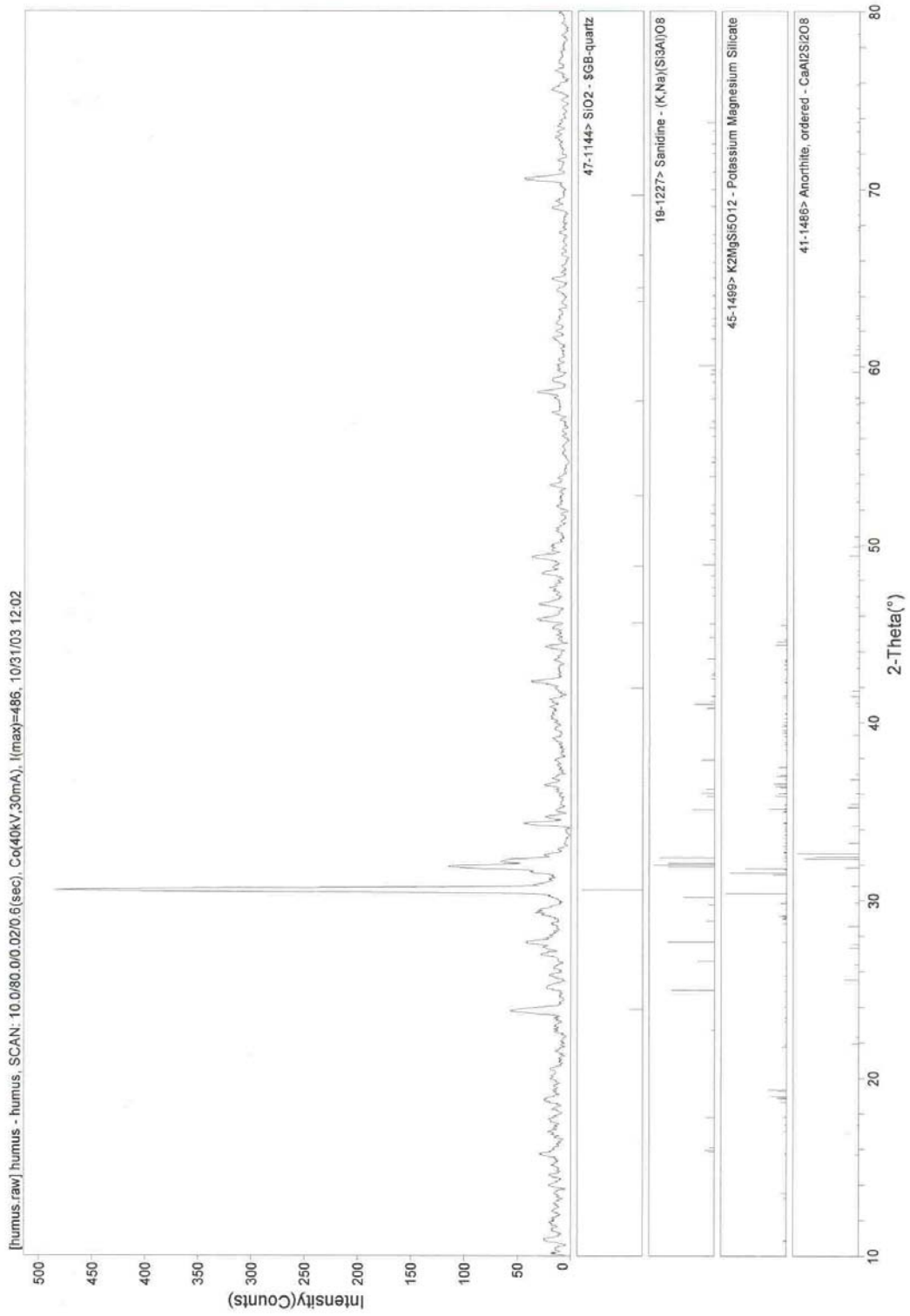
Adsorban örnekleri elenerek tane boyutlarına ayrıldı ve $r < 160 \mu\text{m}$ olan tanecik boyutundaki adsorbanlar deneyde kullanıldı. Adsorbanların yüzey alanları balçık toprağı, humuslu toprak, kaya ve halloysit için sırasıyla $25.341 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.421 \text{ m}^2/\text{g}$, $15.995 \text{ m}^2/\text{g}$, $72.426 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu. Adsorbanların X ışınları difraksiyon yöntemi (XRD) ile minerolojik yapısı belirlendi. XRD spektrumları Şekil 3.2-3.5' de, X ışınları fluoresans spektrumu (XRF) sonuçlarından yararlanılarak kimyasal bileşimleri Tablo3.1' de verildi.

Tablo 3.1: Adsorbanların XRF yöntemi ile yapılan kimyasal analiz sonuçları

Bileşim	Balçık Toprağı (%)	Humuslu Toprak (%)	Kaya (%)	Halloysit (%)
CaO	2.678	1.093	0.34	10.857
SiO ₂	70.295	59.150	40.898	67.051
Al ₂ O ₃	15.775	35.584	1.399	6.815
Fe ₂ O ₃	6.964	2.657	6.521	6.056
MgO	0.615	-----	42.472	-----
K ₂ O	0.923	-----	-----	0.248
Cl	0.0406	0.014	7,565	0.404
Na ₂ O	1.048	0.153	0.34	0.975
TiO ₂	1.128	0.284	0.40	0.820
SO ₃	0.455	1.006	0.022	6.691
MnO	0.058	0.055	0.038	0.078

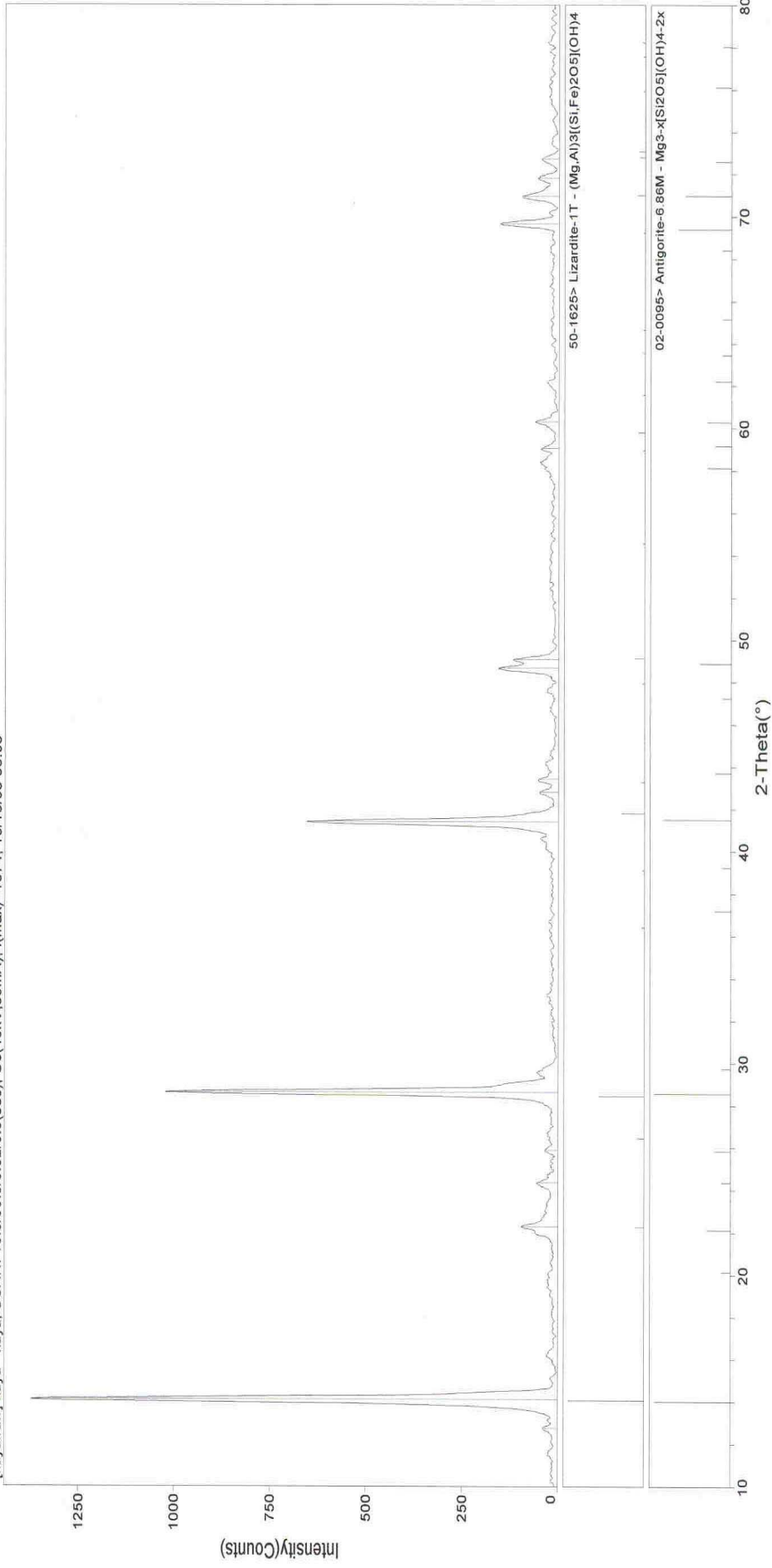


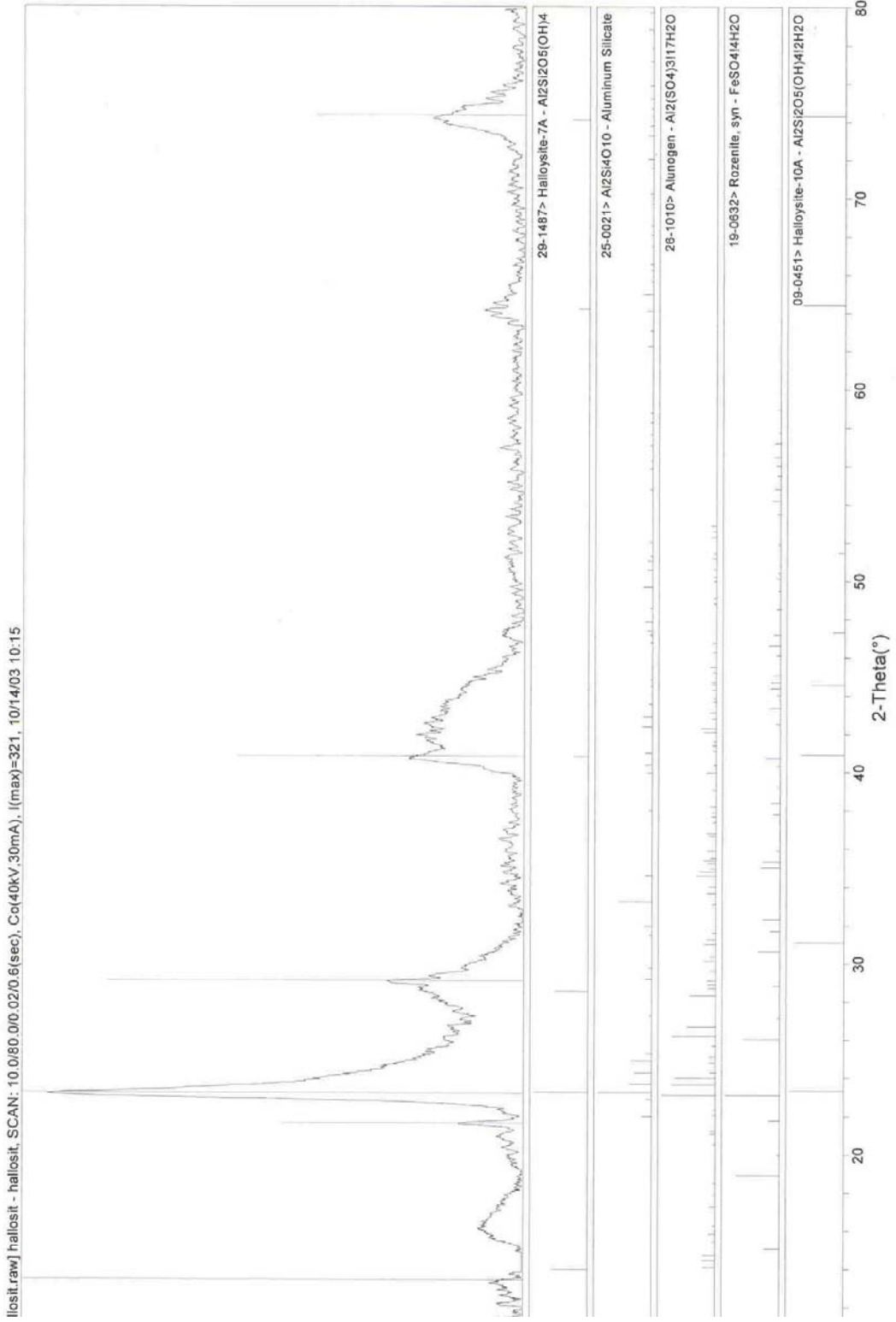
Şekil 3.2: Balçık Toprağının X ışınları difraksiyonu (XRD) spektrumu



[Administrator]C:\Windmax\Data\Huseyin> Wednesday, Dec 10, 2003 02:13p (MDI\JADEI)

[kaya.raw] kaya - kaya, SCAN: 10.0/80.0/0.02/0.6(sec), Co(40kV,30mA), I(max)=1374, 10/10/03 00:03





Şekil 3.5: Halloysitin X ışınları difraksiyonu (XRD) spektrumu

3.6. DENEYİN YAPILIŞI

Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları (1.10^{-1} , 5.10^{-2} , 1.10^{-2} , 5.10^{-3} , 1.10^{-3} M) ve (5.10^{-4} , 1.10^{-4} , 5.10^{-5} , 1.10^{-5} , 1.10^{-6} M) olarak iki farklı konsantrasyon aralığında hazırlandı. Bu çözeltilere aktivitesi 3000-4000 sayım/dakika olan izleyici ^{90}Sr ve ^{137}Cs izotopu ilave edildi. 0.02 gram dört farklı adsorban örnekleri üzerine 5 mL sezyum ve stronsiyum çözeltileri ilave edilerek 25°C de 1 dakika ile 16 saat arasında farklı sürelerde termostatlı-çalkalayıcı su banyosunda çalkalandı. Katı ve sıvı fazlar 3500 rpm'de 30 dakika santrifüjle ayrıldı ve süzüldü. Stronsiyumun adsorpsiyonunun tayin etmek için sıvıdan 2 mL alınarak kapsüller içinde etüvde 40°C ' de 24 saat süreyle kurutuldu. Sezyumun adsorpsiyonunu tayin etmek için sıvıdan 2 ml alınarak sayım yapmak için özel tüplere konuldu. Stronsiyumun adsorpsiyon miktarlarının hesaplanabilmesi için örnekler Geiger - Müller sayıcısında, sezyumun adsorpsiyon miktarını hesaplayabilmek için örnekler gamma spektrometresinde sayıldı.

Bu ölçümlerde % adsorpsiyon miktarı şöyle hesaplandı.

$$A_d = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Burada;

A_0 : standart çözeltinin dakikadaki sayım sayısı

A: Adsorpsiyondan sonra ölçülen çözeltinin dakikadaki sayımsayısı

A_d : yüzde adsorpsiyon oranı

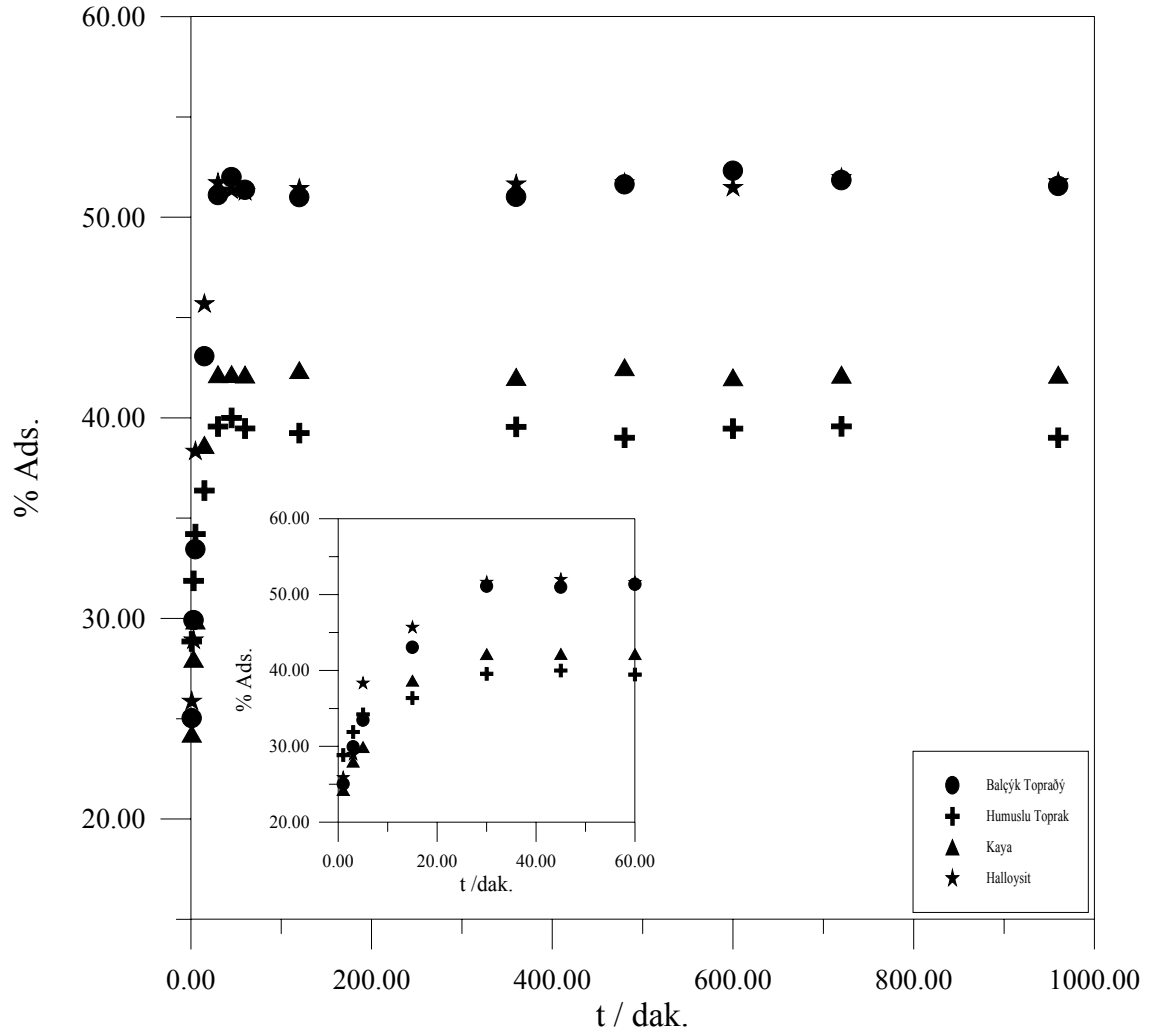
Adsorpsiyonun zamanla değişimini incelemek için 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltileri hazırlandı. 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60 dakika sürelerde adsorpsiyon deneyleri yukarıda açıklandığı gibi yapıldı.

Sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek için 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltileri hazırlandı. Deneyler pH=1-12 aralığında olacak şekilde 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile ayarlandı.

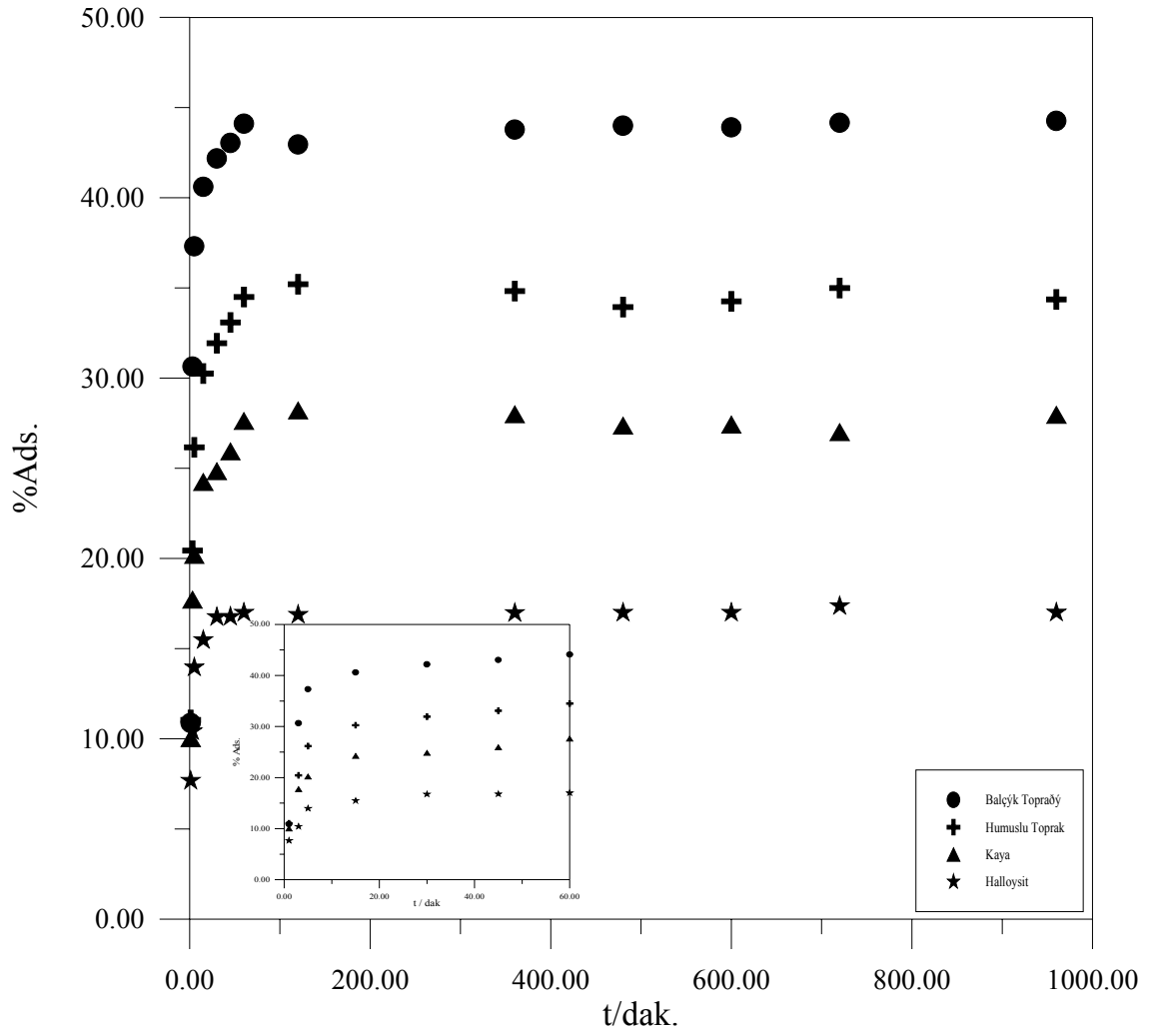
4. BULGULAR

4.1. ADSORPSİYONUN DENGEEYE ERİŞME SÜRESİNİN TAYİNİ

Dengeye erişme süresini tayin etmek için 25 °C de 1.10^{-2} M radyoaktif sezyum ve stronsiyum çözeltileri kullanılarak, 1 dakika ile 16 saat arasında çalışıldı. Dengeye gelme süresi 60 dakika olarak belirlendi. Dört katı örnek üzerinde sezyum ve stronsiyumun % adsorpsiyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterildi.



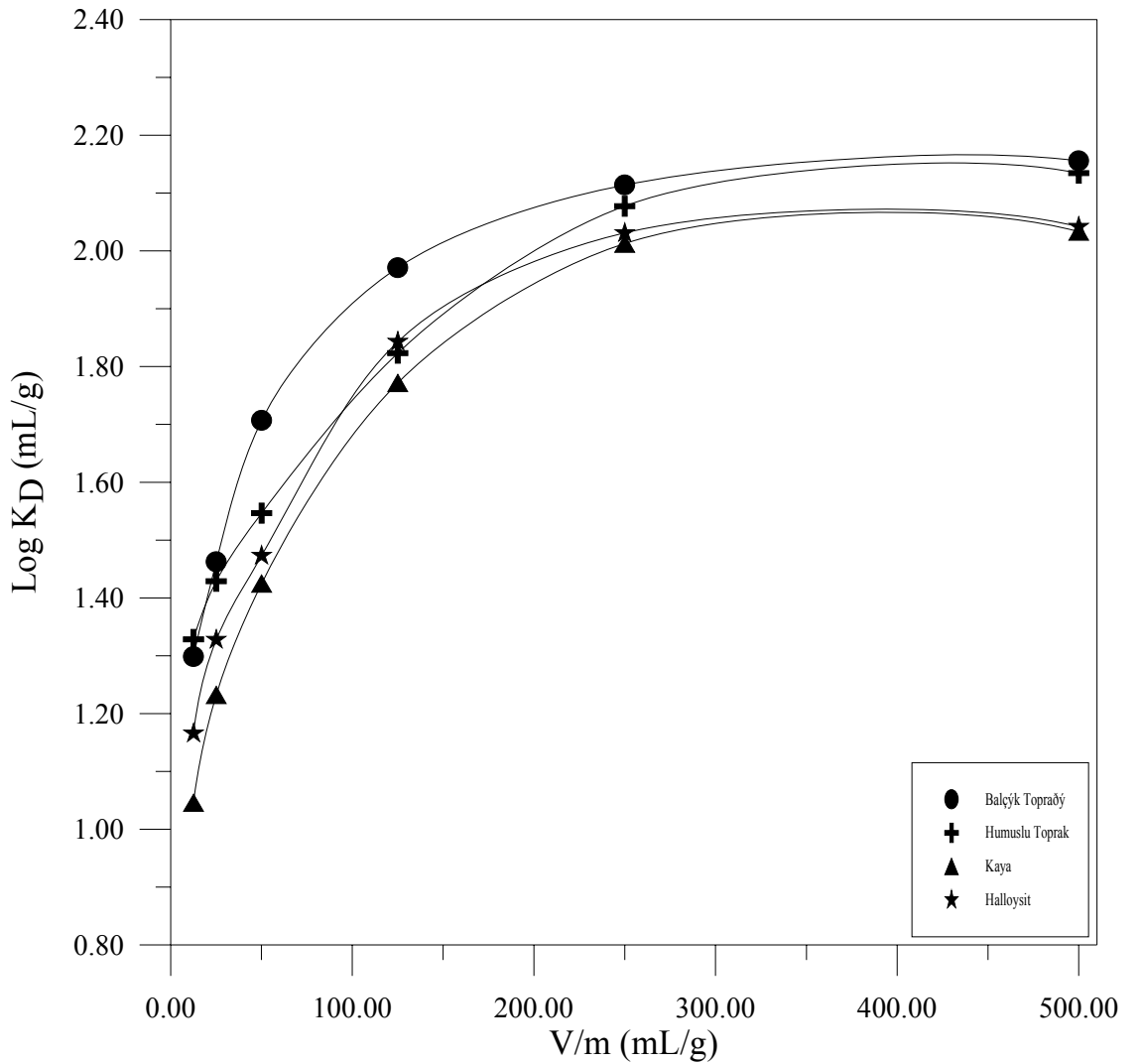
Şekil 4.1: Sezyumun adsorpsiyonunun farklı katı örnekleri üzerinde dengeye erişme süresinin tayini



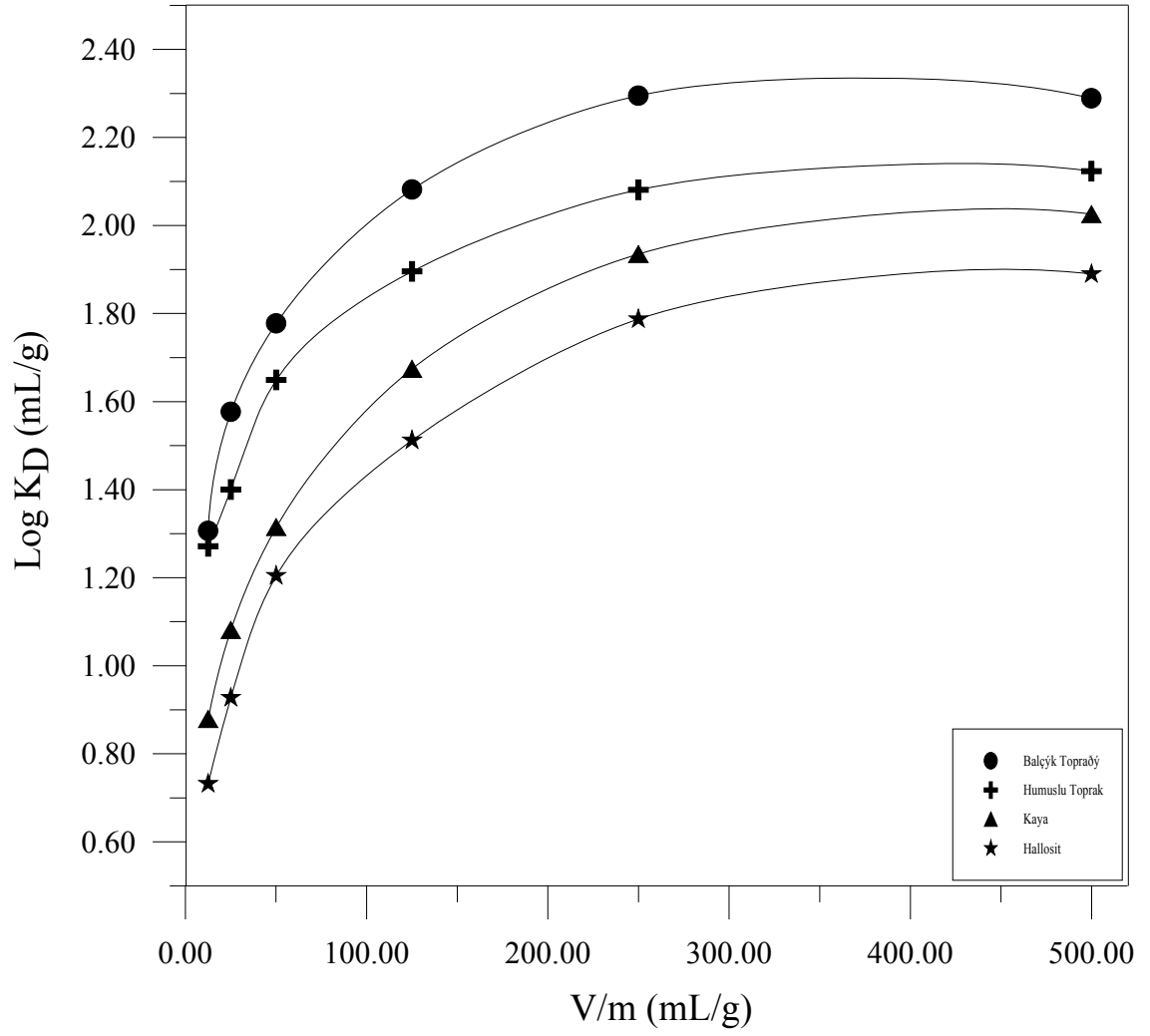
Şekil 4.2: Stronsiyumun adsorpsiyonunun farklı katı örnekleri üzerinde dengeye erişme süresinin tayini

4.2. KATI / SIVI ORANI TAYİNİ

Sezyum ve stronsiyum çözeltileri ile dört katı örnek üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, katı /sıvı oranını tayin etmek için hacim sabit tutularak madde miktarları değiştirildi. 25 °C de 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltilerinden 5 mL alınarak 0.01 g, 0.02 g, 0.04 g, 0.1g, 0.2 g, 0.4 g tartılan örnekler üzerine ilave edildi. Dört katı örnek için $\text{Log } K_D$ ile V/m arasında çizilen grafikten V/m değerinin 250 mL/g olduğu katı-sıvı oranı alındı (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3: Sezyumun adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısı K_D 'nin değişimi



Şekil 4.4: Stronsiyumun adsorpsiyonunda V/m oranı ile dağılım katsayısı K_D 'nin değışimi

4.3. BAŞLANGIÇ KONSANTRASYONU İLE X/m, %ADS VE K_D DEĞERLERİNİN DEĞİŞMESİ

Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 1.10^{-1} , 5.10^{-2} , 1.10^{-2} , 5.10^{-3} , 1.10^{-3} , 5.10^{-4} , 1.10^{-4} , 5.10^{-5} , 1.10^{-5} , 1.10^{-6} M olarak hazırlandı. Başlangıç konsantrasyonu ile adsorplanan madde miktarı X/m, dağılım katsayısı K_D ve % adsorpsiyonun değişmesi Tablo 4.1a ve Tablo 4.1b' de verildi. En yüksek % adsorpsiyon miktarı sezyum iyonları için halloysit tipi kil, stronsiyum iyonları için ise toprakta bulunmuştur. Bu sıra sezyum için halloysit > balçık toprağı > humuslu toprak > kaya, stronsiyum için ise, balçık toprağı >humuslu toprak > kaya > halloysit tir.

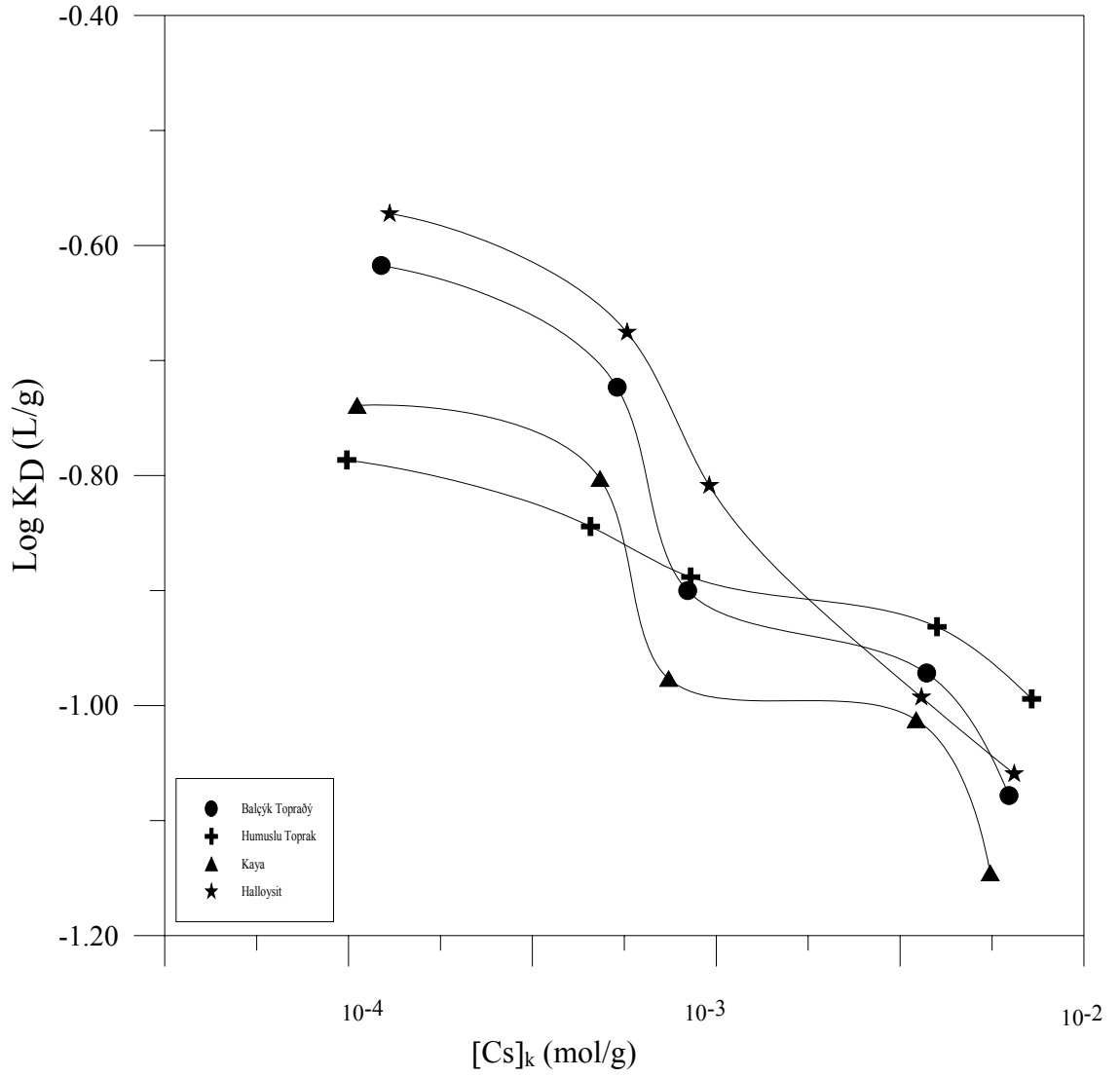
Başlangıç konsantrasyonun artmasıyla % adsorpsiyon değeri azaldı. Buna karşılık adsorplanan madde miktarı arttı. Aynı şekilde dağılım katsayısı da azaldı. Dört katı örneğı için 25 °C de LogK_D ile katıdaki konsantrasyonlar arasında çizilen yükleme (loading) eğrileri Şekil 4.5-4.8' de gösterildi.

Tablo 4.1a: Sezyumun farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarları X/m, % Ads. ve K_D değerleri

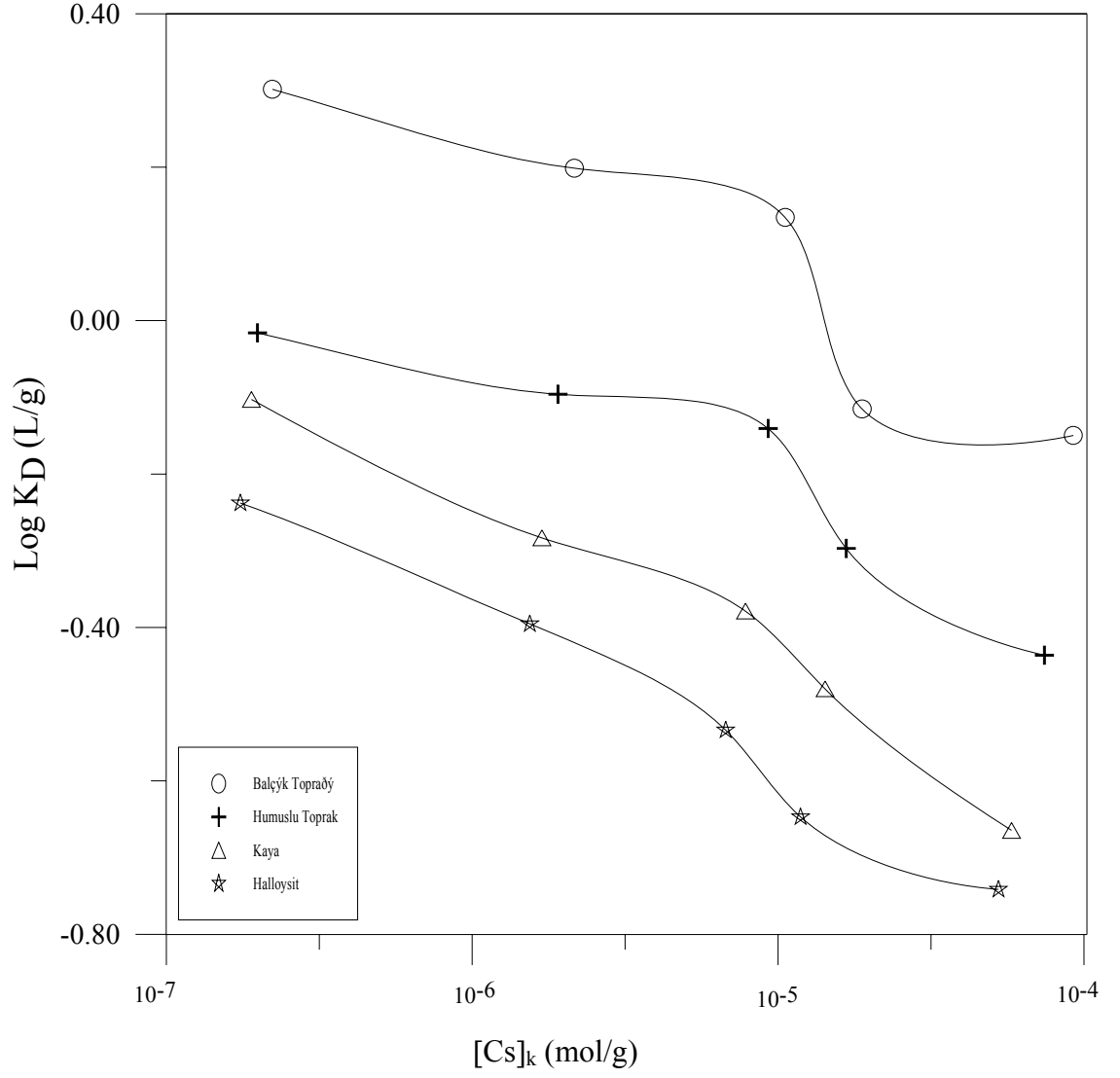
Kons.(M)	BalçıkToprağı			Humuslu Toprak			Kaya			Halloysit		
	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)
1.10 ⁻¹	25,03	6,258	0,063	28,85	7,212	0,072	24,24	6,060	0,061	25,86	6,465	0,065
510 ⁻²	29,92	3,739	0,075	31,90	3,987	0,080	27,98	3,498	0,070	28,91	3,614	0,072
1.10 ⁻²	33,45	0,836	0,084	34,09	0,852	0,085	29,89	0,747	0,075	38,32	0,958	0,096
5.10 ⁻³	43,06	0,538	0,108	36,21	0,452	0,090	38,65	0,483	0,097	45,68	0,571	0,114
1.10 ⁻³	51,11	0,127	0,128	39,15	0,0978	0,097	42,17	0,105	0,105	51,72	0,129	0,129
5.10 ⁻⁴	56,82	0,0710	0,142	41,63	0,0520	0,104	42,49	0,0531	0,106	54,50	0,0681	0,136
1.10 ⁻⁴	66,26	0,0160	0,166	44,21	0,0110	0,111	45,56	0,0113	0,114	69,57	0,0174	0,174
5.10 ⁻⁵	76,40	0,00955	0,191	47,57	0,00594	0,119	53,59	0,00670	0,134	76,07	0,00926	0,190
1.10 ⁻⁵	82,22	0,00205	0,206	56,69	0,00142	0,142	58,12	0,00145	0,145	82,49	0,00206	0,206
1.10 ⁻⁶	83,76	0,000234	0,209	69,39	0,000173	0,173	67,27	0,000168	0,168	86,30	0,000215	0,216

Tablo 4.1b: Stronsiyumun farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarları X/m, % Ads. ve K_D değerleri

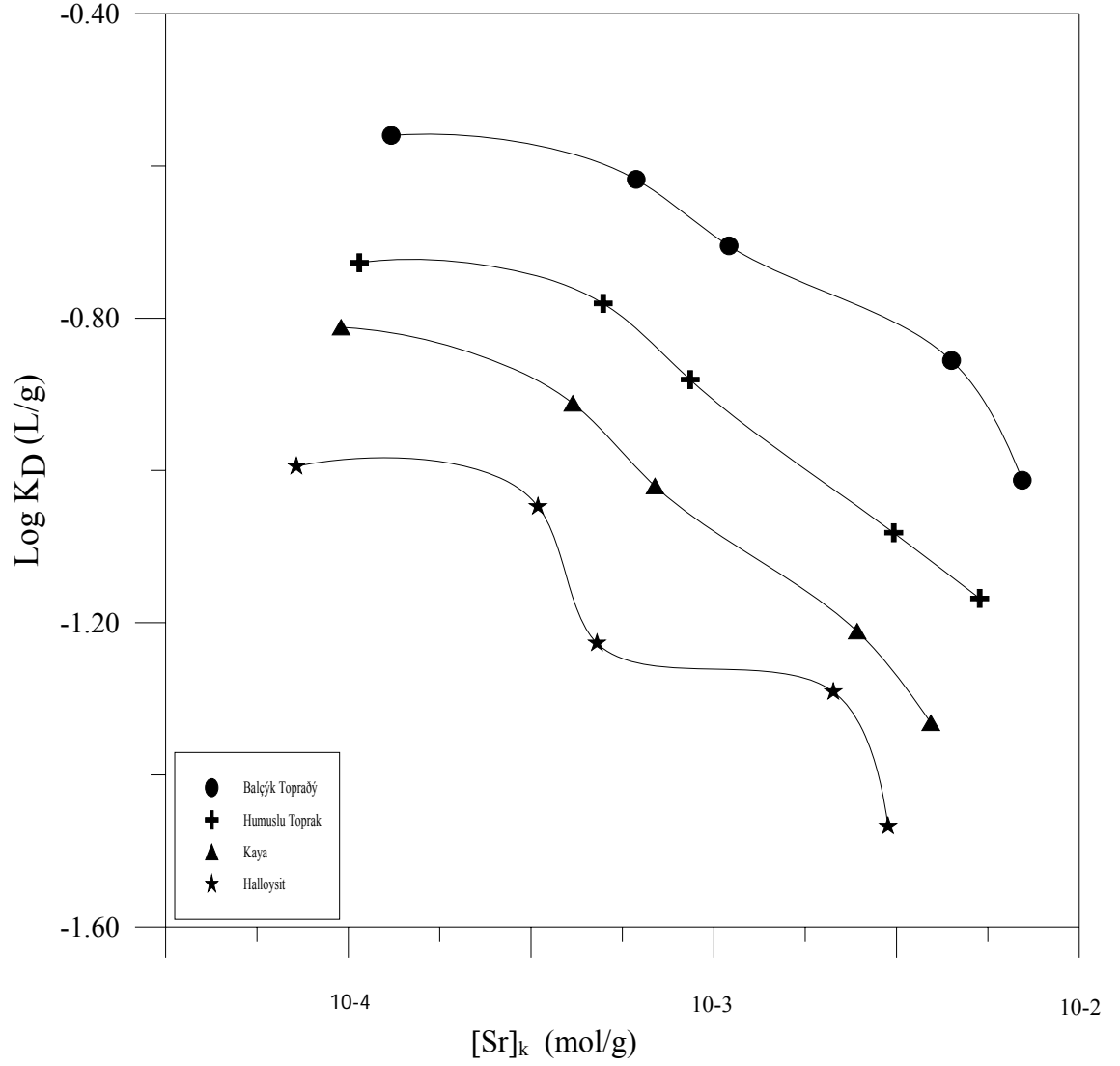
Kons.(M)	Balçık Toprağı			Humuslu Toprak			Kaya			Halloysit		
	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)	%Ads.	Xm(mol/g).10 ³	Kd(L/g)
1.10 ⁻¹	27,96	6,991	0,097	21,36	5,340	0,068	15,71	3,927	0,047	11,99	2,999	0,034
510 ⁻²	35,80	4,476	0,139	24,89	3,111	0,082	19,75	2,468	0,061	17,00	2,125	0,051
1.10 ⁻²	44,10	1,103	0,197	34,50	0,863	0,132	27,63	0,691	0,095	19,18	0,479	0,059
5.10 ⁻³	49,10	0,614	0,241	39,86	0,498	0,166	32,90	0,411	0,123	26,40	0,330	0,090
1.10 ⁻³	52,42	0,131	0,275	42,85	0,107	0,187	38,17	0,0954	0,154	28,83	0,0721	0,101
5.10 ⁻⁴	73,92	0,0924	0,708	59,44	0,0743	0,366	46,40	0,0580	0,216	42,05	0,0525	0,181
1.10 ⁻⁴	75,43	0,0189	0,767	66,88	0,0167	0,505	56,99	0,0142	0,331	47,41	0,0118	0,225
5.10 ⁻⁵	84,50	0,0106	1,363	74,32	0,00929	0,724	62,59	0,00782	0,418	53,92	0,00674	0,293
1.10 ⁻⁵	86,34	0,00216	1,580	76,24	0,00191	0,802	67,59	0,00169	0,521	61,69	0,00154	0,403
1.10 ⁻⁶	88,90	0,000222	2,003	79,41	0,000199	0,964	75,95	0,000189	0,789	69,82	0,000174	0,578



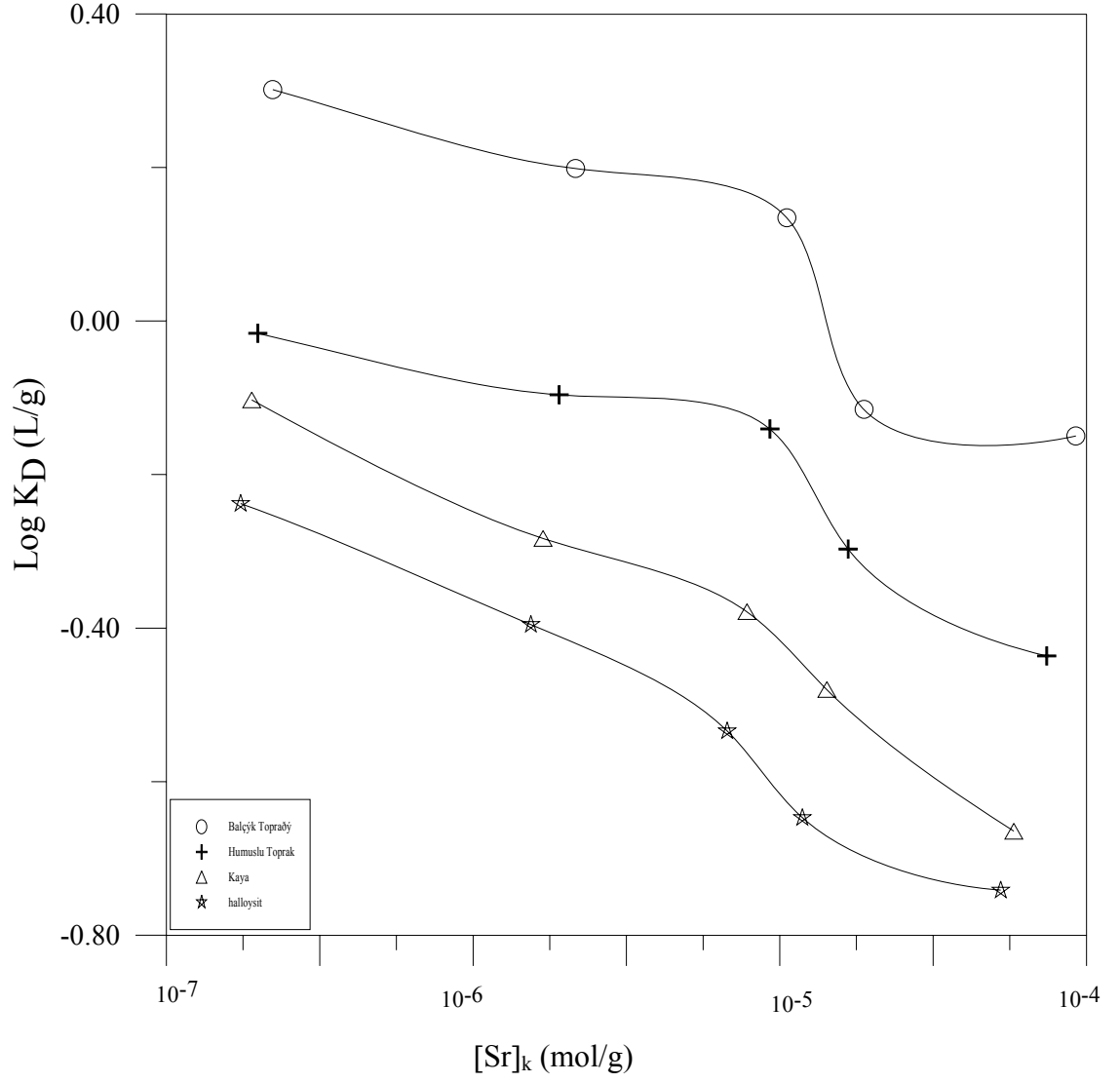
Şekil 4.5: Derişik başlangıç konsantrasyonları için katıdaki sezyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi



Şekil 4.6: Seyreltik başlangıç konsantrasyonları için katıdaki sezyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değışimi



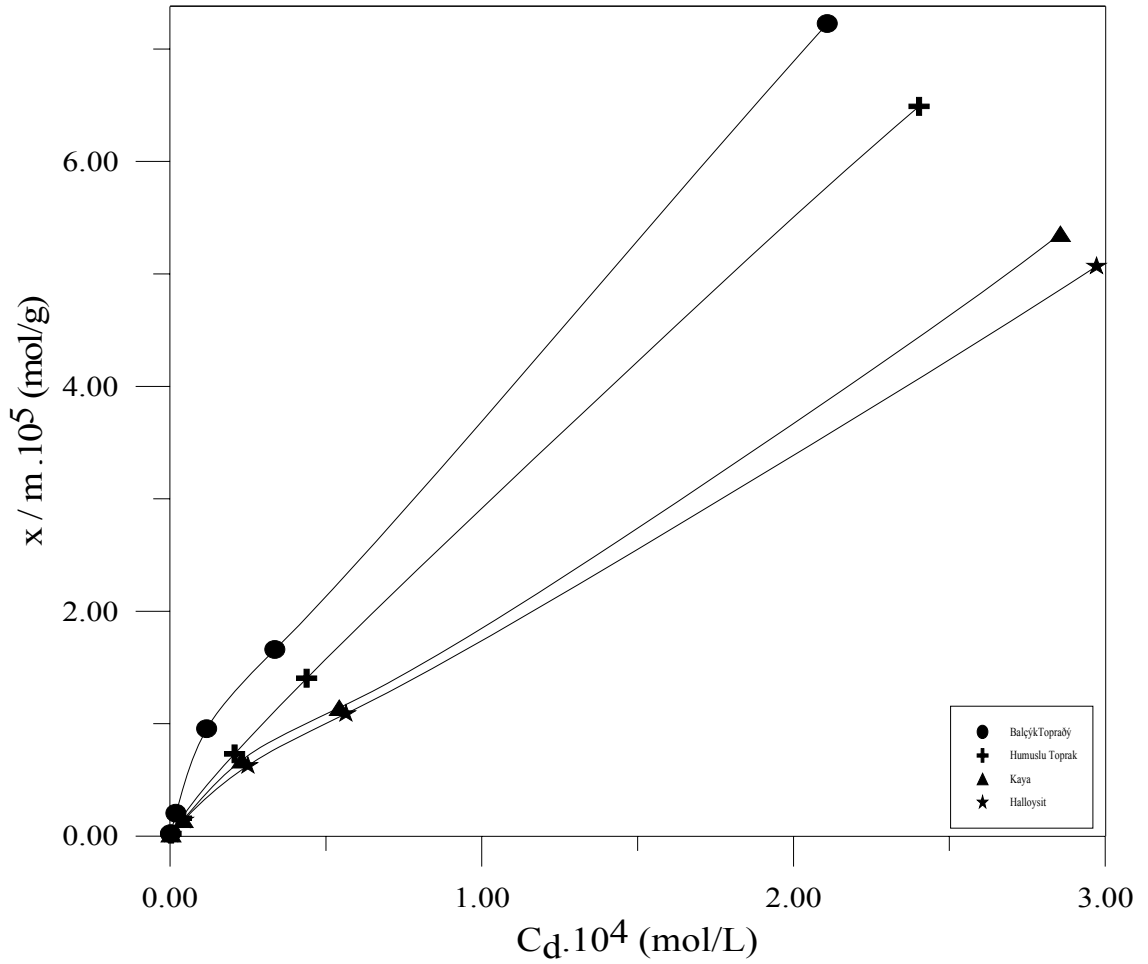
Şekil 4.7: Değişik başlangıç konsantrasyonları için katıdaki stronsiyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi



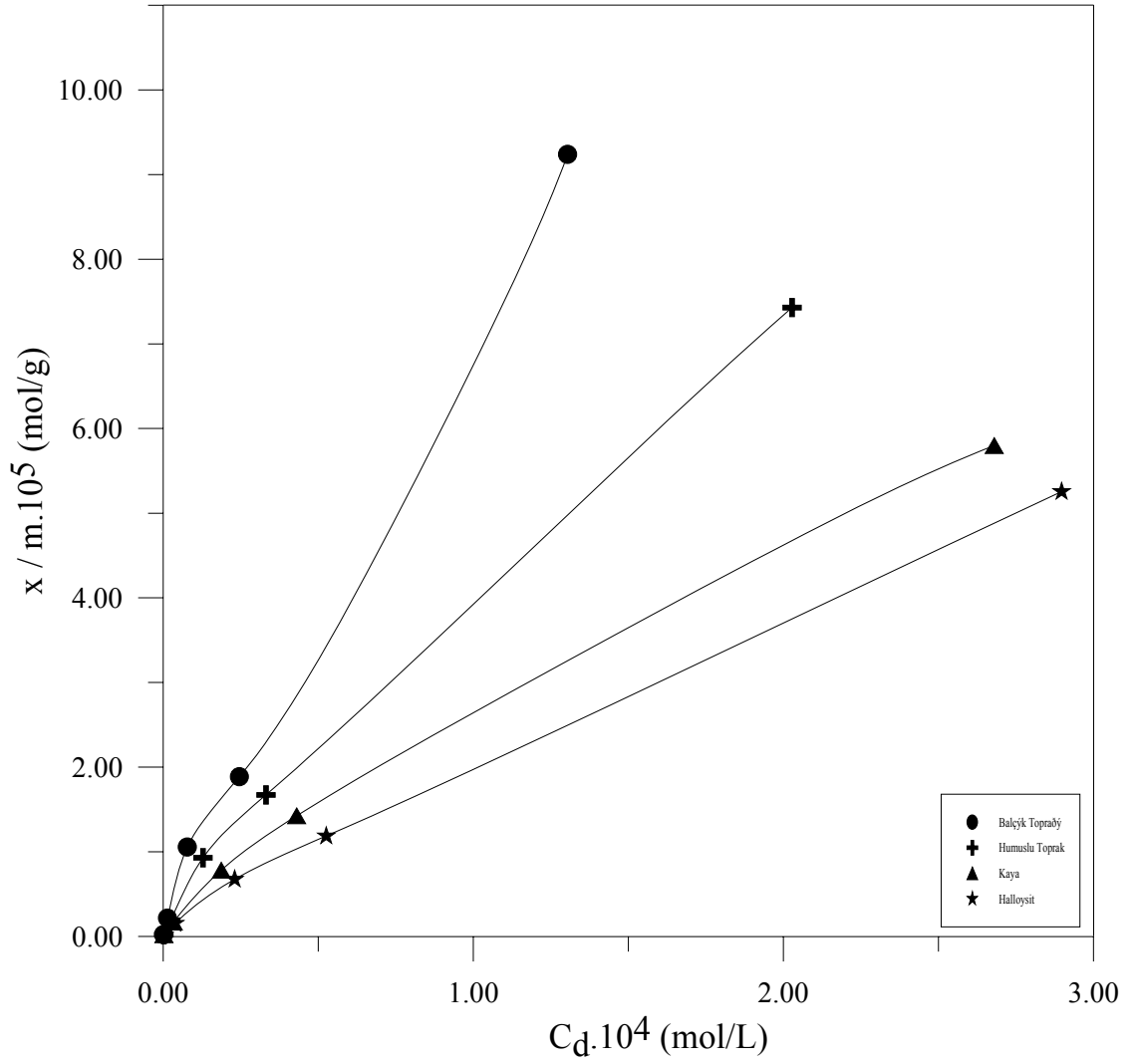
Şekil 4.8: Seyreltik başlangıç konsantrasyonları için katıdaki stronsiyum konsantrasyonu ile dağılım katsayısının değişimi

4.4. ADSORPSİYON SONUÇLARININ ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE UYGULANMASI

Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin değişik başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon sonuçları, çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulandı. Denge konsantrasyonu C_d ile adsorplanan madde miktarı X/m arasında çizilen grafik Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi adsorpsiyon, L tipi izoterme uymaktadır.



Şekil 4.9: Dört katı örneği için adsorplanan sezyum miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki

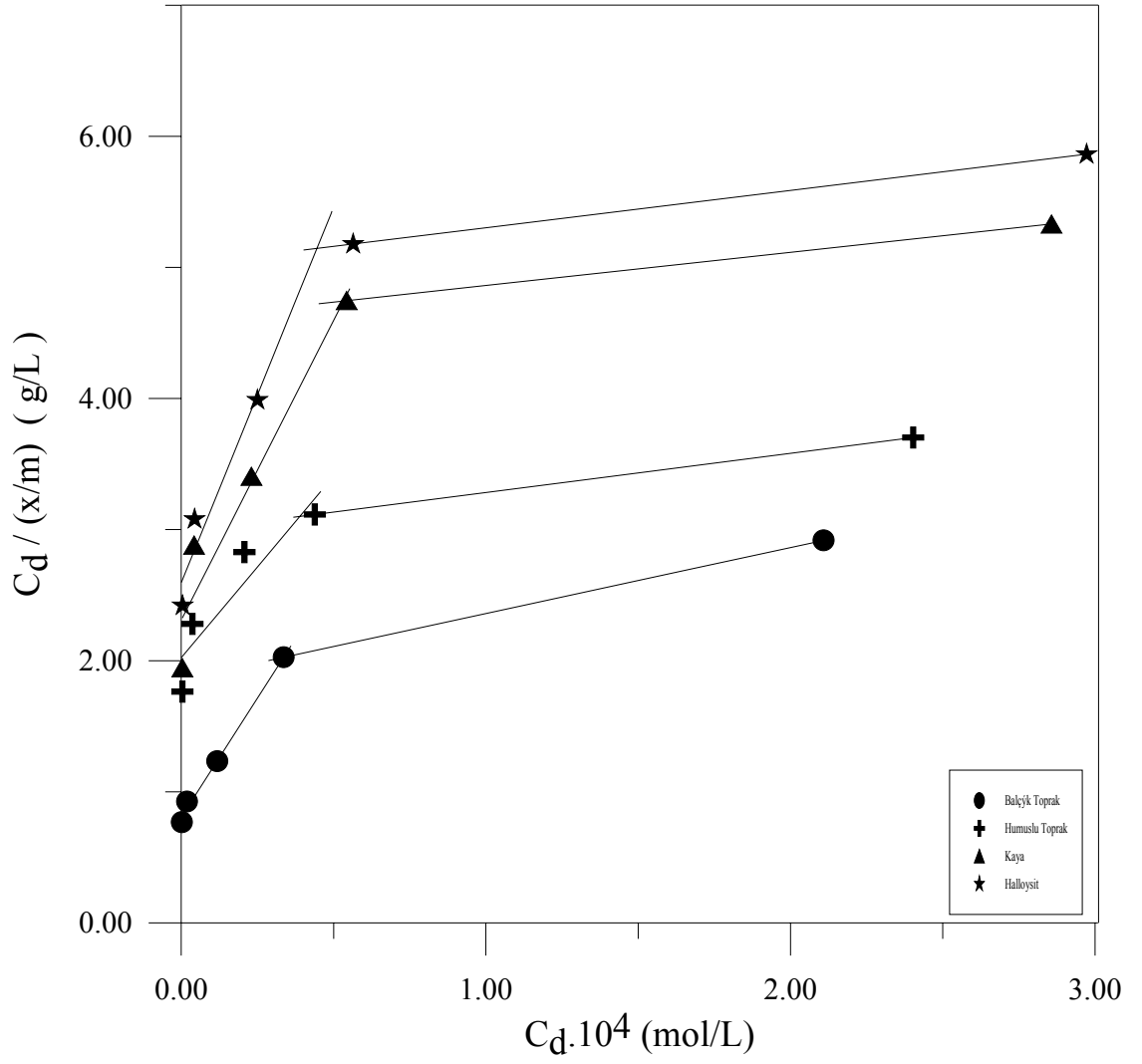


Şekil 4.10: Dört katı örneği için adsorplanan stronsiyum miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki

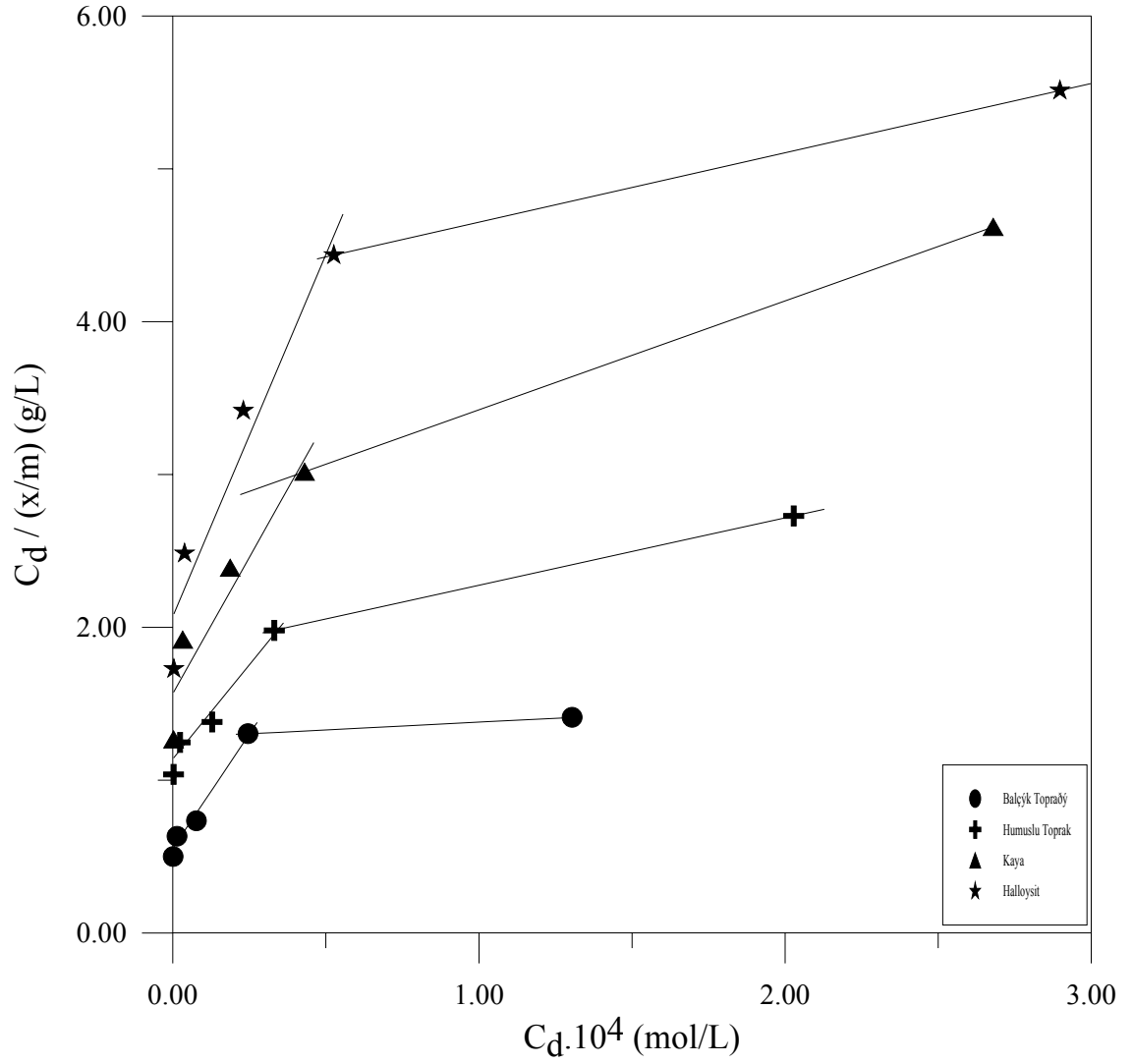
Adsorpsiyon sonuçları Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekline uygulandığında C_d/X ile C_d arasında çizilen grafikten iki farklı doğrular elde edildi. Doğruların eğimlerinden ve ordinatı kesme değerlerinden adsorpsiyon denge sabiti $K_{1,2}$, adsorpsiyon kapasitesi $X_{m1,2}$ ve koralasyon katsayıları bulundu. Sonuçlar Tablo 4.2 ve Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de verildi.

Tablo 4.2: Langmuir adsorpsiyon izoterminin sabitleri

Sabitler	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
K_1	4.503	5.394	1.369	2.163	1.980	2.279	2.209	2.284
K_2	0.271	0.782	0.100	0.240	0.055	0.263	0.057	2.203
X_{m1}	0.275	0.334	0.361	0.406	0.219	0.280	0.174	0.211
X_{m2}	1.987	9.764	3.352	2.266	3.956	1.404	3.515	2.203
r_1	0.997	0.992	0.921	0.986	0.963	0.943	0.961	0.968
r_2	1	1	1	1	1	1	1	1



Şekil 4.11: Sezyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi

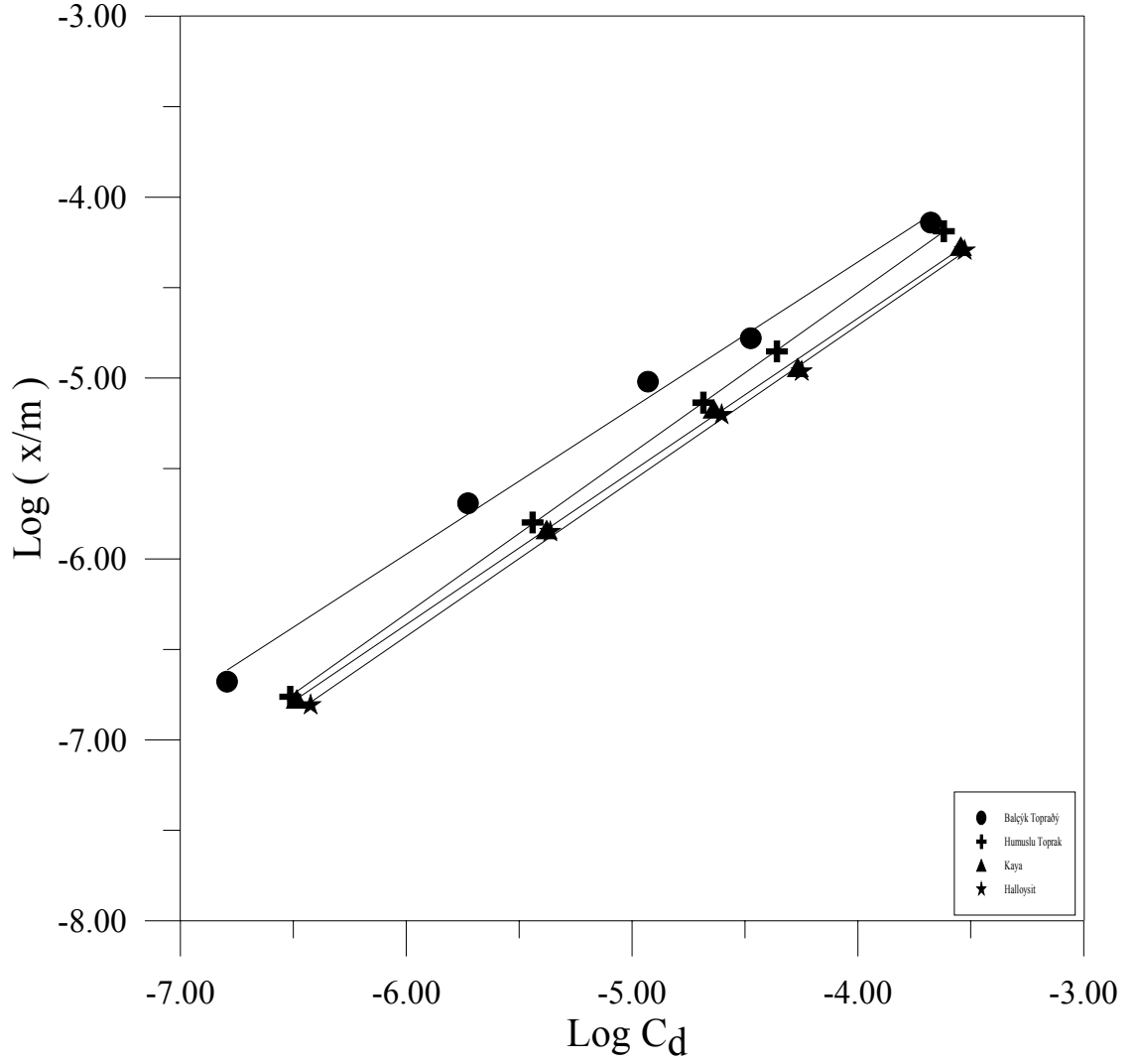


Şekil 4.12 : Stronsiyum için Langmuir izotermi

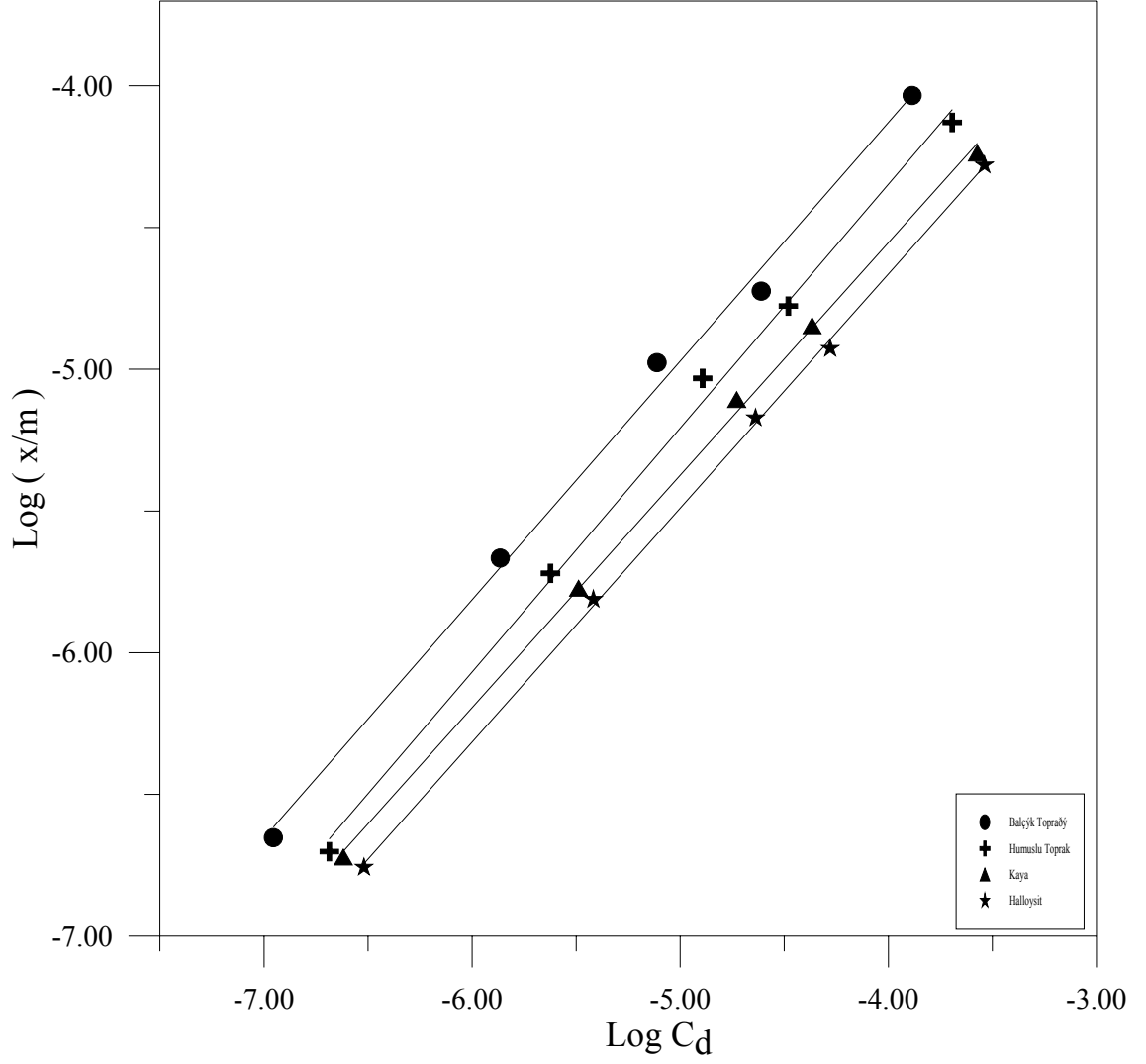
Deneysel sonuçlar Freundlich izoterminin doğrusal şekline uygulandı ve $\text{Log } X/m$ ile $\text{Log } C_d$ arasında çizilen grafiklerin eğiminden ve ordinatı kesme değerlerinden n , k sabitleri hesaplandı. Sezyum ve stronsiyumun her ikisi için $n < 1$ olarak bulundu. Sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verildi.

Tablo 4.3: Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Sabitler	BalçıkToprağı		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	Cs ⁺	Sr ⁺⁺	Cs ⁺	Sr ⁺⁺	Cs ⁺	Sr ⁺⁺	Cs ⁺	Sr ⁺⁺
$k \cdot 10^2$	7,4	17,24	10,47	12,39	5,20	5,33	5,37	4,35
n	0,807	0,842	0,887	0,860	0,846	0,820	0,859	0,826
r	0,997	0,998	0,999	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999



Şekil 4.13: Sezyum için Freundlich izotermi

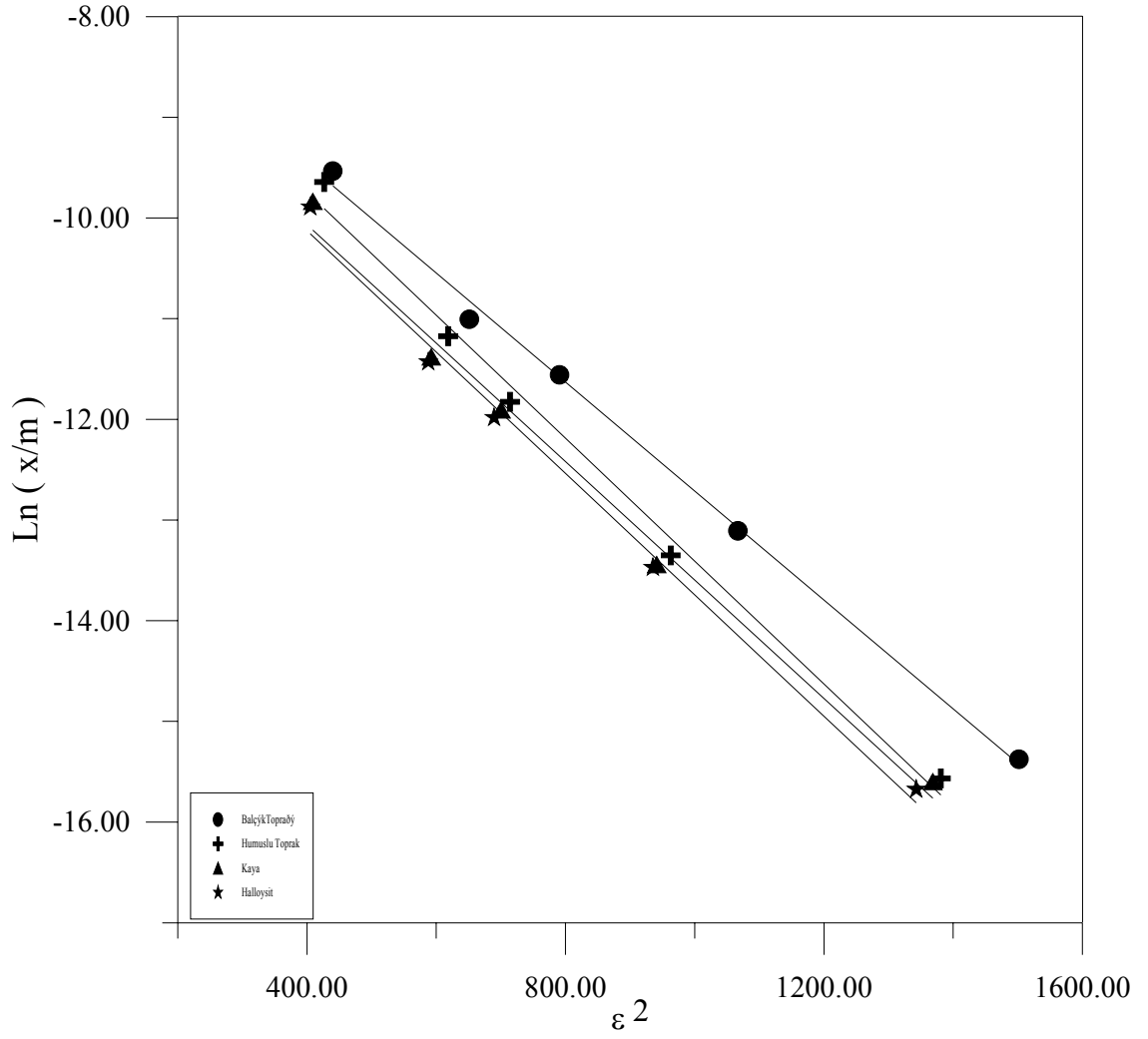


Şekil 4.14: Stronsiyum için Freundlich izotermi

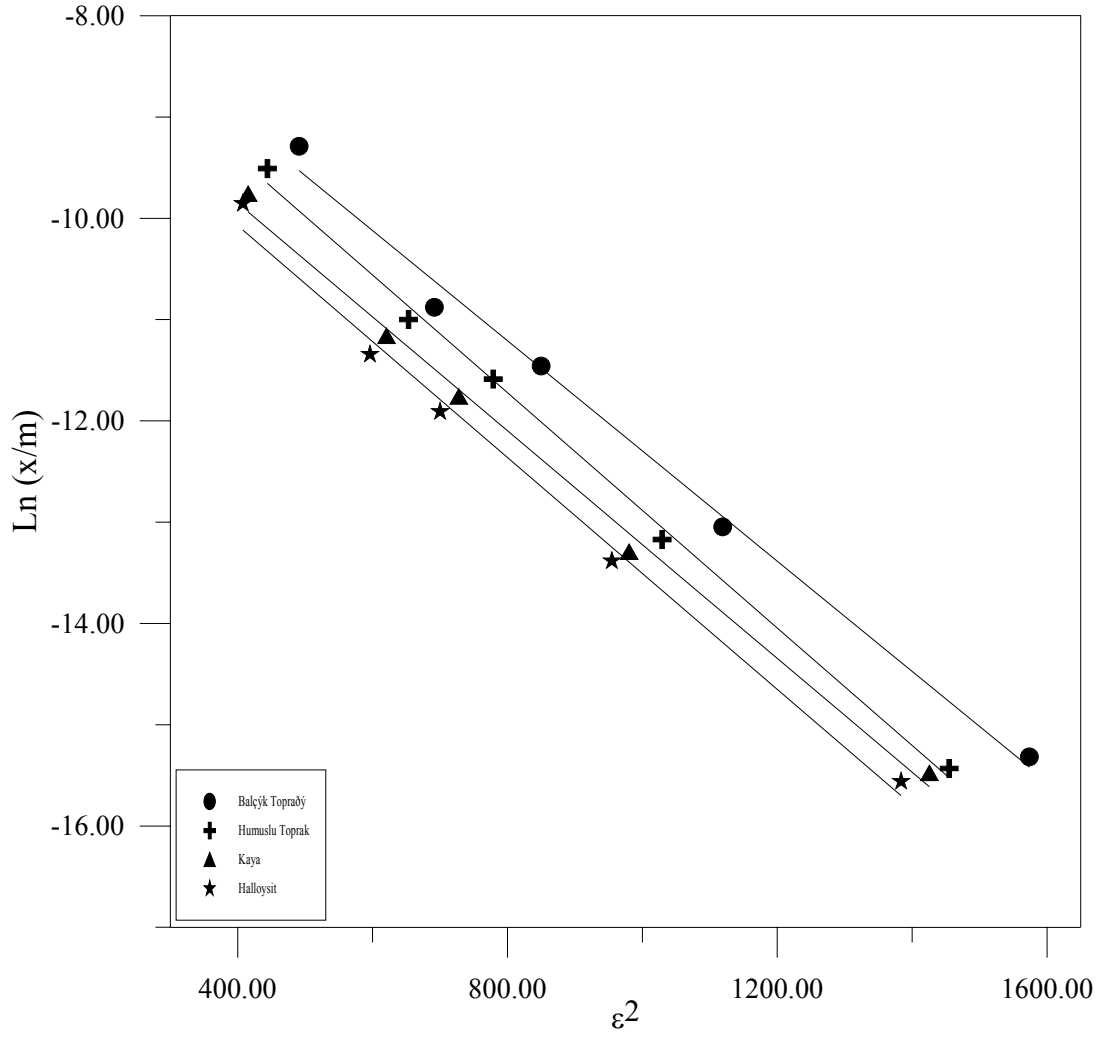
Dubinin – Radushkevich (D-R) izoterminin doğrusal şekli $\ln X/m$ ile ε^2 arasında çizilen grafikler Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’ de gösterildi. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi X_m ve adsorpsiyon enerjisi E değerleri Tablo 4.4’ de verildi.

Tablo 4.4: Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Sabitler	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
$X_m \cdot 10^3$	0,674	1,051	0,672	0,845	0,446	0,498	0,445	0,416
E	9,615	9,589	9,053	9,279	9,222	9,435	9,109	9,348
r	0,999	0,997	0,996	0,999	0,995	0,998	0,996	0,996



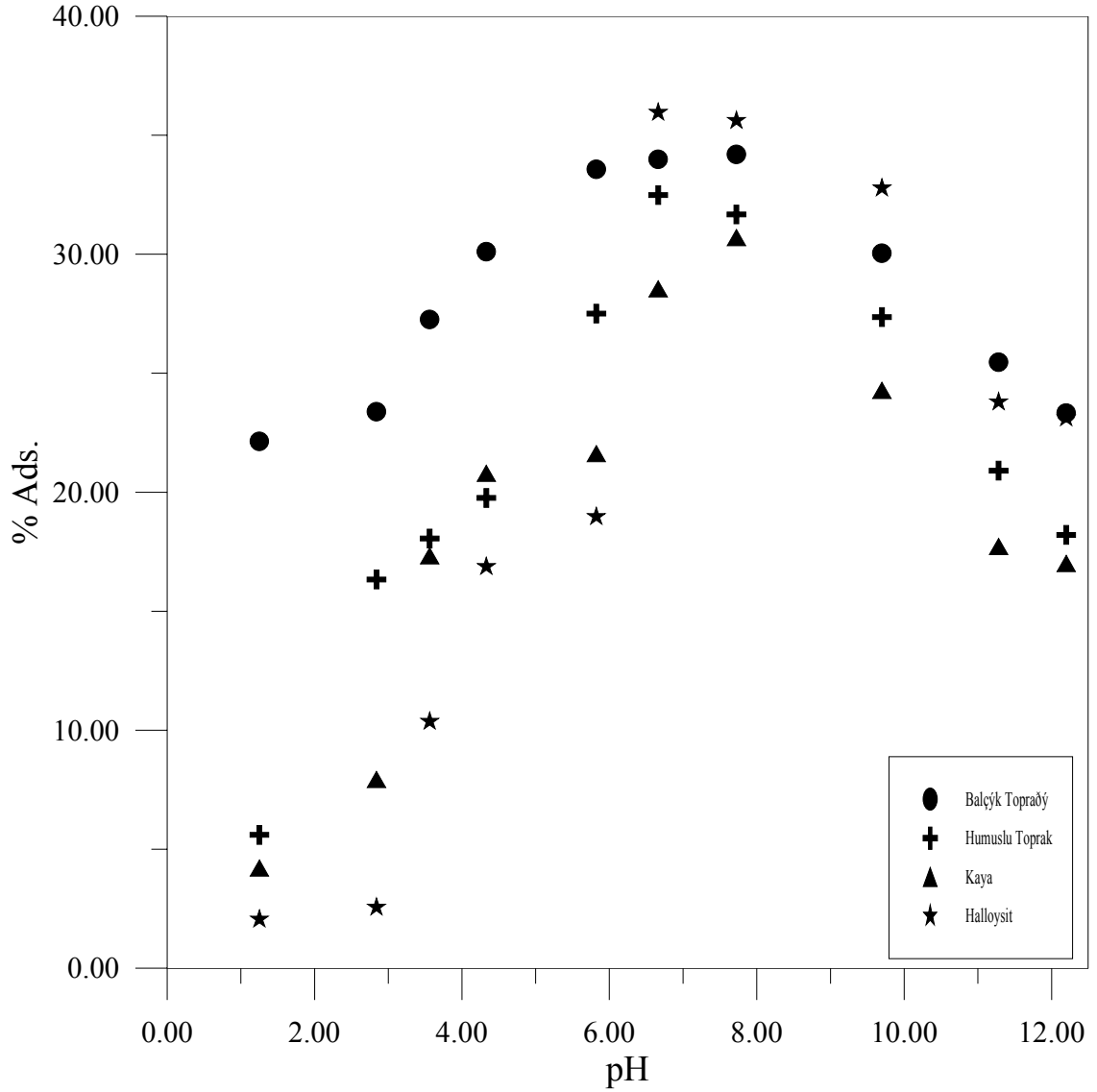
Şekil 4.15: Sezyum için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi



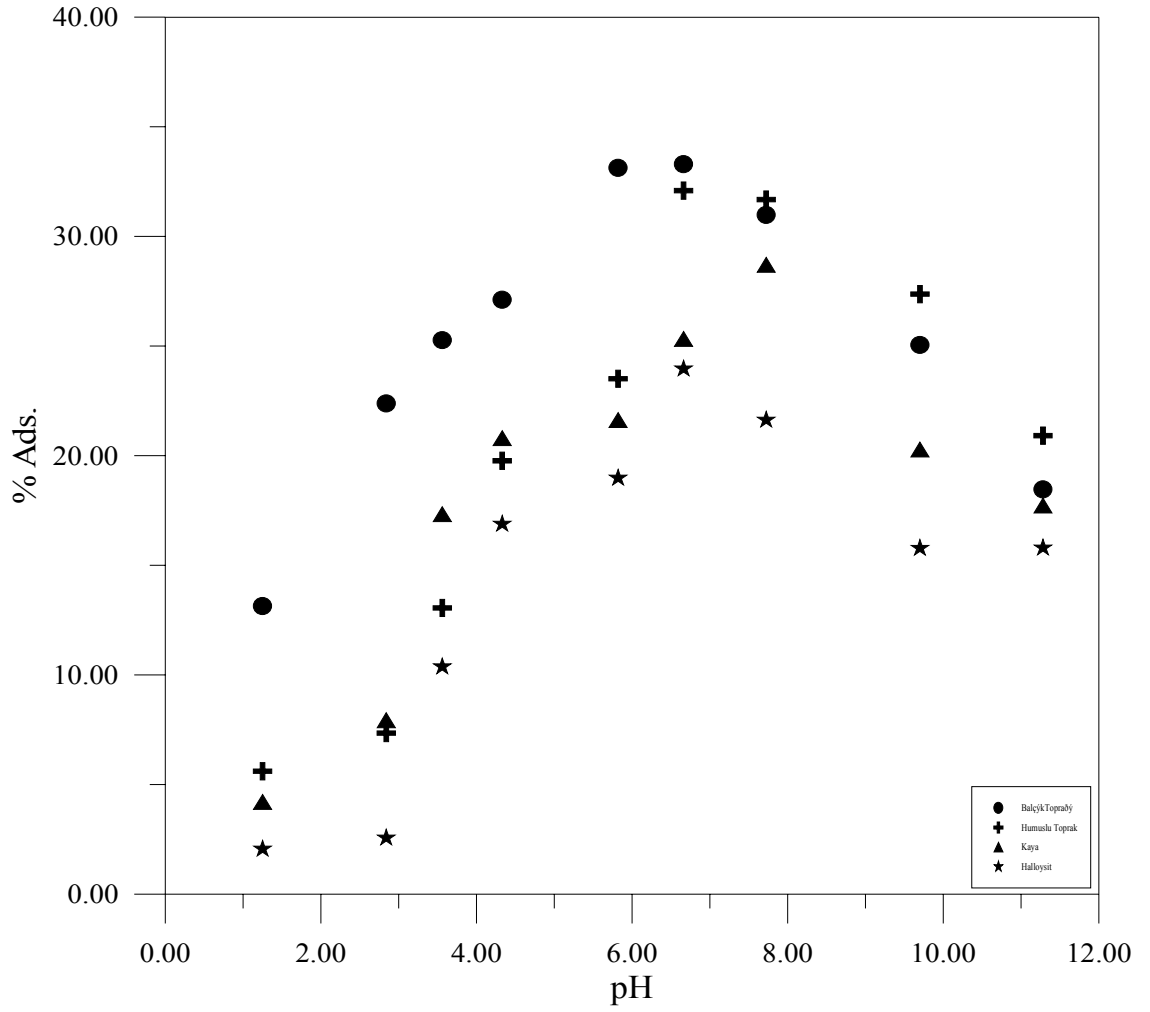
Şekil 4.16: Stronsiyum için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi değışimi

3.5. SEZYUM VE STRONSIYUM ÇÖZELTİSİNİN ADSORPSİYONUNA PH'IN ETKİSİ

Sezyum ve stronsiyum klorür çözeltisinin toprak örnekleri tarafından adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek için 25 °C de 1.10^{-2} M çözelti hazırlandı. pH=1-12 aralığında çalışıldı. pH ayarlaması düşük pH'lar için 0.1 M HCl ile yüksek pH'lar için 0.1 M NaOH ile yapıldı. %Adsorpsiyonla pH değerleri arasında grafik çizildi (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18). % adsorpsiyon değerlerinin asidik bölgede arttığı, pH=6-7 aralığında maksimuma eriştiği sonra tekrar azaldığı görüldü.



Şekil 4.17: Sezyumun dört katı üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



Şekil 4.18 : Stronsiyumun dört katı üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

4.6. SEZYUM VE STRONSIYUM ÇÖZELTİSİNİN ADSORPSİYONUNUN KİNETİK İNCELENMESİ

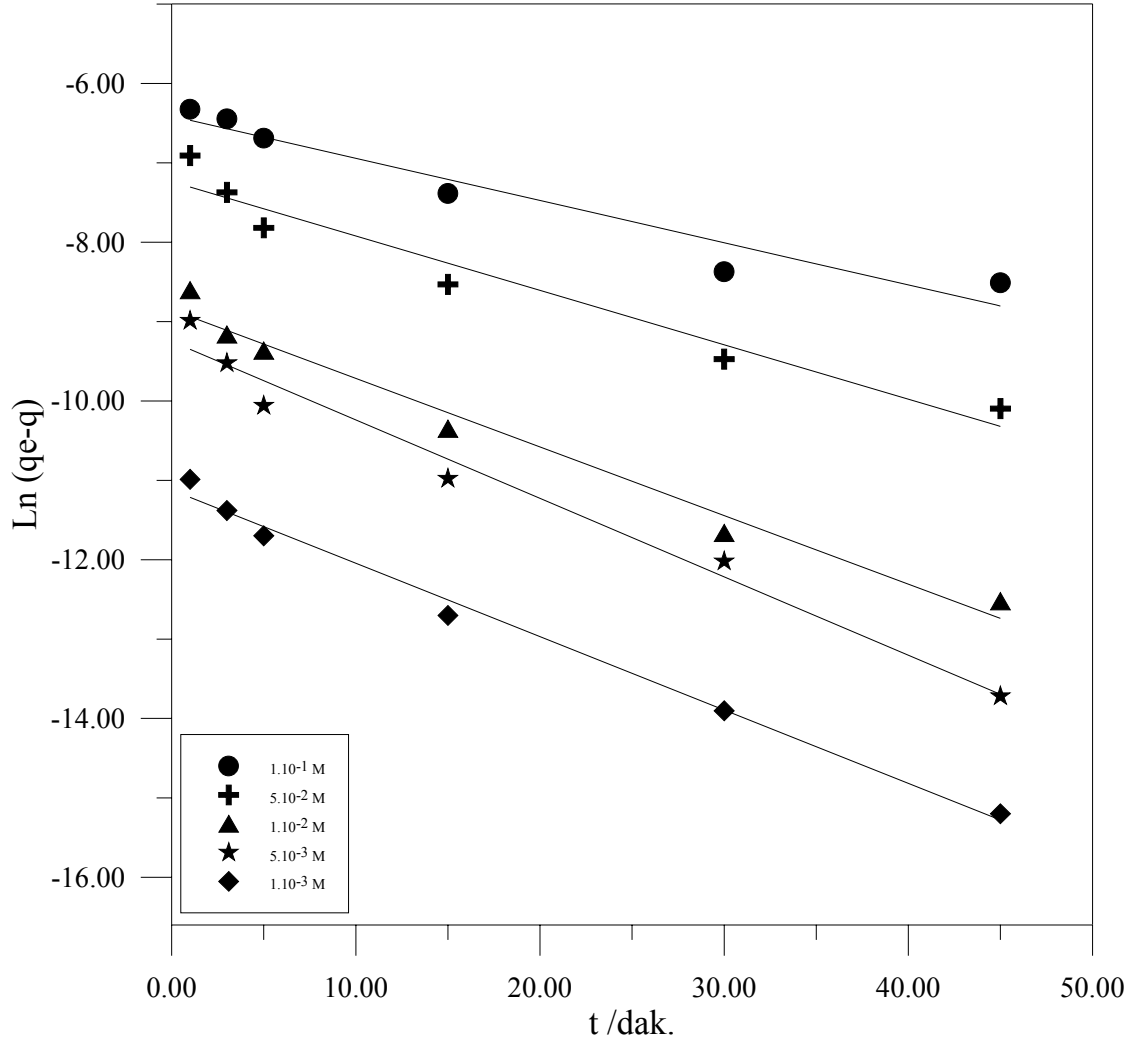
Adsorpsiyon kinetiği seyreltik ve derişik olmak üzere iki farklı konsantrasyon aralığında incelendi. Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin adsorpsiyonunun zamanla değişimi 25 °C sabit sıcaklıkta incelendi. Adsorpsiyon sonuçları Lagergren eşitliğinin doğrusal şekline uygulanarak $\ln(q_e - q)$ ile zaman arasında çizilen grafikten (Şekil 4.19 - 4.34, Tablo 4.5a ve Tablo 4.5b) hız sabiti k ve koralasyon katsayısı bulundu .

Tablo 4.5a: Sezyum için Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

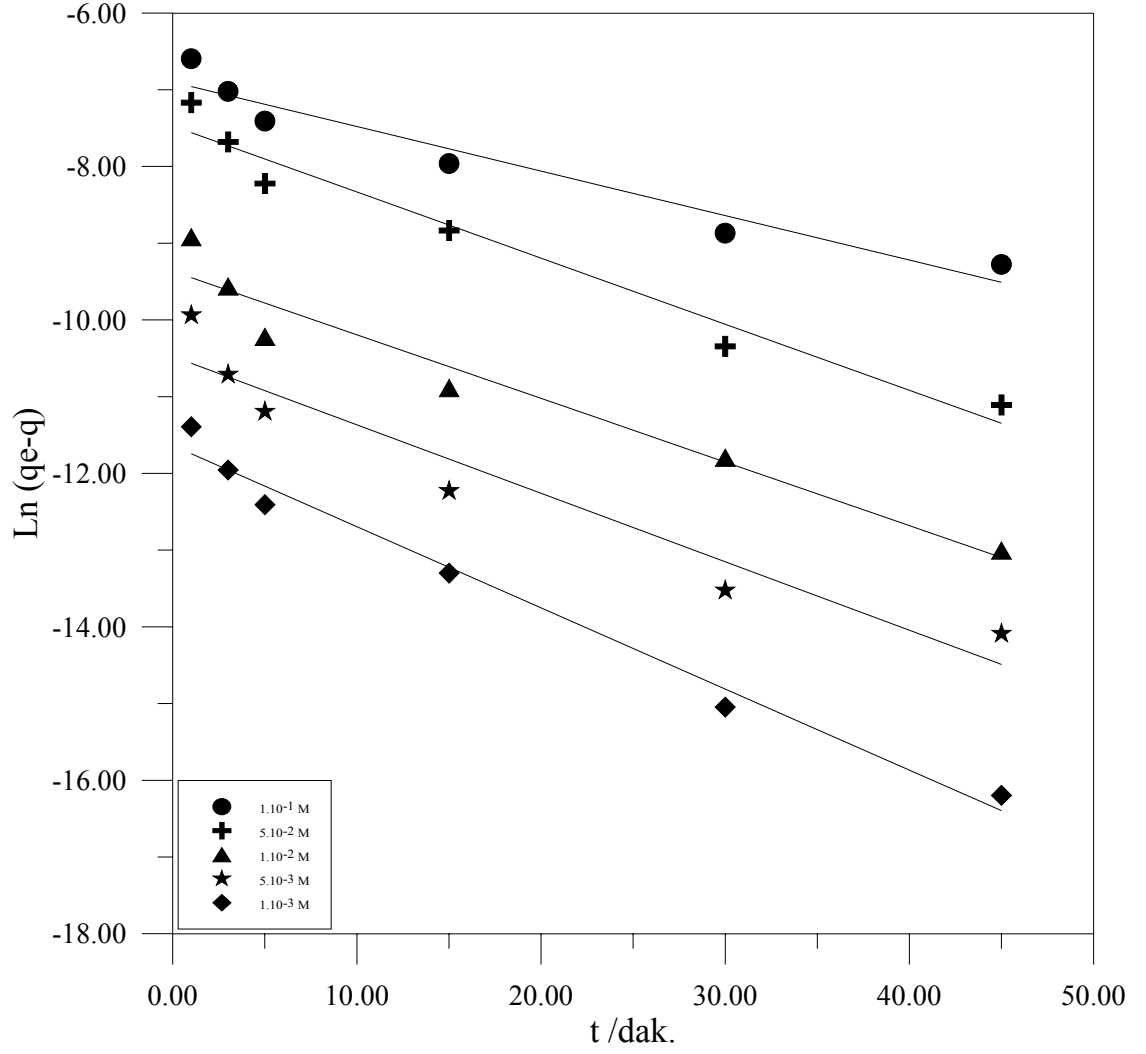
Kons(M)	BalçıkToprağı		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	k	r	k	r	k	r	k	r
10 ⁻¹	0,052	0,978	0,058	0,970	0,099	0,998	0,107	0,950
510 ⁻²	0,068	0,957	0,086	0,982	0,100	0,998	0,114	0,977
1.10 ⁻²	0,085	0,985	0,083	0,974	0,094	0,988	0,137	0,993
5.10 ⁻³	0,092	0,999	0,089	0,964	0,099	0,991	0,160	0,990
1.10 ⁻³	0,093	0,982	0,105	0,991	0,075	0,987	0,188	0,992
5.10 ⁻⁴	0,080	0,987	0,101	0,990	0,098	0,984	0,097	0,981
1.10 ⁻⁴	0,111	0,989	0,086	0,980	0,093	0,989	0,087	0,986
5.10 ⁻⁵	0,112	0,986	0,079	0,962	0,091	0,960	0,113	0,991
1.10 ⁻⁵	0,116	0,987	0,088	0,967	0,094	0,960	0,143	0,971
1.10 ⁻⁶	0,104	0,965	0,094	0,972	0,093	0,972	0,129	0,990

Tablo 4..5b: Stronsiyum için Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

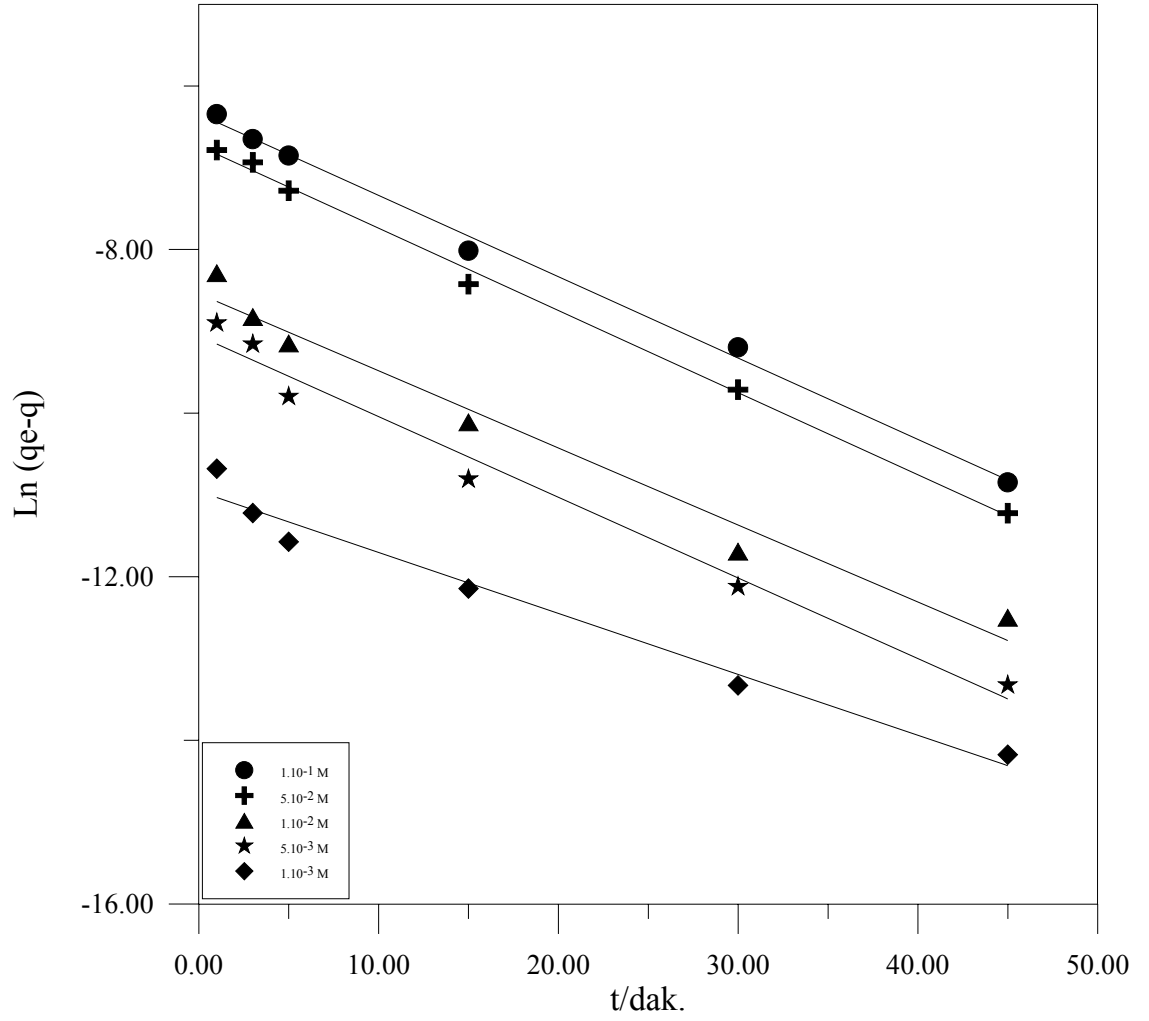
Kons(M)	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	k	r	k	r	k	r	k	r
10 ⁻¹	0,065	0,958	0,064	0,974	0,114	0,994	0,089	0,991
510 ⁻²	0,126	0,990	0,075	0,990	0,115	0,983	0,089	0,994
1.10 ⁻²	0,116	0,993	0,076	0,984	0,132	0,996	0,072	0,985
5.10 ⁻³	0,114	0,991	0,104	0,979	0,117	0,988	0,064	0,979
1.10 ⁻³	0,101	0,976	0,094	0,969	0,113	0,980	0,071	0,901
5.10 ⁻⁴	0,071	0,952	0,116	0,970	0,084	0,954	0,096	0,992
1.10 ⁻⁴	0,083	0,982	0,101	0,997	0,098	0,988	0,099	0,984
5.10 ⁻⁵	0,075	0,971	0,104	0,977	0,095	0,987	0,092	0,992
1.10 ⁻⁵	0,068	0,911	0,113	0,959	0,102	0,997	0,103	0,991
1.10 ⁻⁶	0,044	0,924	0,139	0,982	0,213	0,992	0,119	0,980



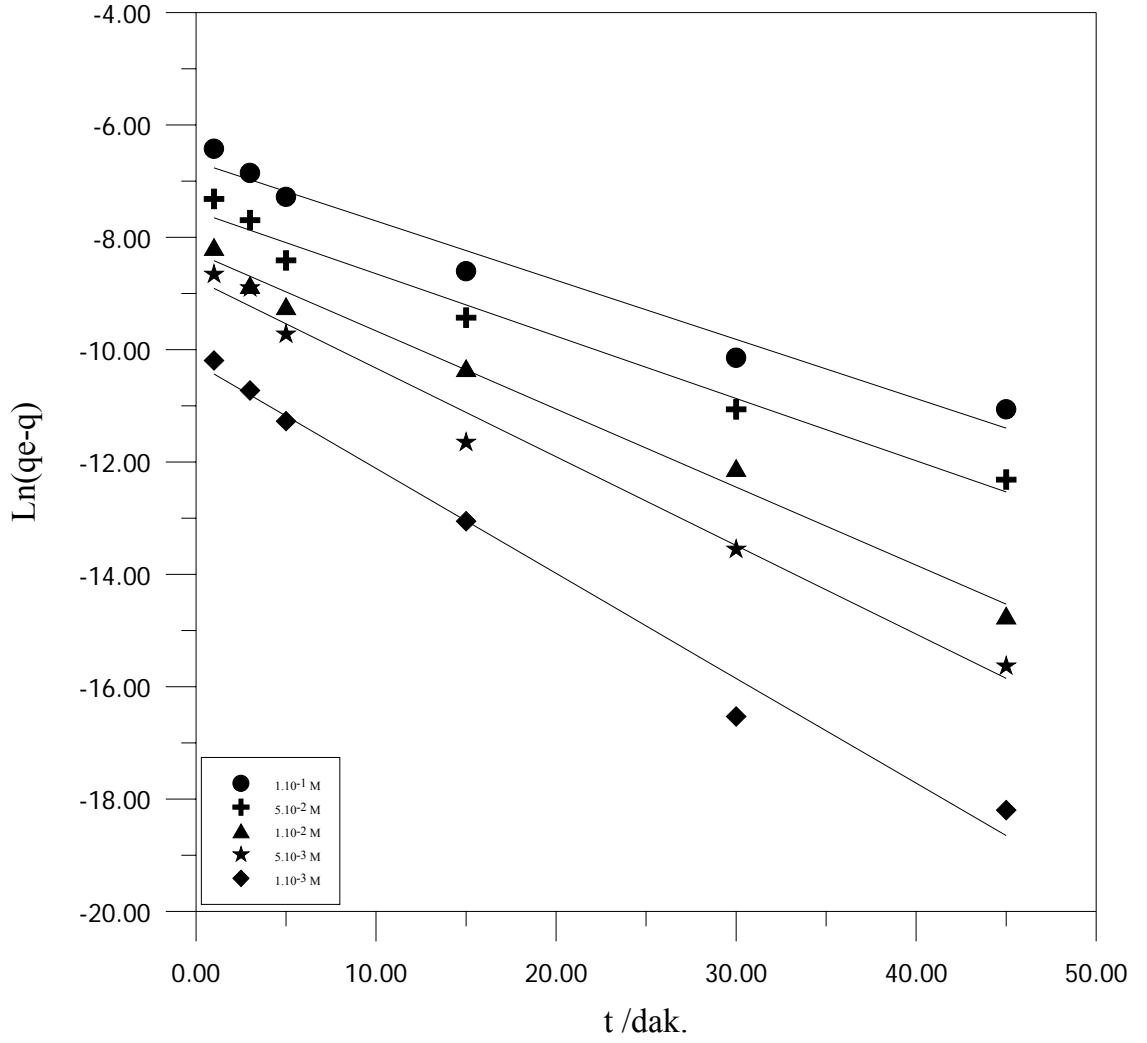
Şekil 4.19: Değişik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



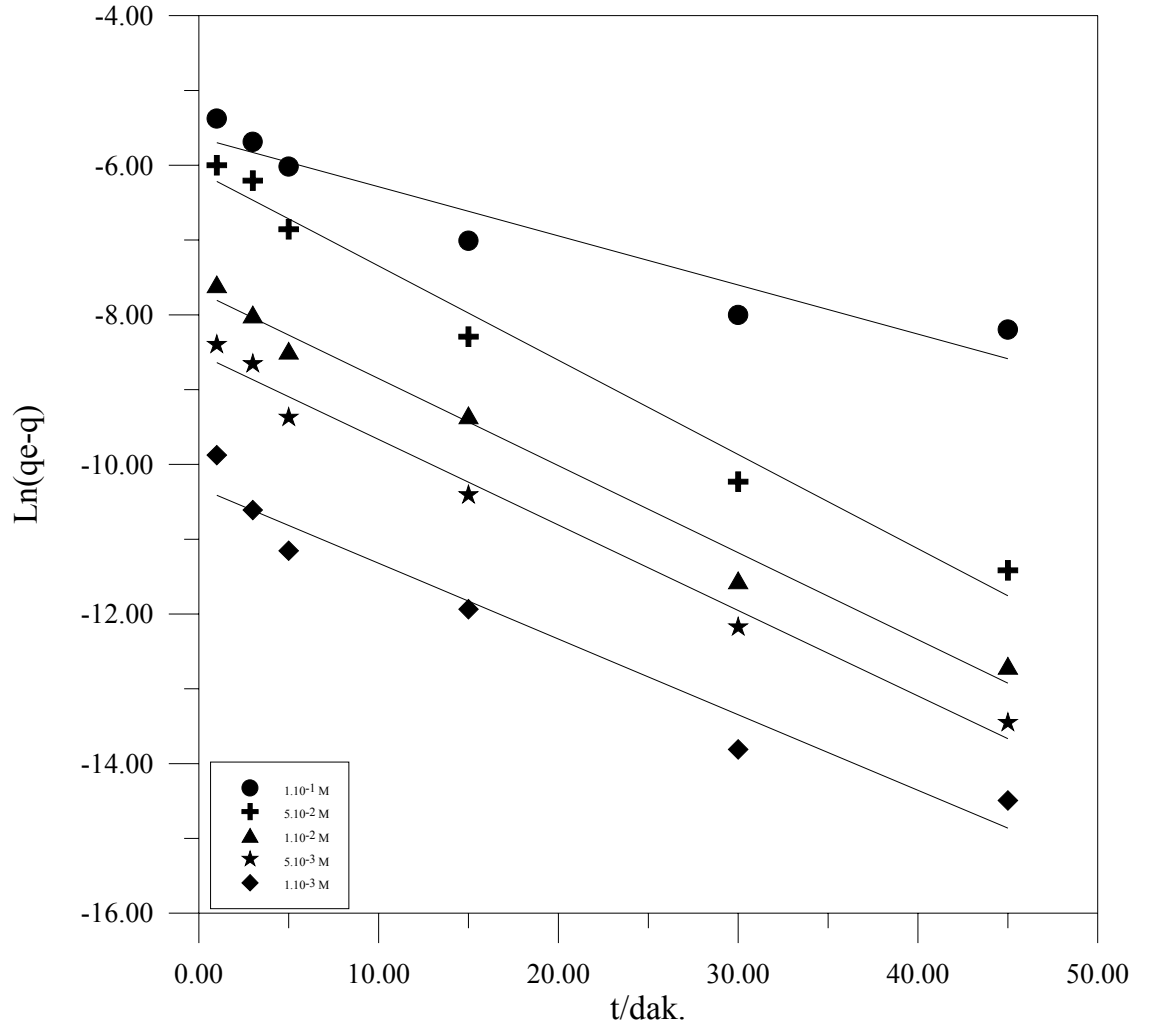
Şekil 4.20: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



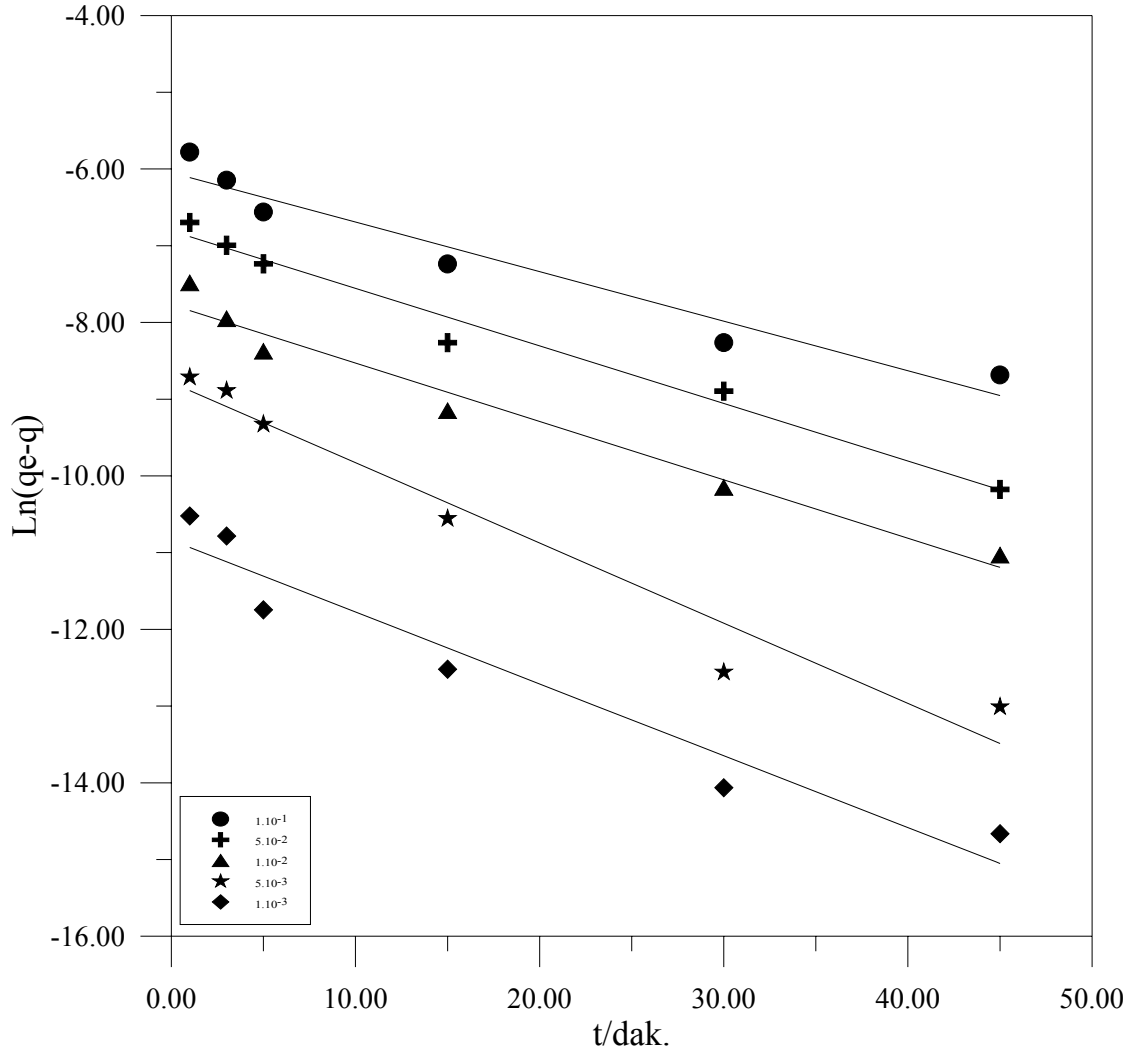
Şekil 4.21: Değişik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



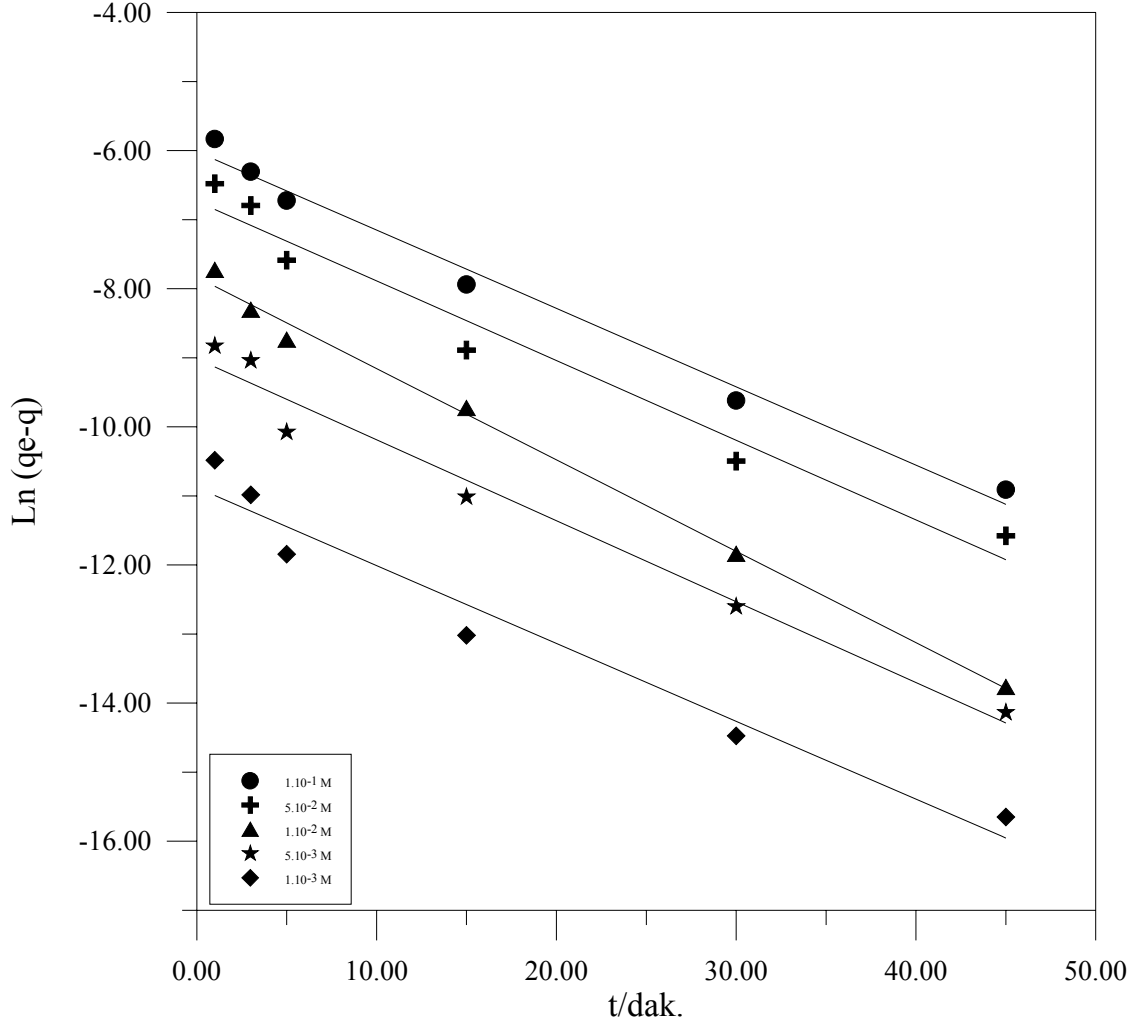
Şekil 4.22: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



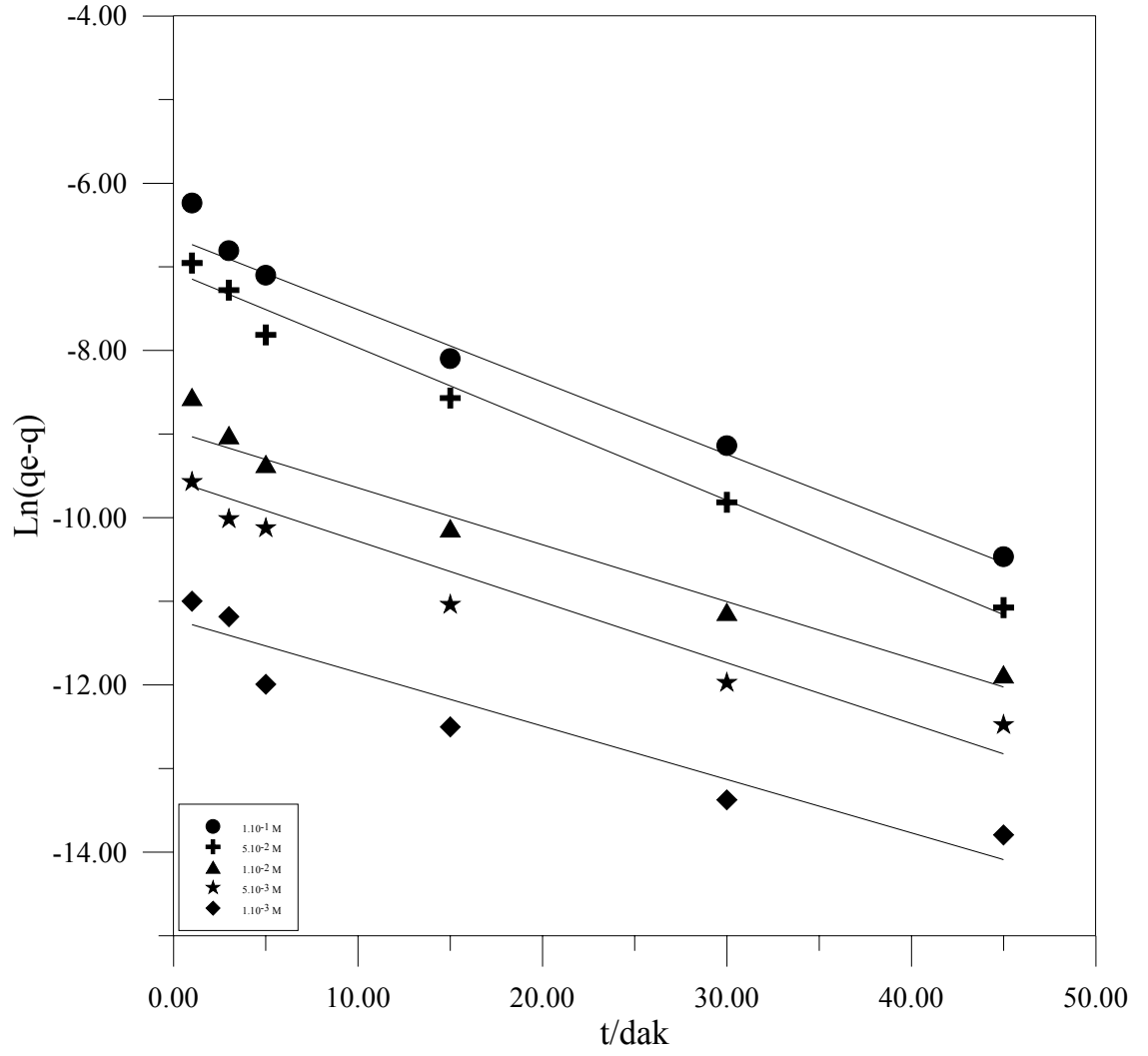
Şekil 4.23: Değişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



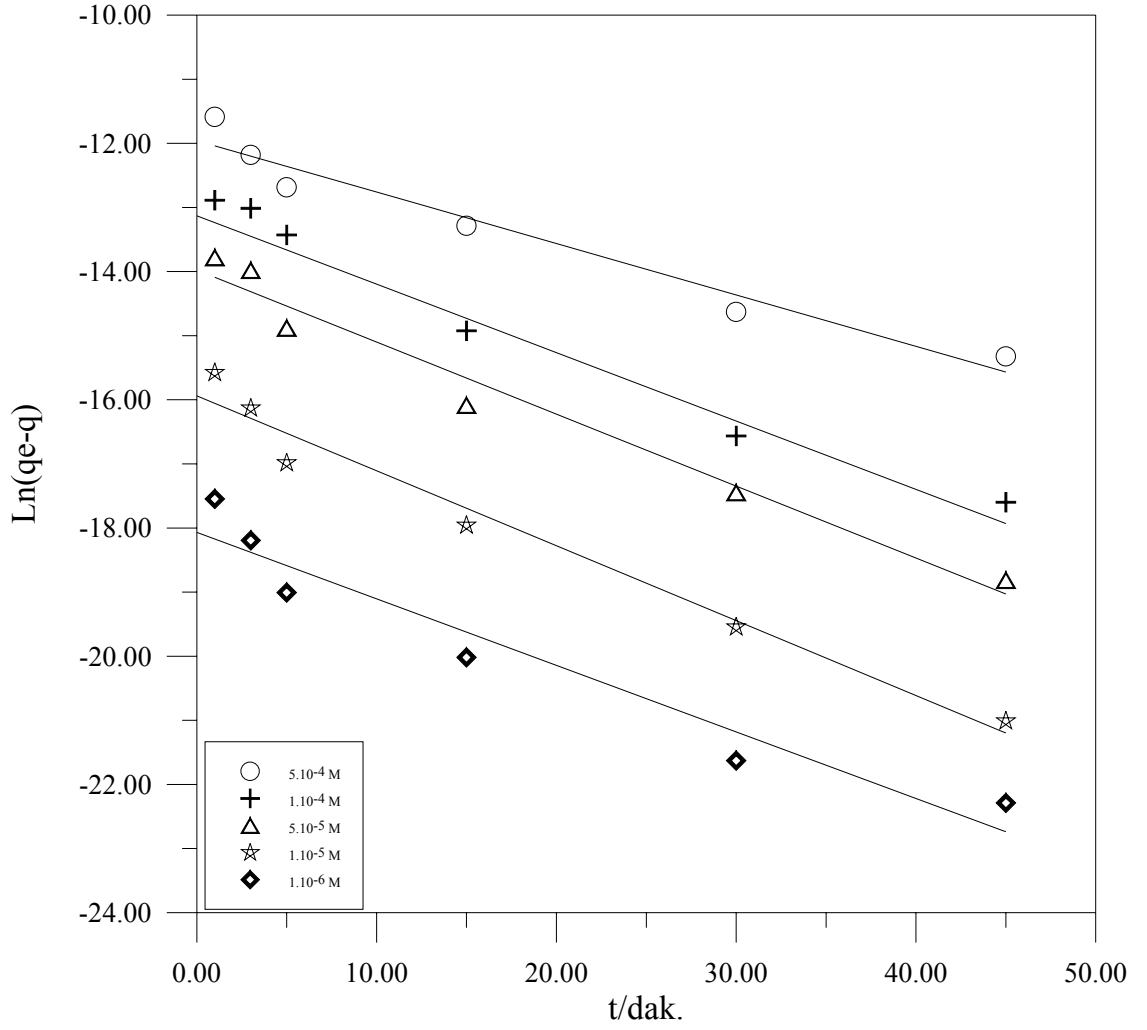
Şekil 4.24: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



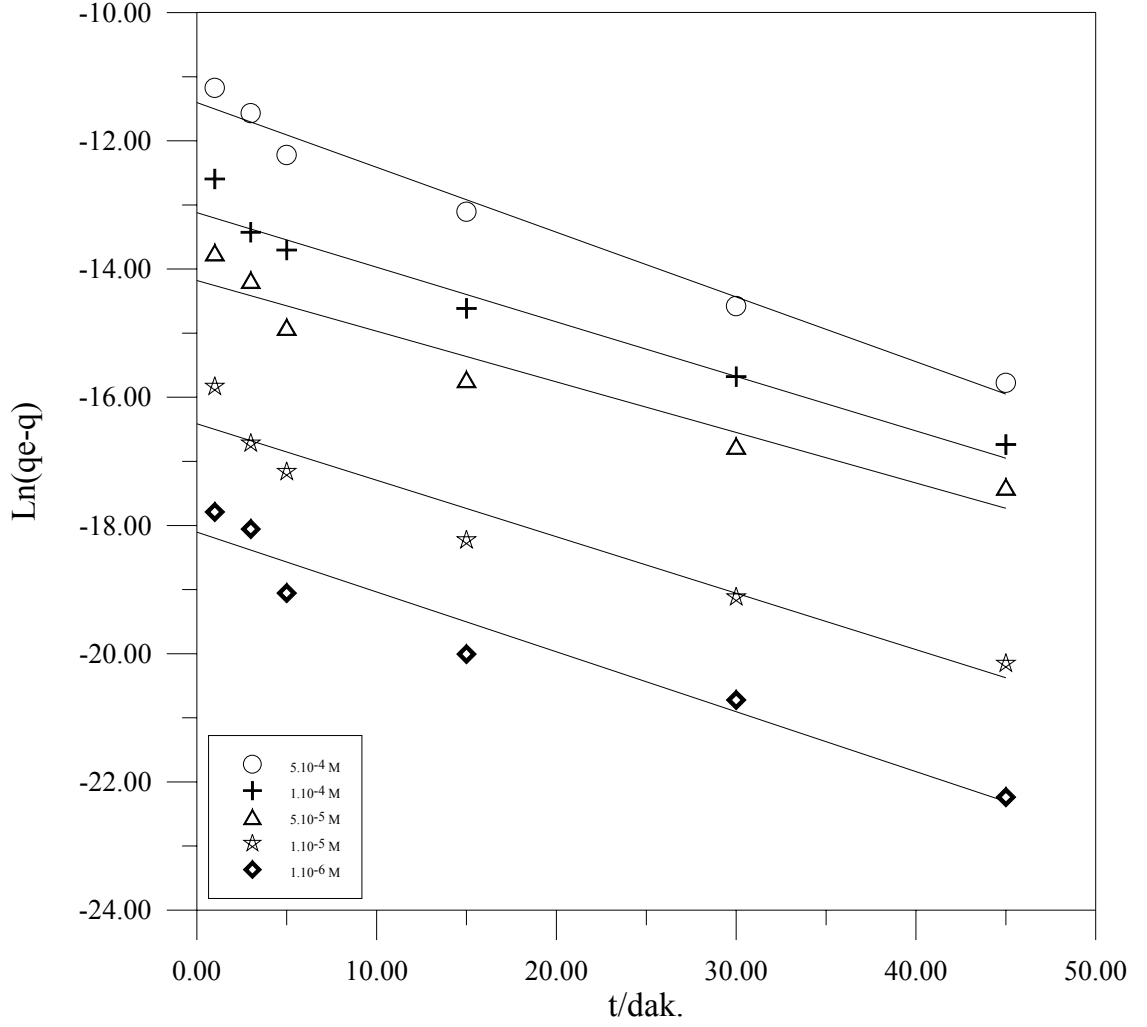
Şekil 4.25: Değişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



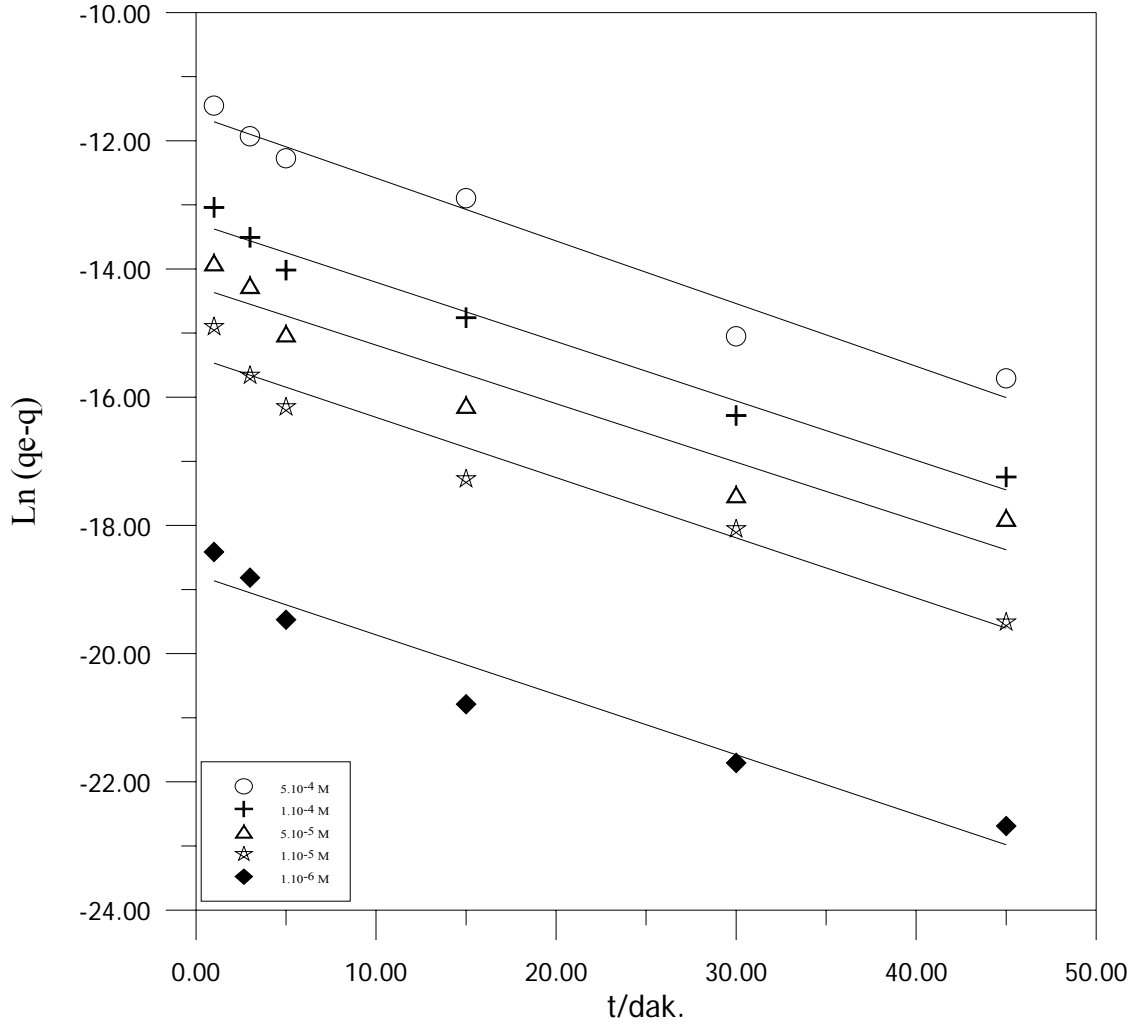
Şekil 4.26: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



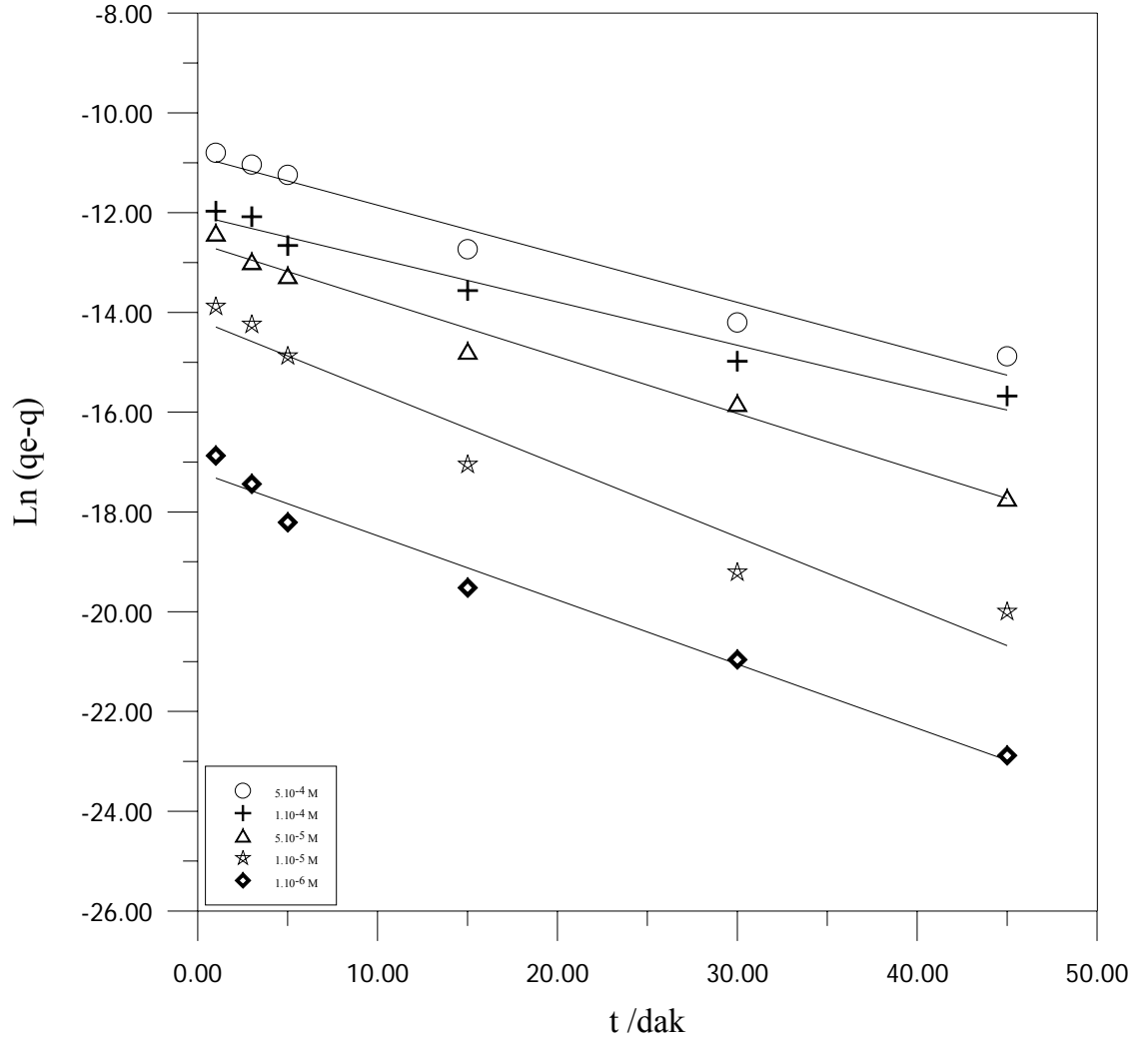
Şekil 4.27: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



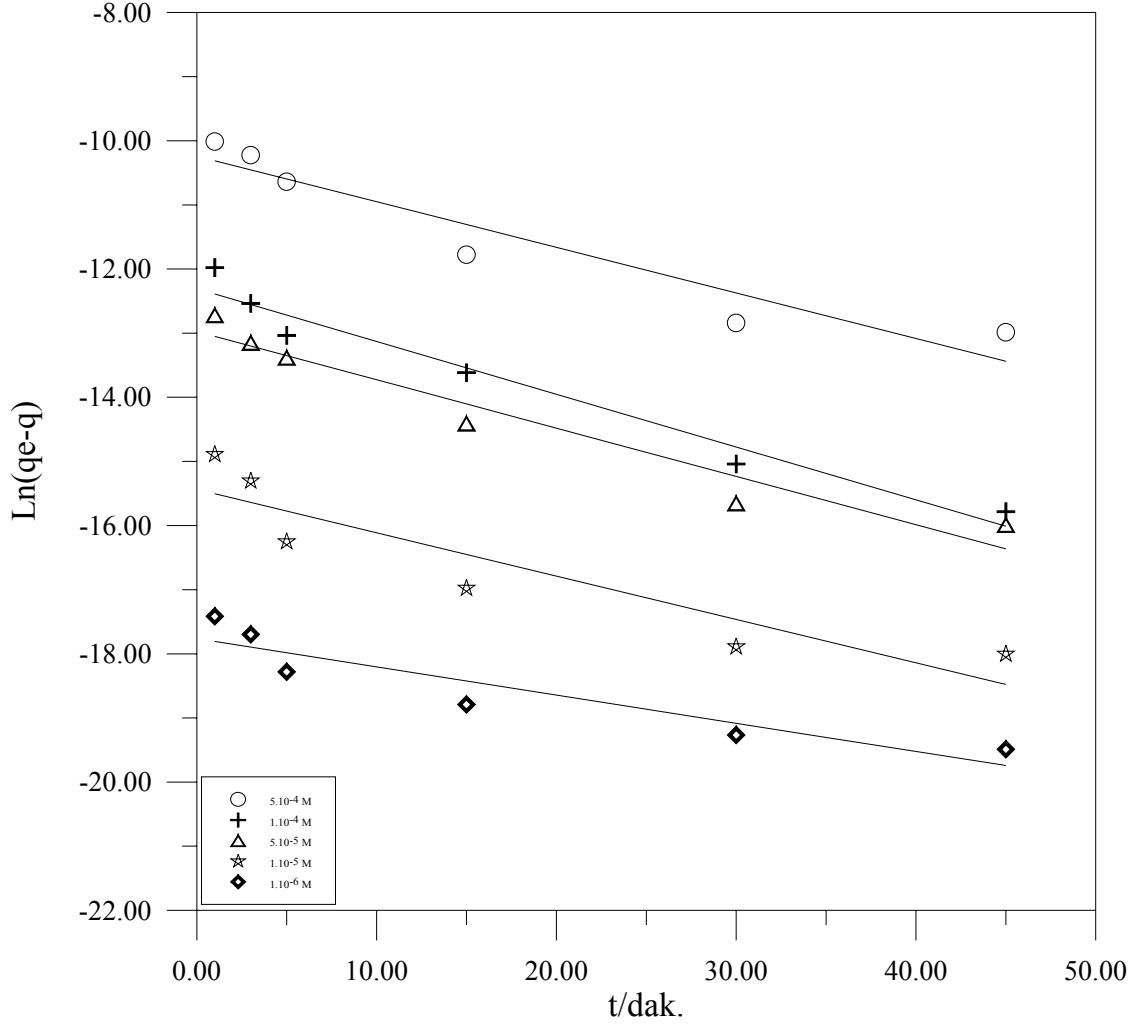
Şekil 4.28: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



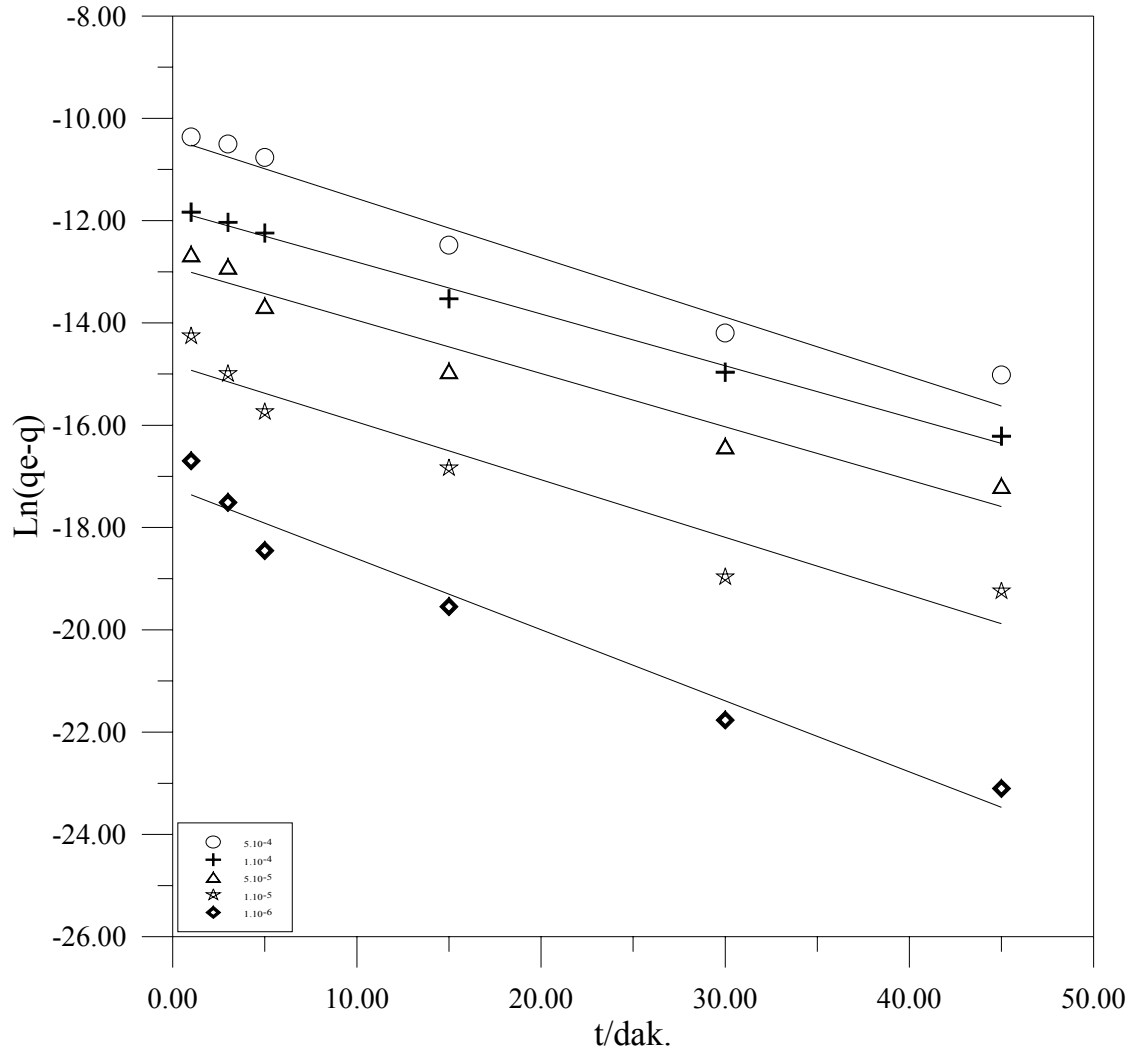
Şekil 4.29: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



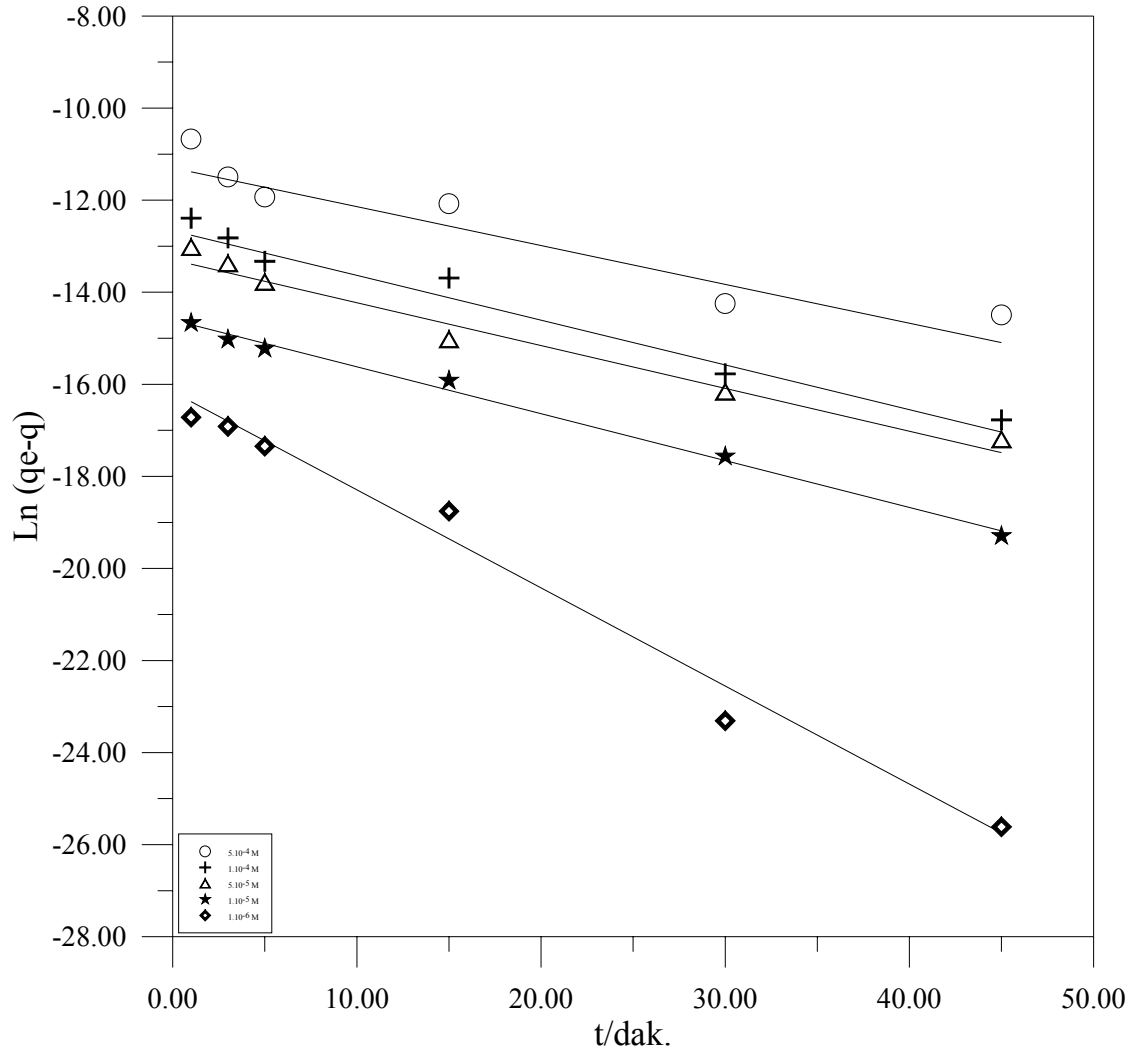
Şekil 4.30: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



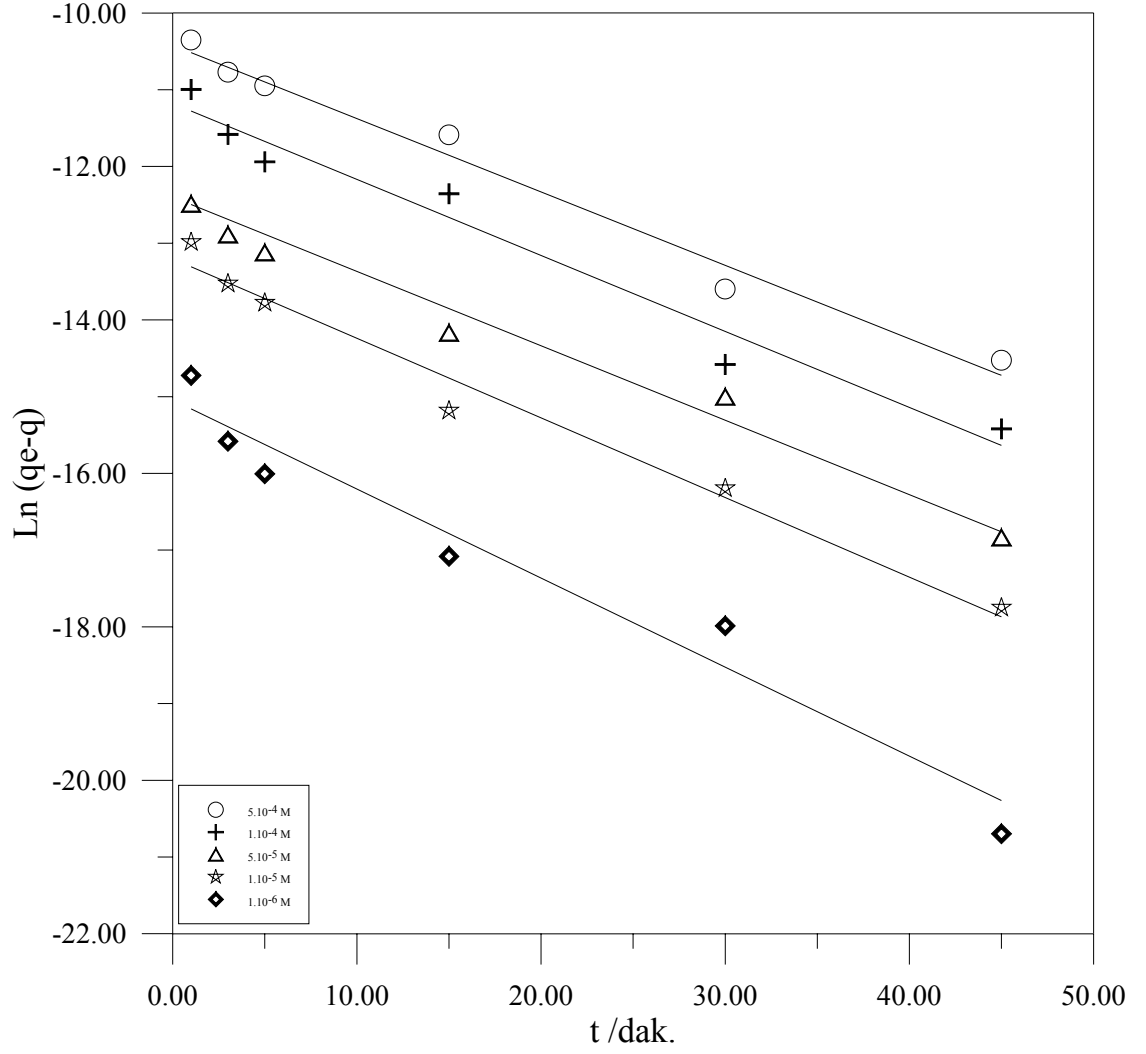
Şekil 4.31: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.32: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.33: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.34: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması

Kinetik eğride (Şekil 4.35-4.50) görüldüğü gibi adsorpsiyon reaksiyonunun önce hızlı daha sonra yavaş olarak iki basamaklı yapısını analiz etmek için sonuçlar McKay eşitliğine uygulandı. $\ln(1-F)$ ile t zaman arasında çizilen grafiklerden k_1 ve k_2 hız sabitleri hesaplandı (Tablo 4.6a).

Tablo 4.6a: Sezyum için McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

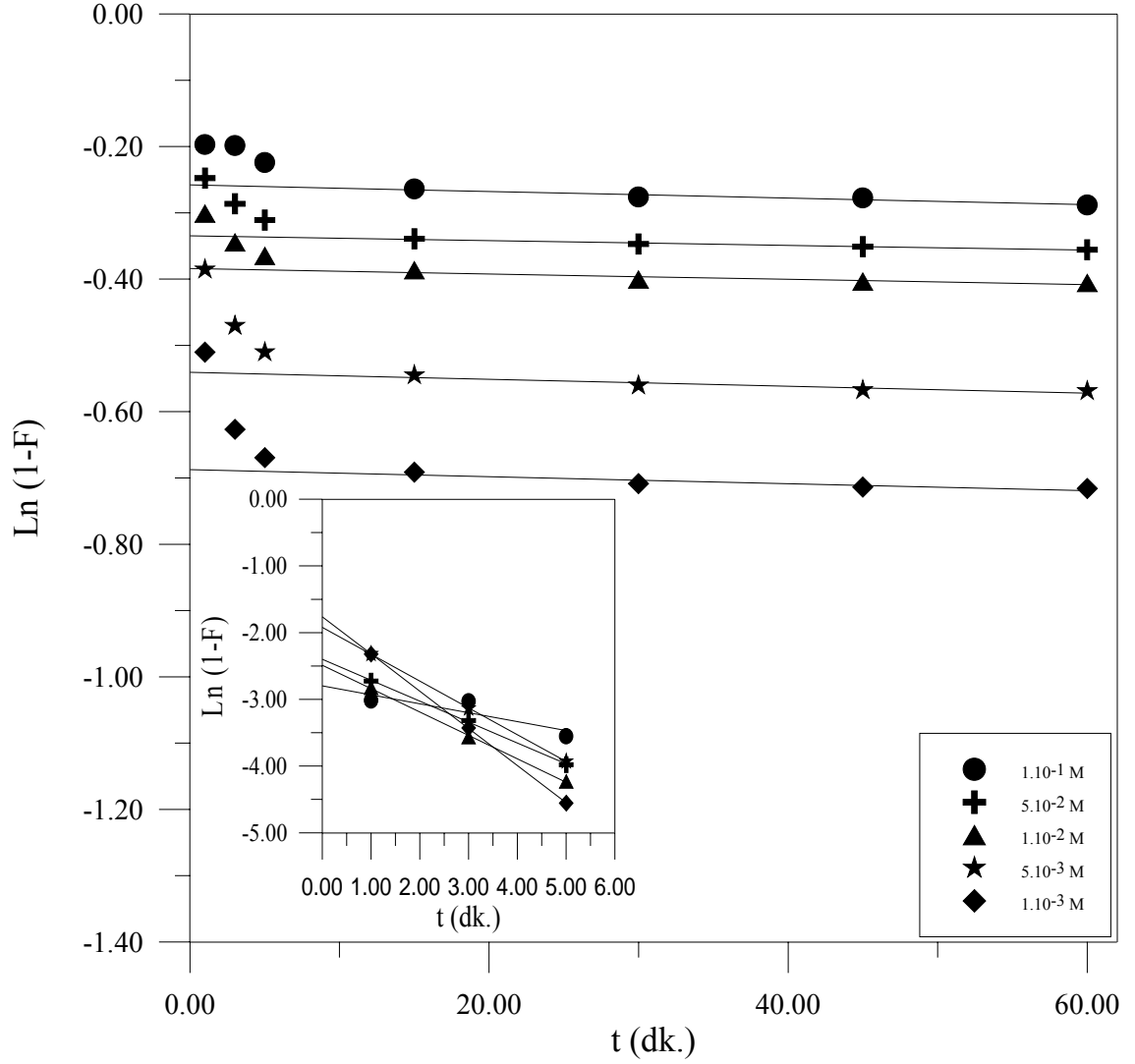
Kons(M)	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak	
	k_1	k_2	k_1	k_2
10^{-1}	$2,230.10^{-3}$	$8,250.10^{-6}$	$1,099.10^{-2}$	$6,770.10^{-6}$
5.10^{-2}	$5,22.10^{-3}$	$5,965.10^{-6}$	$6,934.10^{-3}$	$5,883.10^{-6}$
1.10^{-2}	$5,846.10^{-3}$	$6,686.10^{-6}$	$1,114.10^{-2}$	$2,077.10^{-6}$
5.10^{-3}	$6,702.10^{-3}$	$8,719.10^{-6}$	$7,644.10^{-3}$	$5,880.10^{-6}$
1.10^{-3}	$9,296.10^{-3}$	$8,820.10^{-6}$	$1,453.10^{-2}$	$3,833.10^{-6}$
5.10^{-4}	$1,808.10^{-2}$	$4,755.10^{-6}$	$5,900.10^{-3}$	$9,676.10^{-6}$
1.10^{-4}	$8,797.10^{-3}$	$8,767.10^{-6}$	$6,942.10^{-3}$	$7,946.10^{-6}$
5.10^{-5}	$9,724.10^{-3}$	$1,226.10^{-5}$	$8,196.10^{-3}$	$4,722.10^{-6}$
1.10^{-5}	$1,288.10^{-2}$	$1,232.10^{-5}$	$9,391.10^{-3}$	$2,400.10^{-6}$
1.10^{-6}	$1,077.10^{-2}$	$1,627.10^{-5}$	$1,133.10^{-2}$	$6,264.10^{-6}$

Kons(M)	Kaya		Halloysit	
	k_1	k_2	k_1	k_2
10^{-1}	$2,708.10^{-3}$	$5,865.10^{-6}$	$4,098.10^{-3}$	$2,540.10^{-6}$
5.10^{-2}	$2,706.10^{-3}$	$8,632.10^{-6}$	$9,102.10^{-3}$	$3,142.10^{-6}$
1.10^{-2}	$4,790.10^{-3}$	$7,925.10^{-6}$	$6,800.10^{-3}$	$7,380.10^{-6}$
5.10^{-3}	$5,395.10^{-3}$	$9,417.10^{-6}$	$5,898.10^{-3}$	$4,036.10^{-6}$
1.10^{-3}	$7,300.10^{-3}$	$1,277.10^{-5}$	$4,952.10^{-3}$	$5,922.10^{-6}$
5.10^{-4}	$5,229.10^{-3}$	$1,160.10^{-5}$	$2,136.10^{-3}$	$1,438.10^{-5}$
1.10^{-4}	$9,146.10^{-3}$	$9,836.10^{-6}$	$3,608.10^{-3}$	$1,811.10^{-5}$
5.10^{-5}	$6,994.10^{-3}$	$4,364.10^{-6}$	$4,093.10^{-3}$	$3,480.10^{-5}$
1.10^{-5}	$6,844.10^{-3}$	$1,109.10^{-5}$	$4,405.10^{-3}$	$2,643.10^{-5}$
1.10^{-6}	$9,341.10^{-3}$	$3,855.10^{-3}$	$6,569.10^{-3}$	$3,314.10^{-5}$

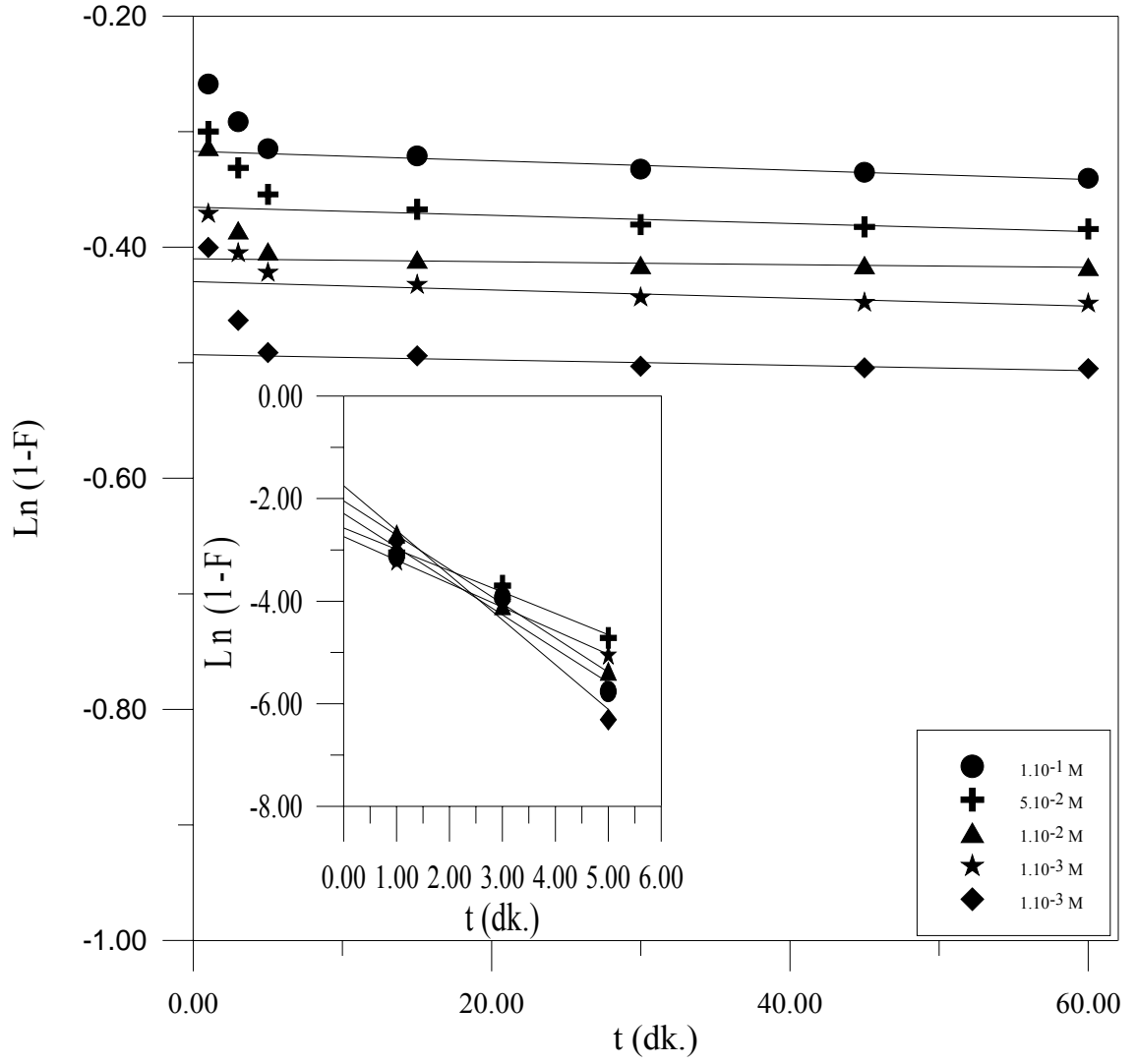
Tablo 4.6b: Stronsiyum için McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

Kons(M)	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak	
	k_1	k_2	k_1	k_2
10^{-1}	$7,743.10^{-3}$	$1,039.10^{-5}$	$8,340.10^{-3}$	$4,809.10^{-6}$
5.10^{-2}	$5,460.10^{-3}$	$5,141.10^{-6}$	$8,463.10^{-3}$	$7,958.10^{-6}$
1.10^{-2}	$9,894.10^{-3}$	$2,191.10^{-5}$	$7,155.10^{-3}$	$2,280.10^{-6}$
5.10^{-3}	$8,079.10^{-3}$	$1,709.10^{-5}$	$6,803.10^{-3}$	$2,741.10^{-6}$
1.10^{-3}	$7,724.10^{-3}$	$1,826.10^{-5}$	$8,230.10^{-3}$	$4,889.10^{-6}$
5.10^{-4}	$3,271.10^{-3}$	$5,893.10^{-5}$	$2,560.10^{-3}$	$4,343.10^{-6}$
1.10^{-4}	$7,634.10^{-3}$	$6,229.10^{-5}$	$2,015.10^{-3}$	$4,148.10^{-5}$
5.10^{-5}	$3,545.10^{-3}$	$7,091.10^{-5}$	$3,142.10^{-3}$	$3,349.10^{-5}$
1.10^{-5}	$8,959.10^{-3}$	$2,172.10^{-5}$	$7,432.10^{-3}$	$2,655.10^{-5}$
1.10^{-6}	$1,030.10^{-2}$	$6,979.10^{-5}$	$8,660.10^{-3}$	$2,087.10^{-5}$

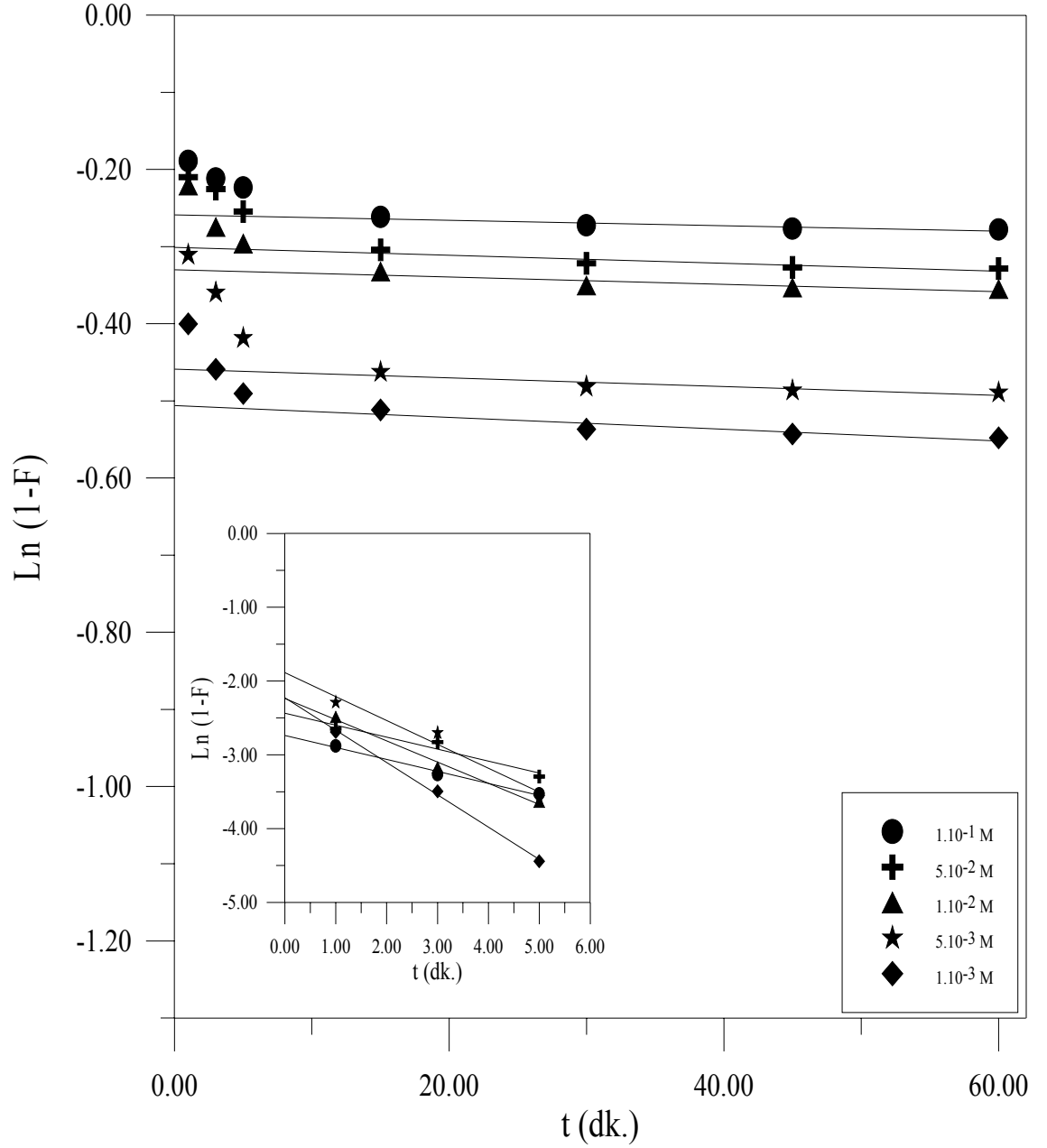
Kons(M)	Kaya		Halloysit	
	k_1	k_2	k_1	k_2
10^{-1}	$4,962.10^{-3}$	$2,192.10^{-6}$	$5,678.10^{-3}$	$2,394.10^{-6}$
5.10^{-2}	$4,131.10^{-3}$	$7,134.10^{-6}$	$6,698.10^{-3}$	$6,073.10^{-6}$
1.10^{-2}	$6,087.10^{-3}$	$1,689.10^{-5}$	$5,887.10^{-3}$	$1,594.10^{-6}$
5.10^{-3}	$7,983.10^{-3}$	$1,915.10^{-6}$	$8,715.10^{-3}$	$3,911.10^{-6}$
1.10^{-3}	$9,917.10^{-3}$	$3,754.10^{-6}$	$9,186.10^{-3}$	$5,939.10^{-6}$
5.10^{-4}	$6,448.10^{-3}$	$1,028.10^{-5}$	$3,866.10^{-3}$	$4,118.10^{-5}$
1.10^{-4}	$4,391.10^{-3}$	$8,455.10^{-6}$	$5,801.10^{-3}$	$2,382.10^{-5}$
5.10^{-5}	$3,504.10^{-3}$	$1,026.10^{-5}$	$7,374.10^{-3}$	$1,245.10^{-5}$
1.10^{-5}	$3,621.10^{-3}$	$4,950.10^{-5}$	$4,731.10^{-3}$	$1,621.10^{-5}$
1.10^{-6}	$3,641.10^{-3}$	$6,553.10^{-5}$	$6,998.10^{-3}$	$1,978.10^{-5}$



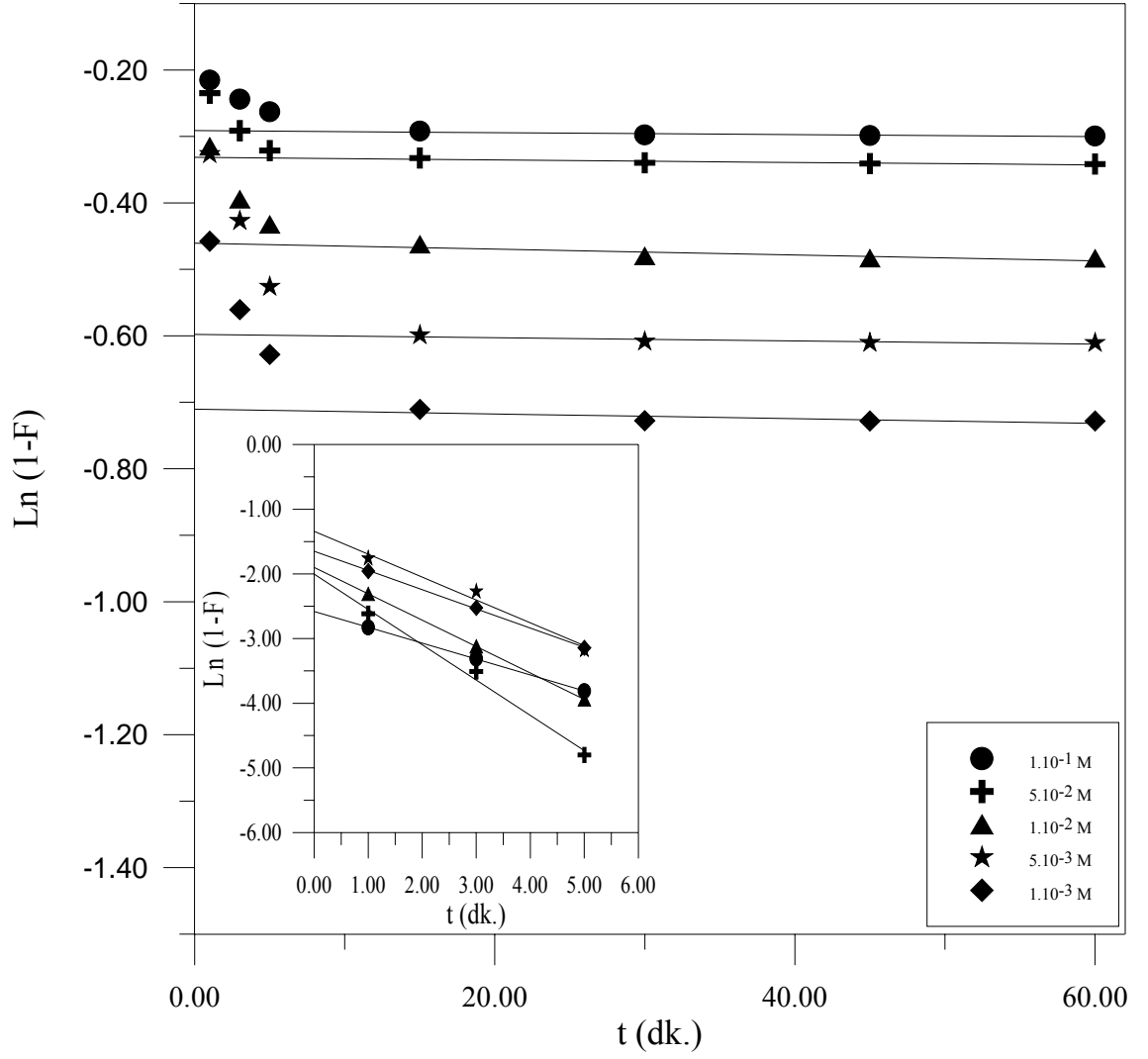
Şekil 4.35: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



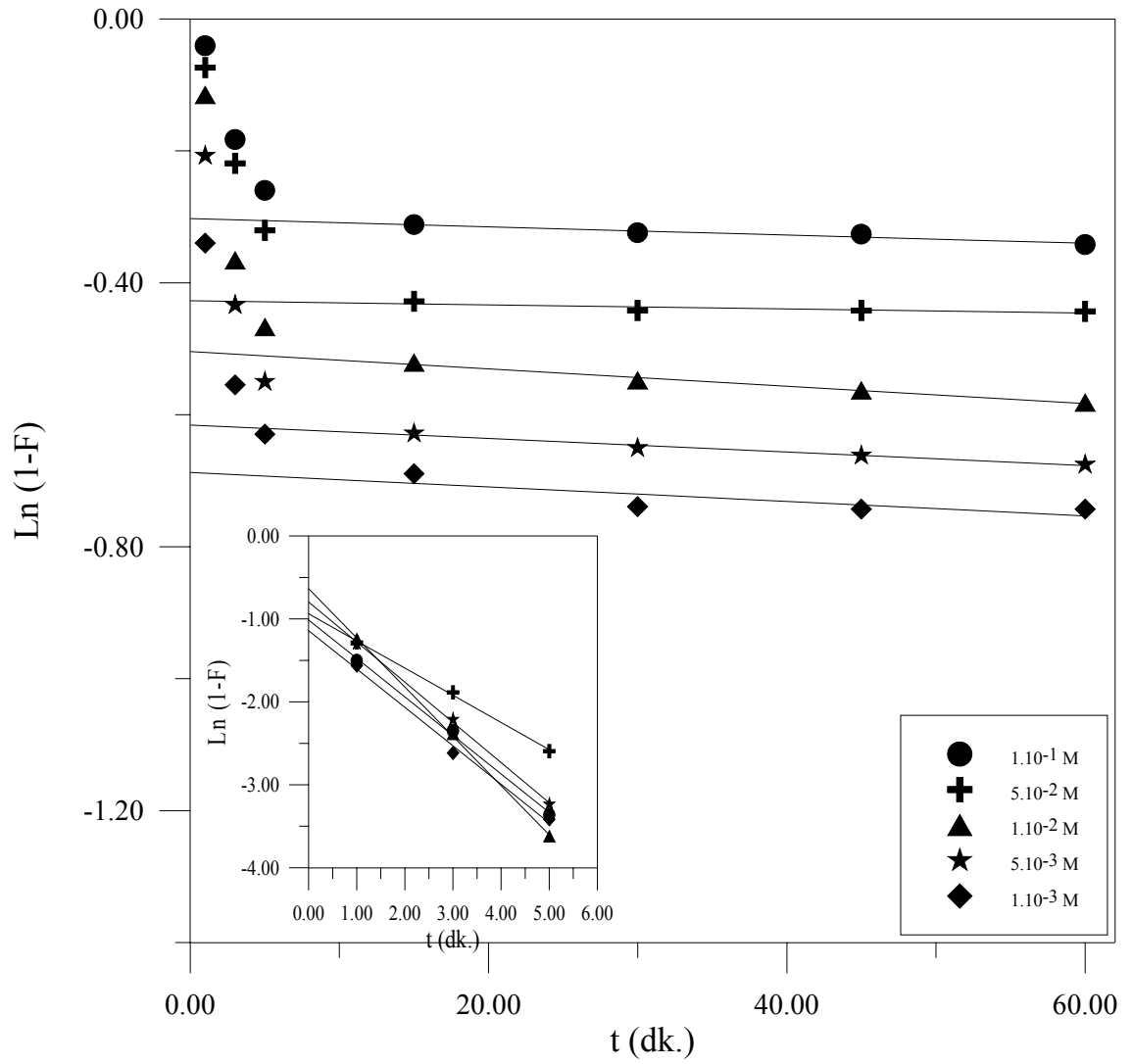
Şekil 4.36: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



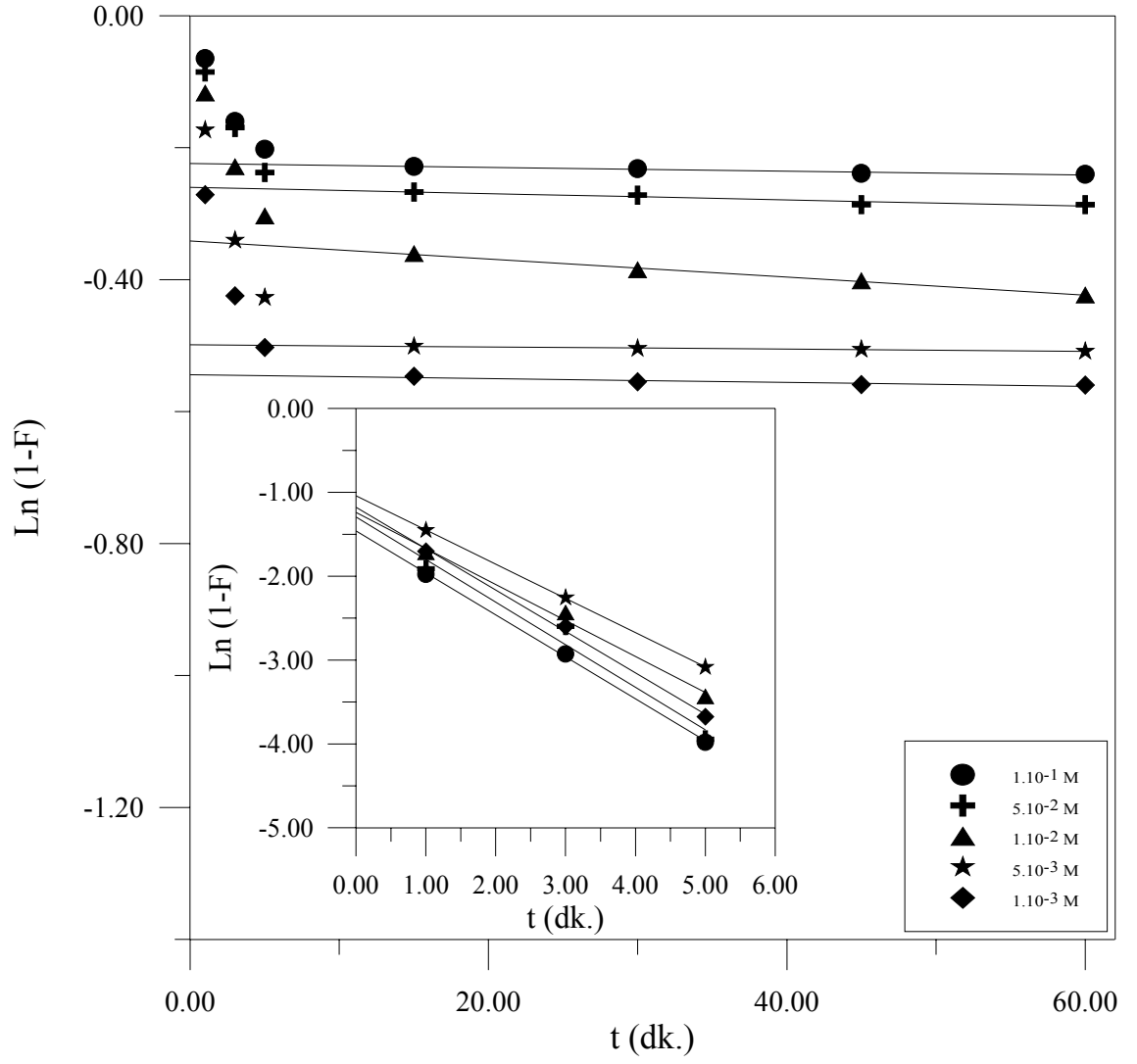
Şekil 4.37: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



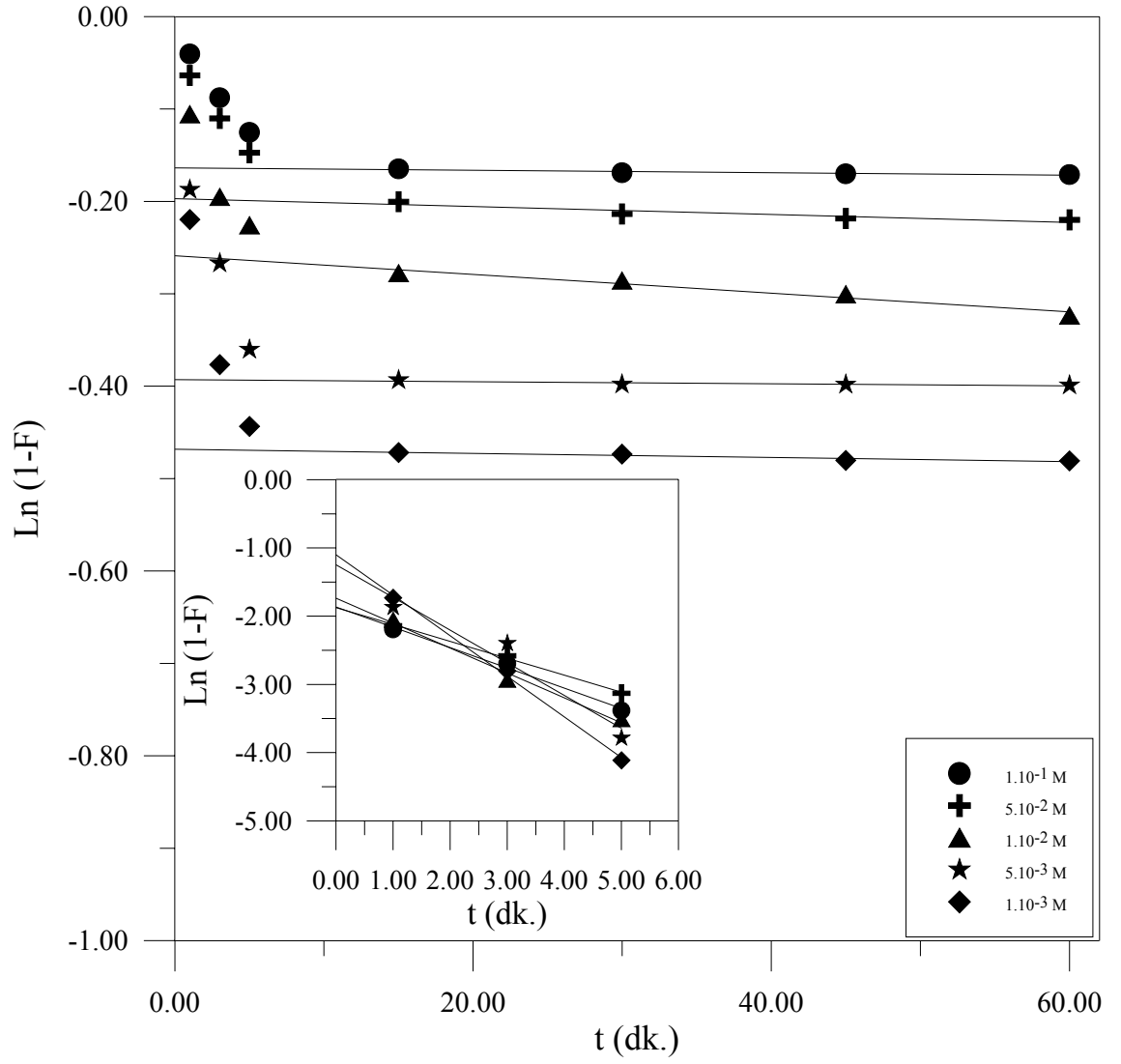
Şekil 4.38: Derişik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



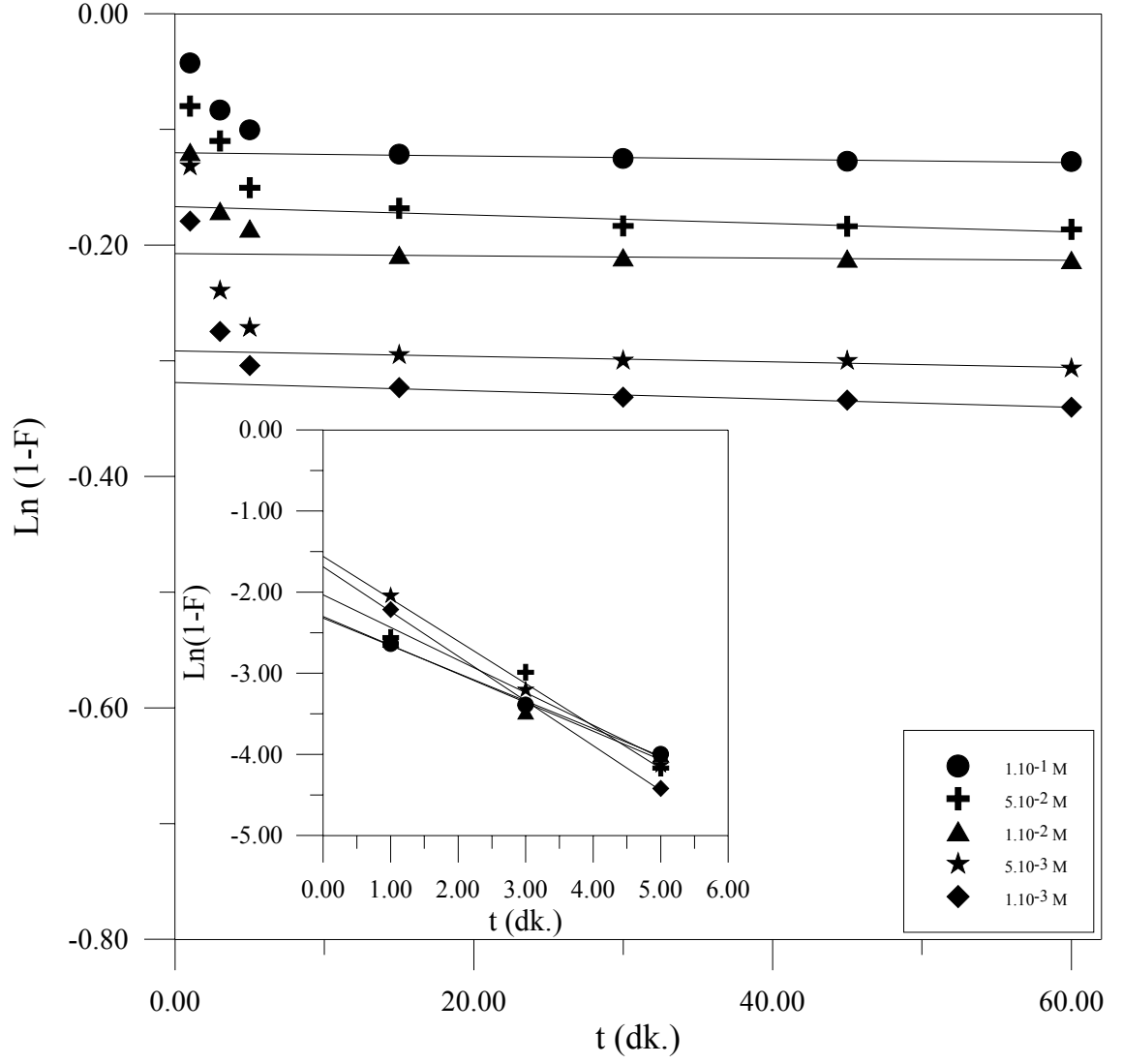
Şekil 4.39: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



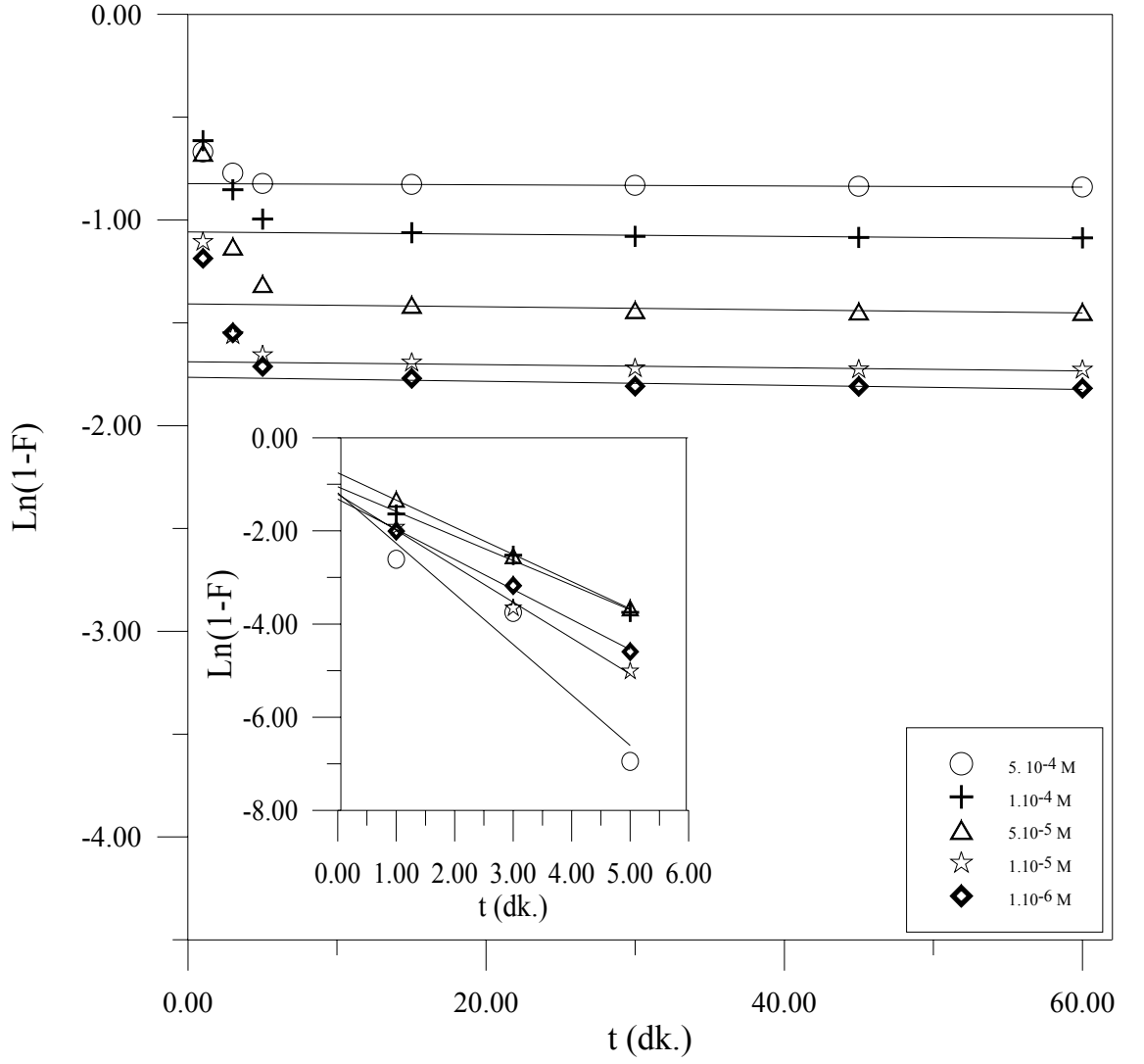
Şekil 4.40: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



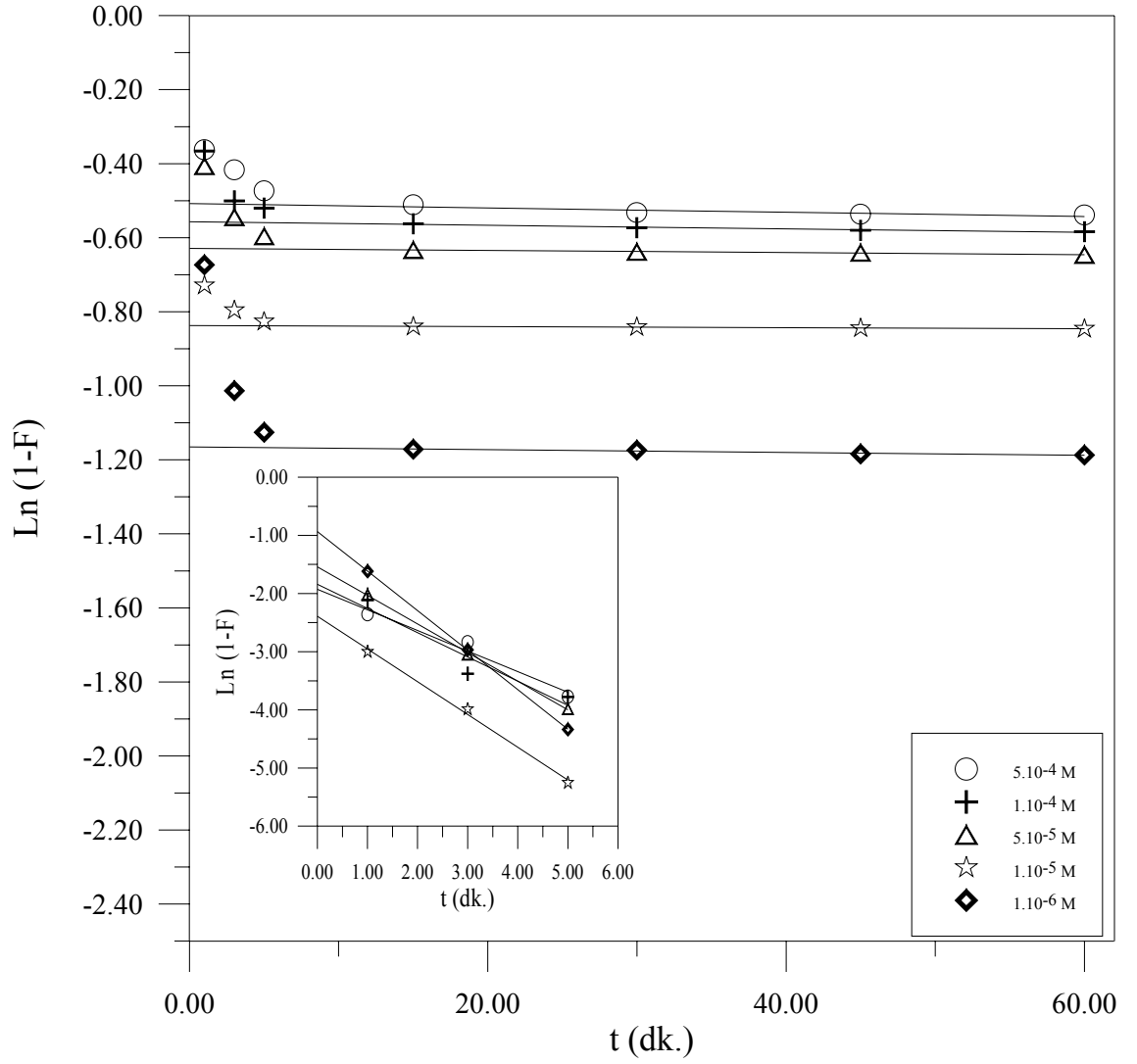
Şekil 4.41: Değişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



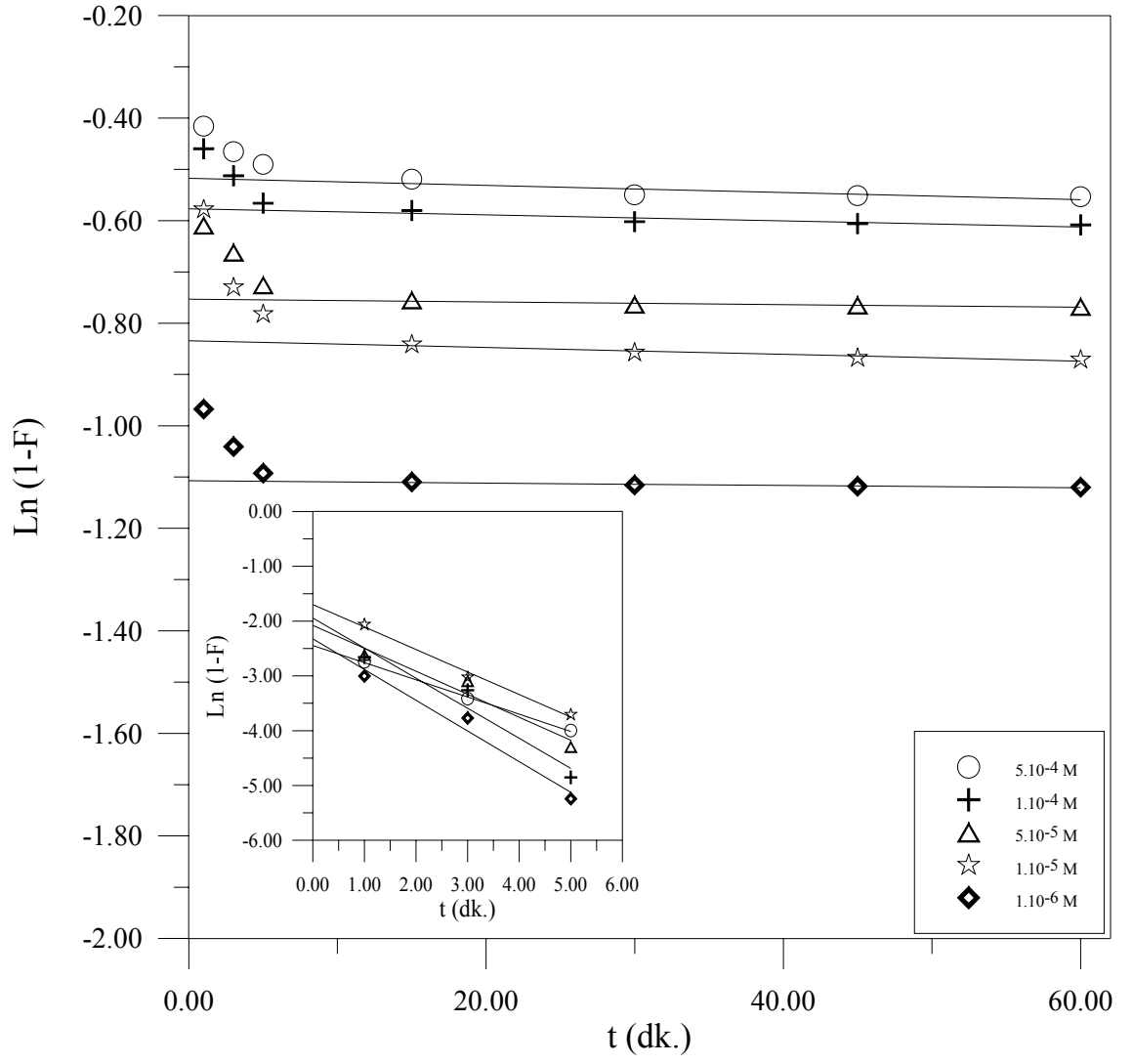
Şekil 4.42: Derişik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



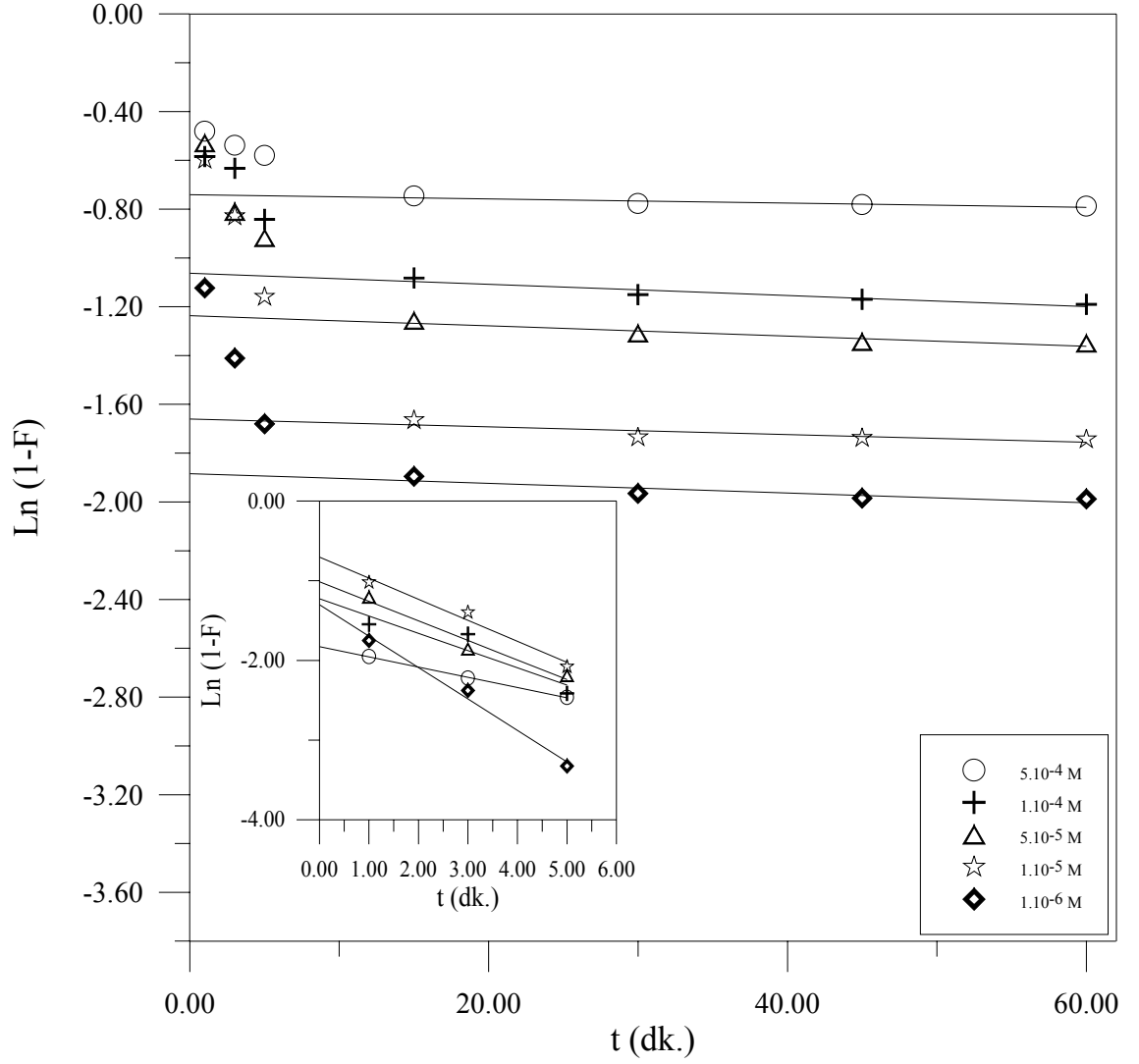
Şekil 4.43: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



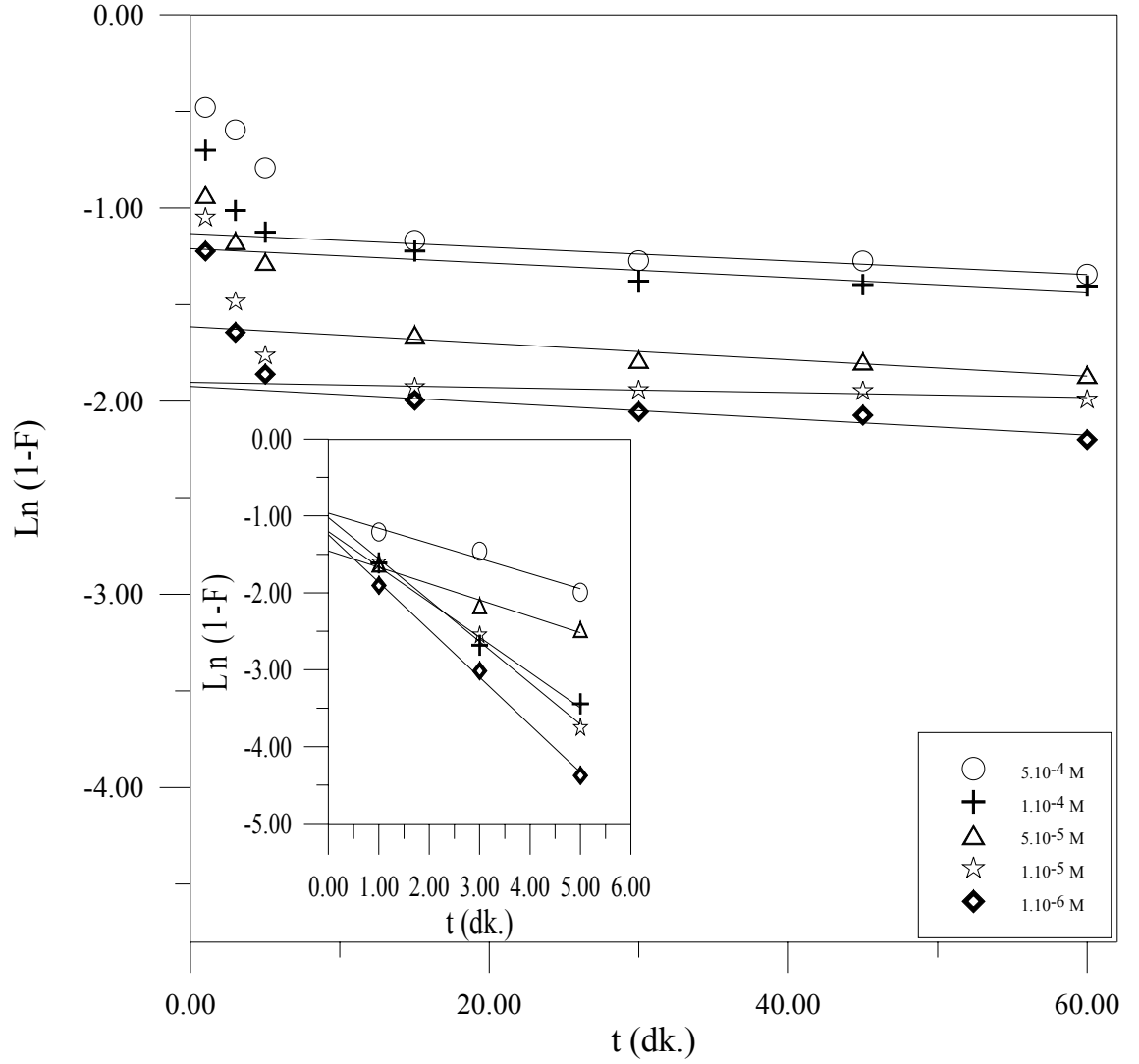
Şekil 4.44: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



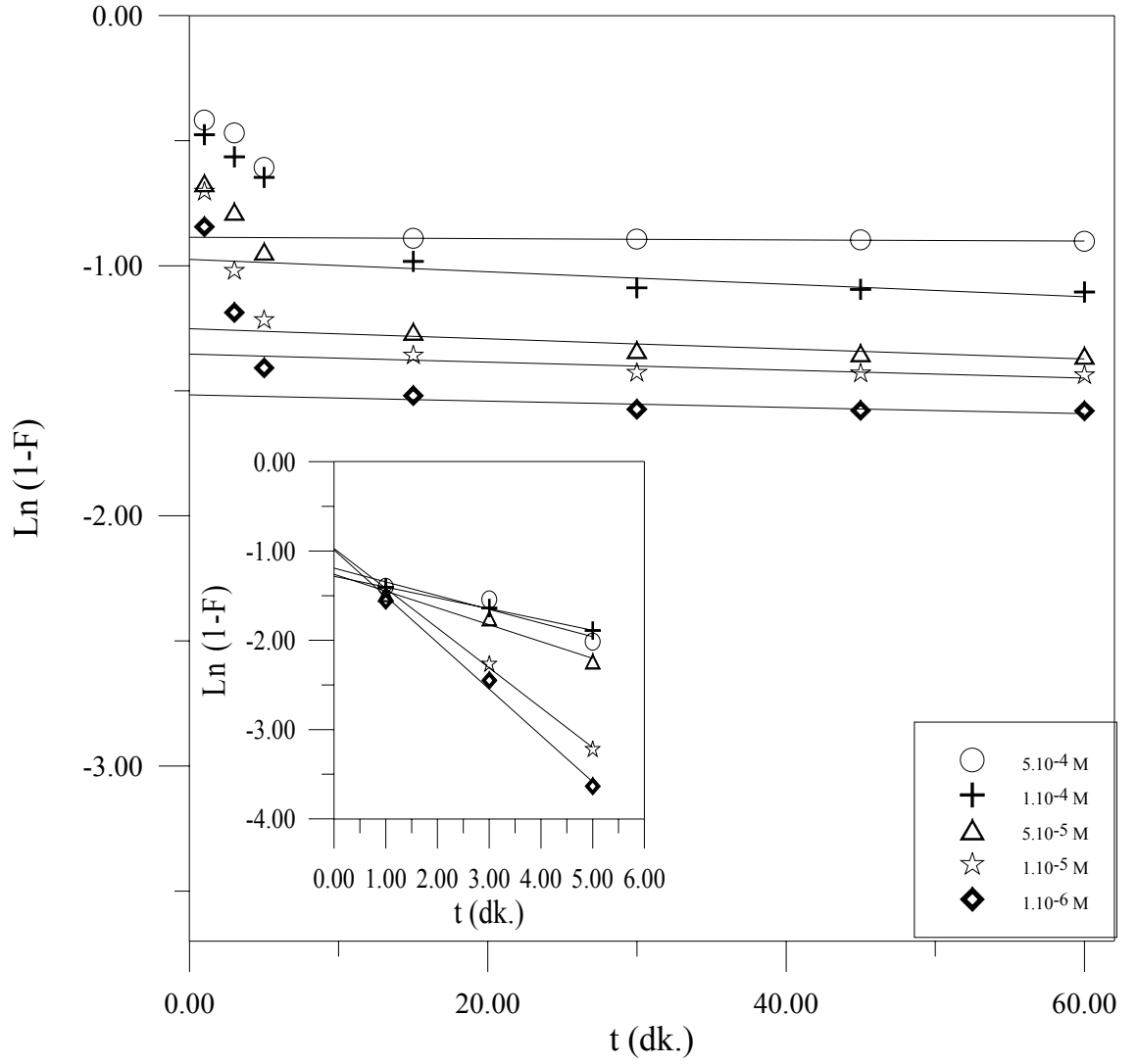
Şekil 4.45: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



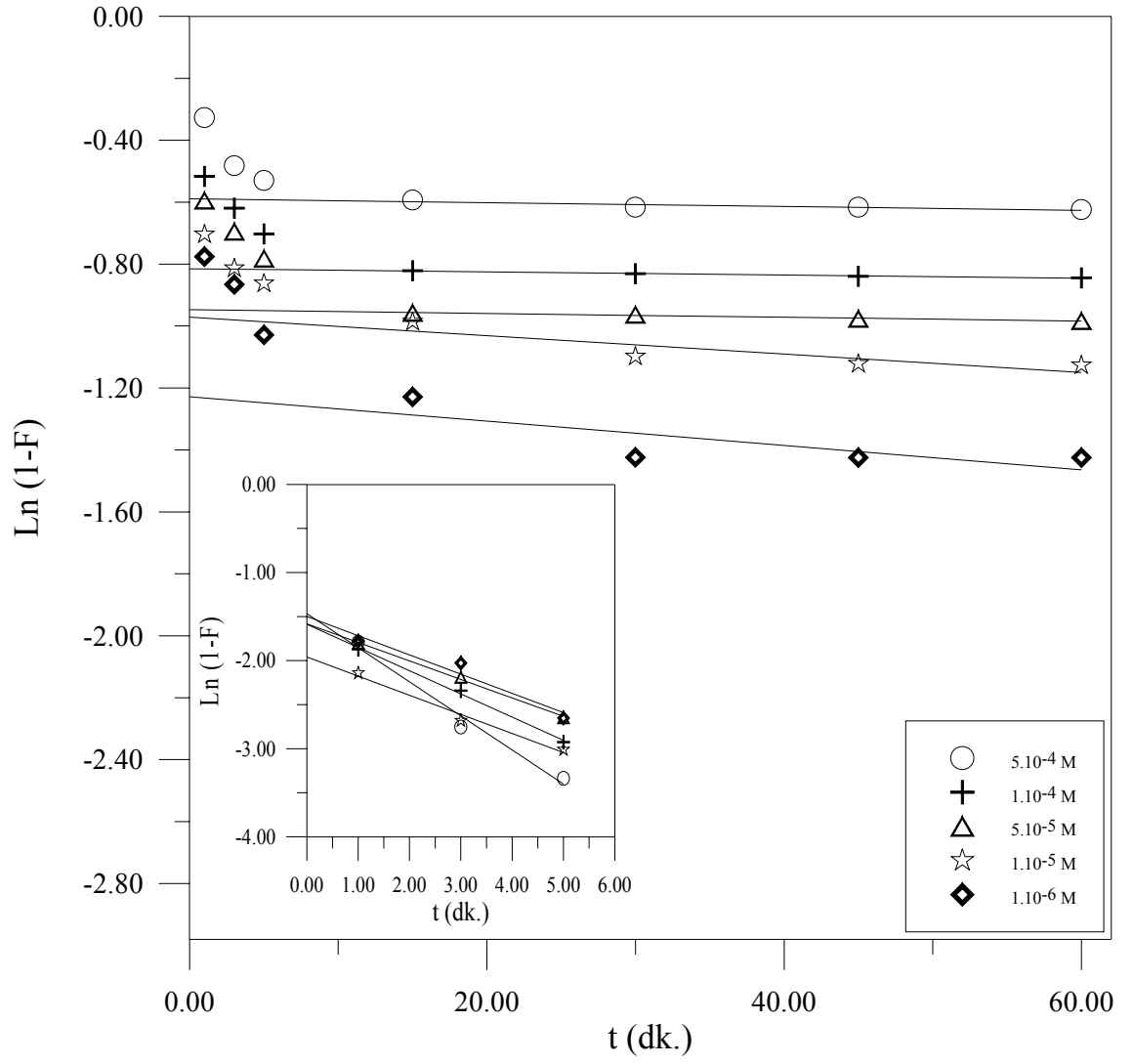
Şekil 4.46: Seyreltik konsantrasyonlarda, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



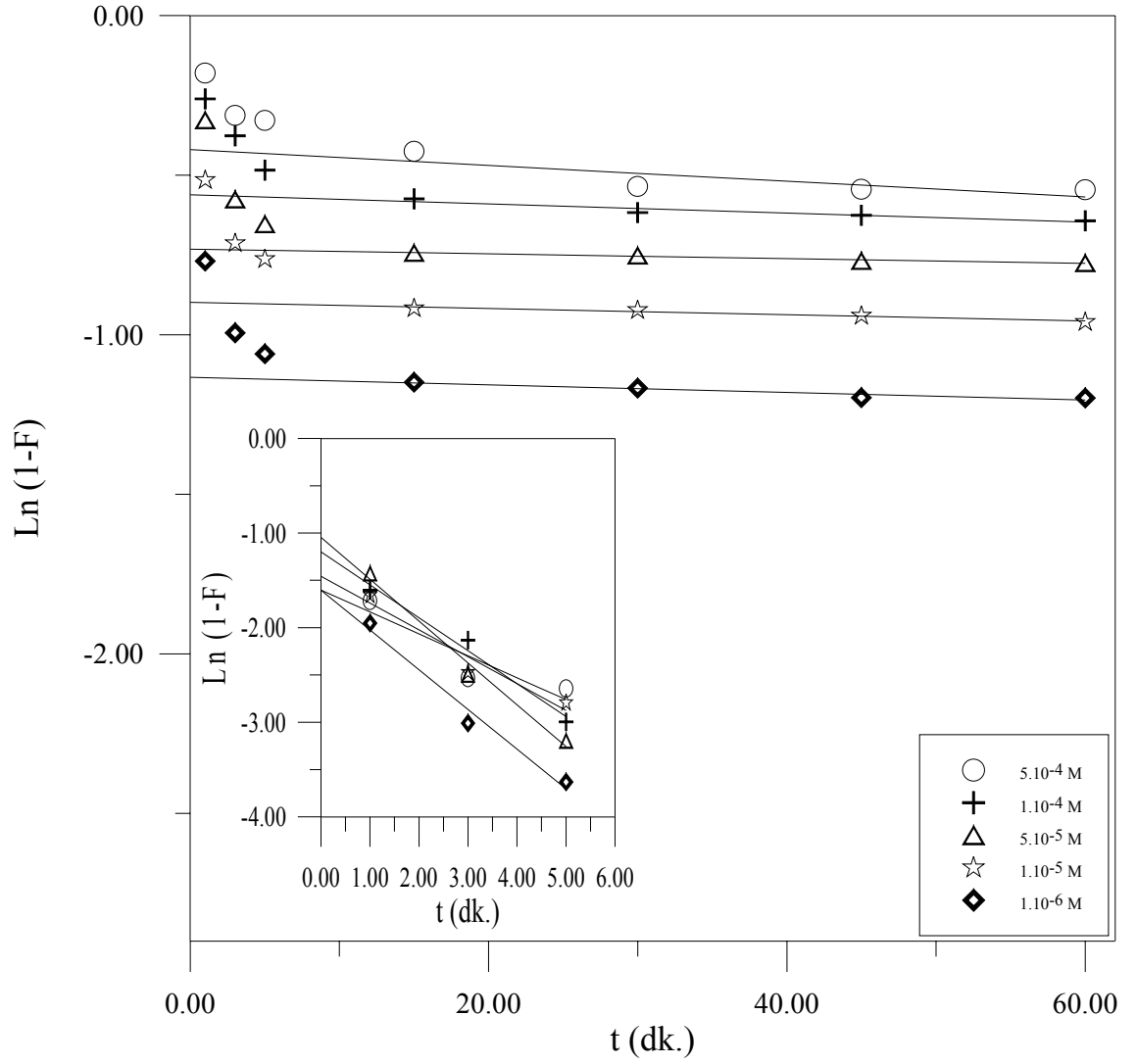
Şekil 4.47: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun Balçık Toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.48: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.49: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.50: Seyreltik konsantrasyonlarda, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması

Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek için 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltileri hazırlandı ve 20 , 40, 60 ve 70⁰C de 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60 dakika çalışıldı. Elde edilen deney sonuçları Lagergren ve McKay eşitliğine uygulandı (Şekil 4.51-4.58 ve Şekil 4.59-4.66,Tablo 4.7a ,Tablo 4.7b).

Tablo 4.7a: Sezyum için sıcaklığa bağlı olarak Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

Sıcaklık (t/ °C)	BalçıkToprak		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	k	r	k	r	k	r	k	r
20	0,068	0,986	0,0743	0,945	0,099	0,997	0,107	0,974
40	0,083	0,981	0,098	0,982	0,100	0,998	0,114	0,976
60	0,112	0,984	0,097	0,929	0,094	0,987	0,137	0,992
70	0,119	0,980	0,119	0,951	0,099	0,989	0,160	0,989

Tablo 4.7b: Stronsiyum için sıcaklığa bağlı olarak Lagergren eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

Sıcaklık (t/ °C)	BalçıkToprak		Humuslu Toprak		Kaya		Halloysit	
	k	r	k	r	k	r	k	r
20	0,090	0,991	0,063	0,958	0,104	0,934	0,063	0,779
40	0,113	0,979	0,078	0,963	0,157	0,984	0,038	0,961
60	0,130	0,987	0,099	0,948	0,176	0,980	0,015	0,851
70	0,150	0,975	0,110	0,981	0,204	0,973	0,043	0,952

Tablo 4.8a: Sezyum için sıcaklığa bağlı olarak McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

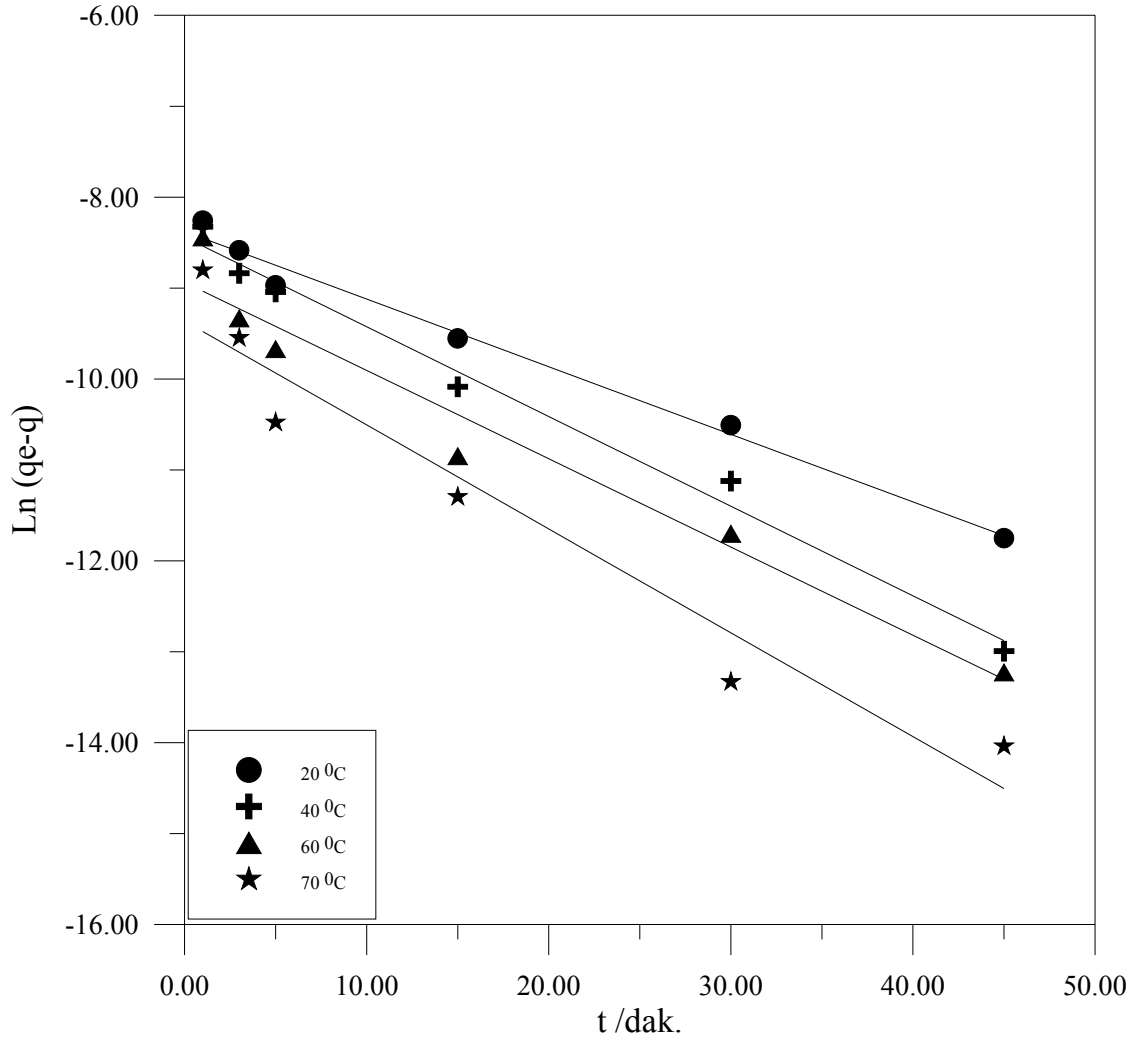
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak	
	k_1	k_2	k_1	k_2
20	$4,524 \cdot 10^{-3}$	$1,321 \cdot 10^{-5}$	$5,231 \cdot 10^{-3}$	$1,557 \cdot 10^{-5}$
40	$4,478 \cdot 10^{-3}$	$8,497 \cdot 10^{-6}$	$4,046 \cdot 10^{-3}$	$9,484 \cdot 10^{-6}$
60	$6,882 \cdot 10^{-3}$	$4,306 \cdot 10^{-6}$	$6,381 \cdot 10^{-3}$	$4,959 \cdot 10^{-6}$
70	$8,196 \cdot 10^{-3}$	$2,486 \cdot 10^{-6}$	$8,897 \cdot 10^{-3}$	$3,053 \cdot 10^{-6}$

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Kaya		Halloysit	
	k_1	k_2	k_1	k_2
20	$1,059 \cdot 10^{-2}$	$9,164 \cdot 10^{-6}$	$6,334 \cdot 10^{-3}$	$7,300 \cdot 10^{-6}$
40	$1,423 \cdot 10^{-2}$	$6,909 \cdot 10^{-6}$	$6,110 \cdot 10^{-3}$	$5,384 \cdot 10^{-6}$
60	$6,655 \cdot 10^{-3}$	$3,871 \cdot 10^{-6}$	$6,050 \cdot 10^{-3}$	$4,077 \cdot 10^{-6}$
70	$7,013 \cdot 10^{-3}$	$6,654 \cdot 10^{-7}$	$6,423 \cdot 10^{-3}$	$3,405 \cdot 10^{-6}$

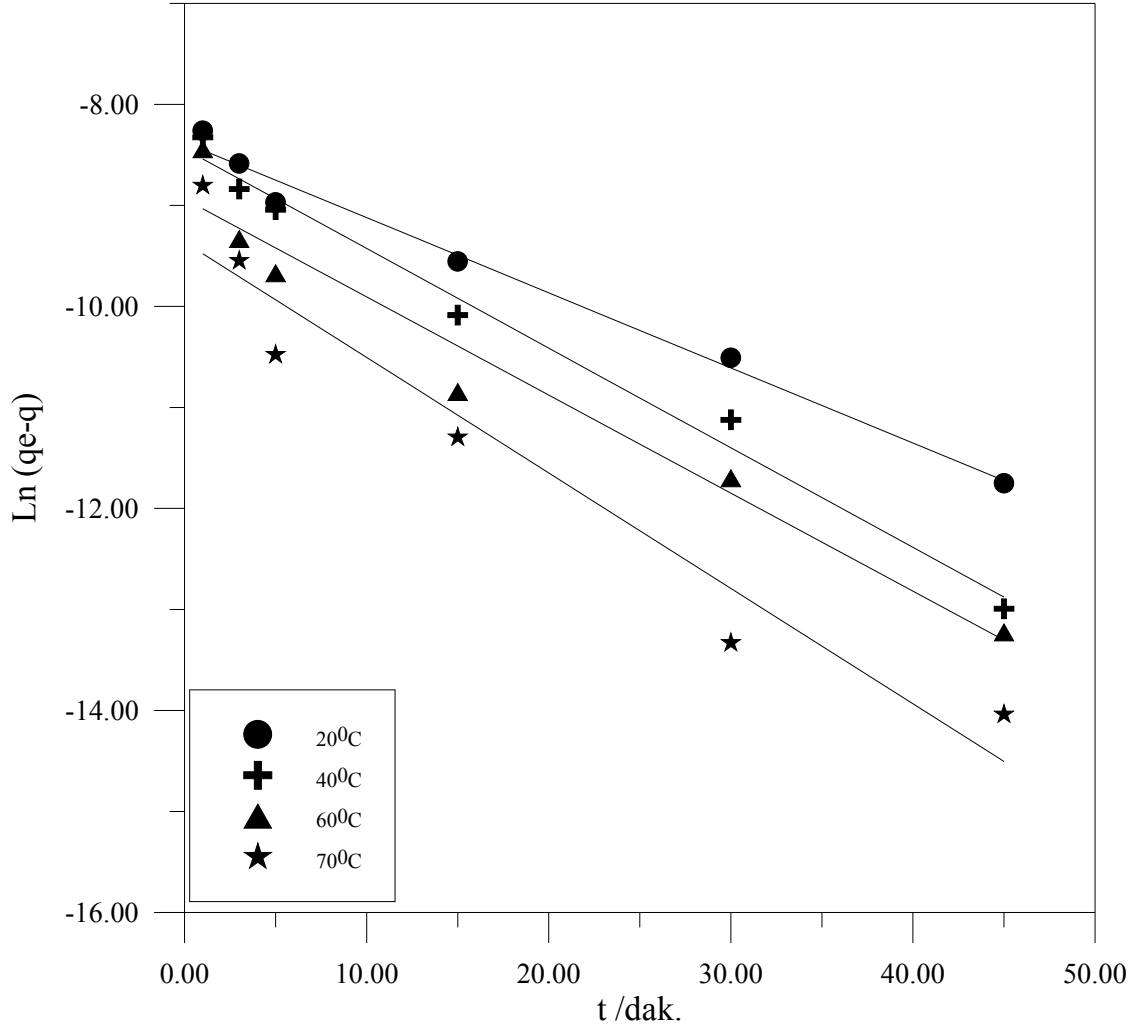
Tablo 4.8b: Stronsiyum için sıcaklığa bağlı olarak McKay eşitliğinden elde edilen hız sabitleri (dak. cinsinden)

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Balçık Toprağı		Humuslu Toprak	
	k_1	k_2	k_1	k_2
20	$4,353 \cdot 10^{-3}$	$9,411 \cdot 10^{-6}$	$9,254 \cdot 10^{-3}$	$1,083 \cdot 10^{-5}$
40	$7,832 \cdot 10^{-3}$	$5,728 \cdot 10^{-6}$	$7,175 \cdot 10^{-3}$	$1,270 \cdot 10^{-5}$
60	$8,434 \cdot 10^{-3}$	$5,385 \cdot 10^{-6}$	$8,003 \cdot 10^{-3}$	$9,817 \cdot 10^{-6}$
70	$8,605 \cdot 10^{-3}$	$1,838 \cdot 10^{-6}$	$6,853 \cdot 10^{-3}$	$5,790 \cdot 10^{-6}$

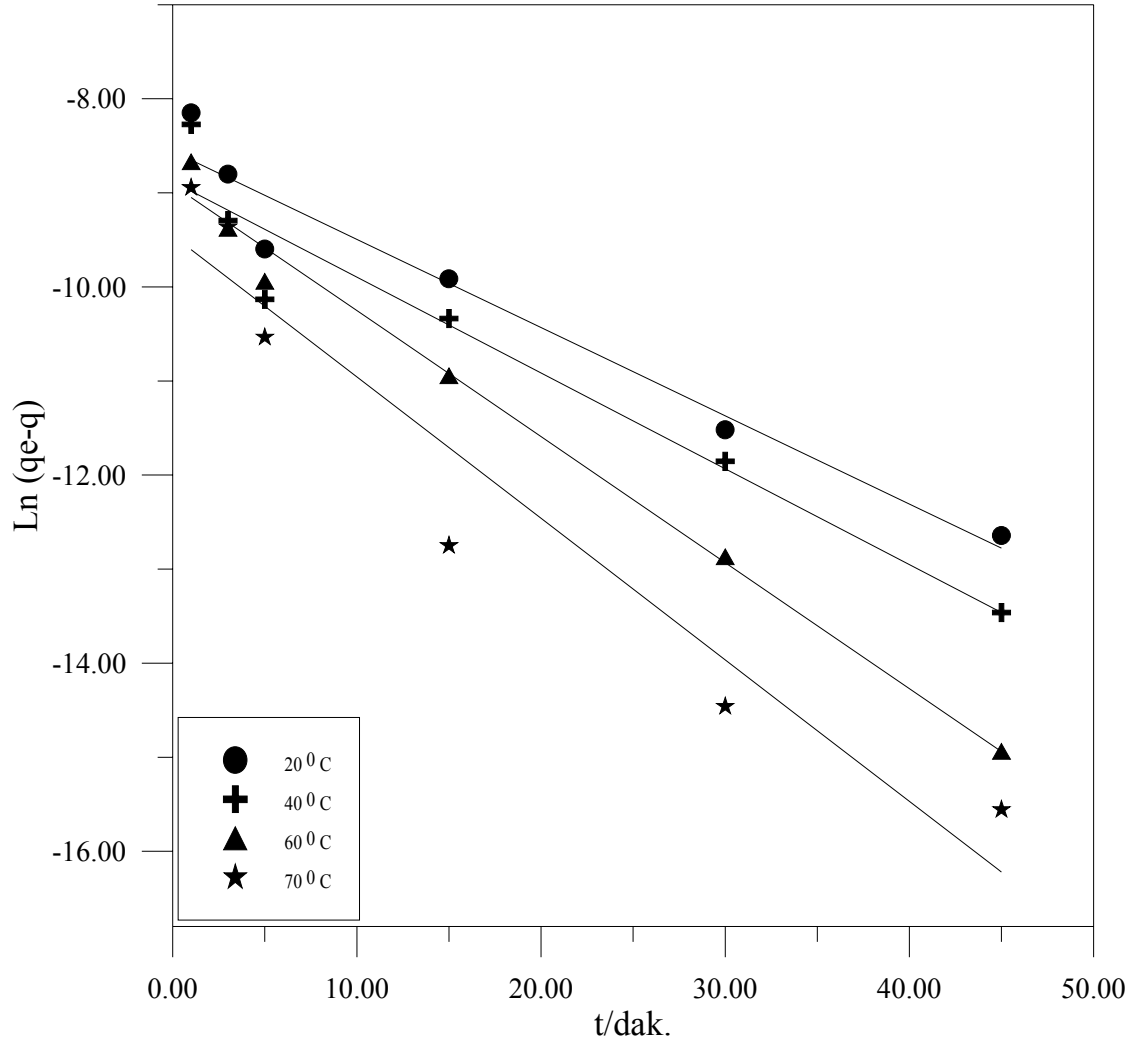
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Kaya		Halloysit	
	k_1	k_2	k_1	k_2
20	$1,132 \cdot 10^{-2}$	$1,003 \cdot 10^{-5}$	$7,985 \cdot 10^{-3}$	$5,264 \cdot 10^{-6}$
40	$8,701 \cdot 10^{-3}$	$6,872 \cdot 10^{-6}$	$9,698 \cdot 10^{-3}$	$1,672 \cdot 10^{-6}$
60	$8,382 \cdot 10^{-3}$	$3,353 \cdot 10^{-6}$	$3,768 \cdot 10^{-3}$	$1,084 \cdot 10^{-5}$
70	$6,554 \cdot 10^{-3}$	$7,914 \cdot 10^{-7}$	$5,299 \cdot 10^{-3}$	$3,943 \cdot 10^{-5}$



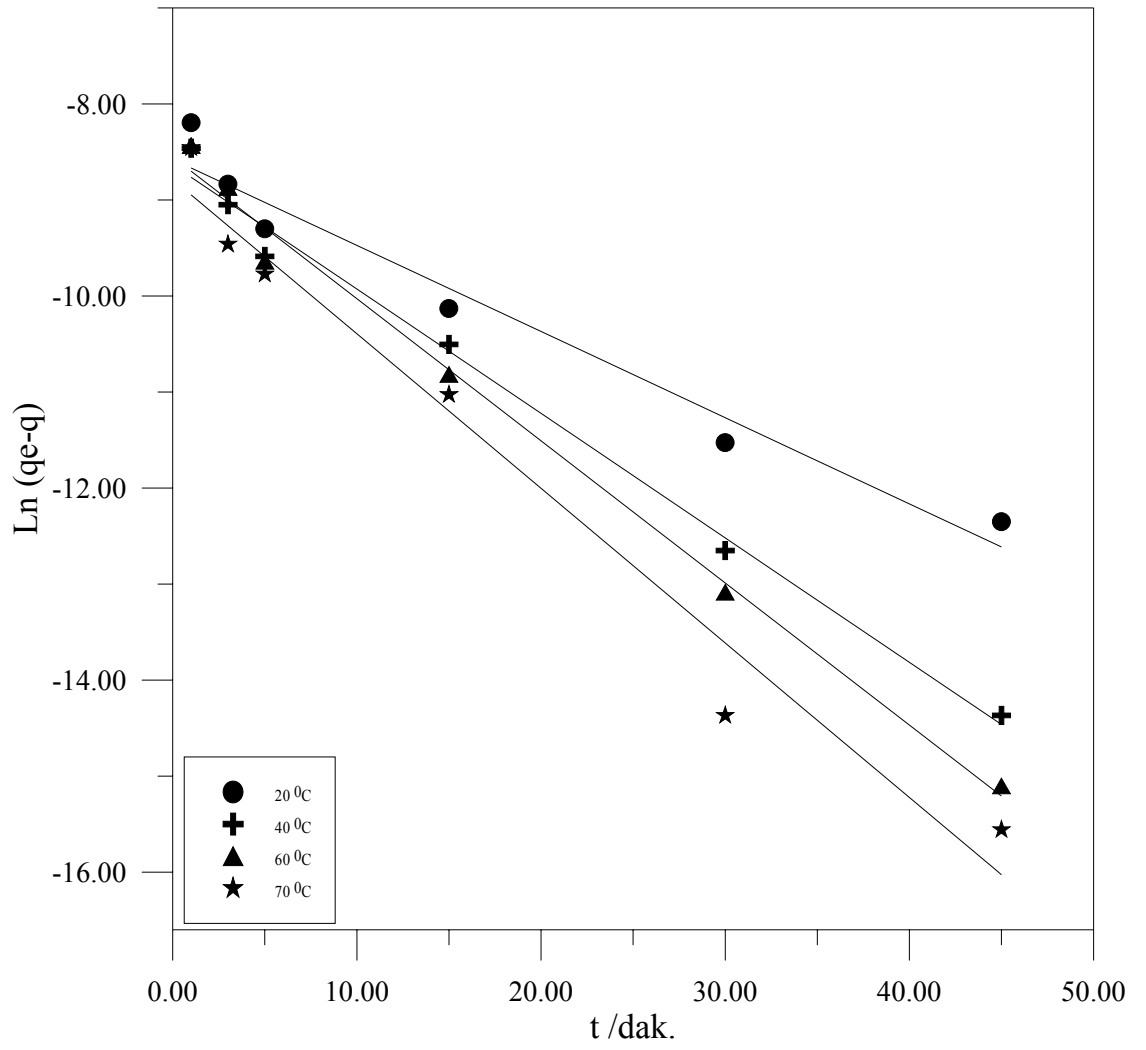
Şekil 4.51: Farklı sıcaklıkta, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna lagergren eşitliğinin uygulanması



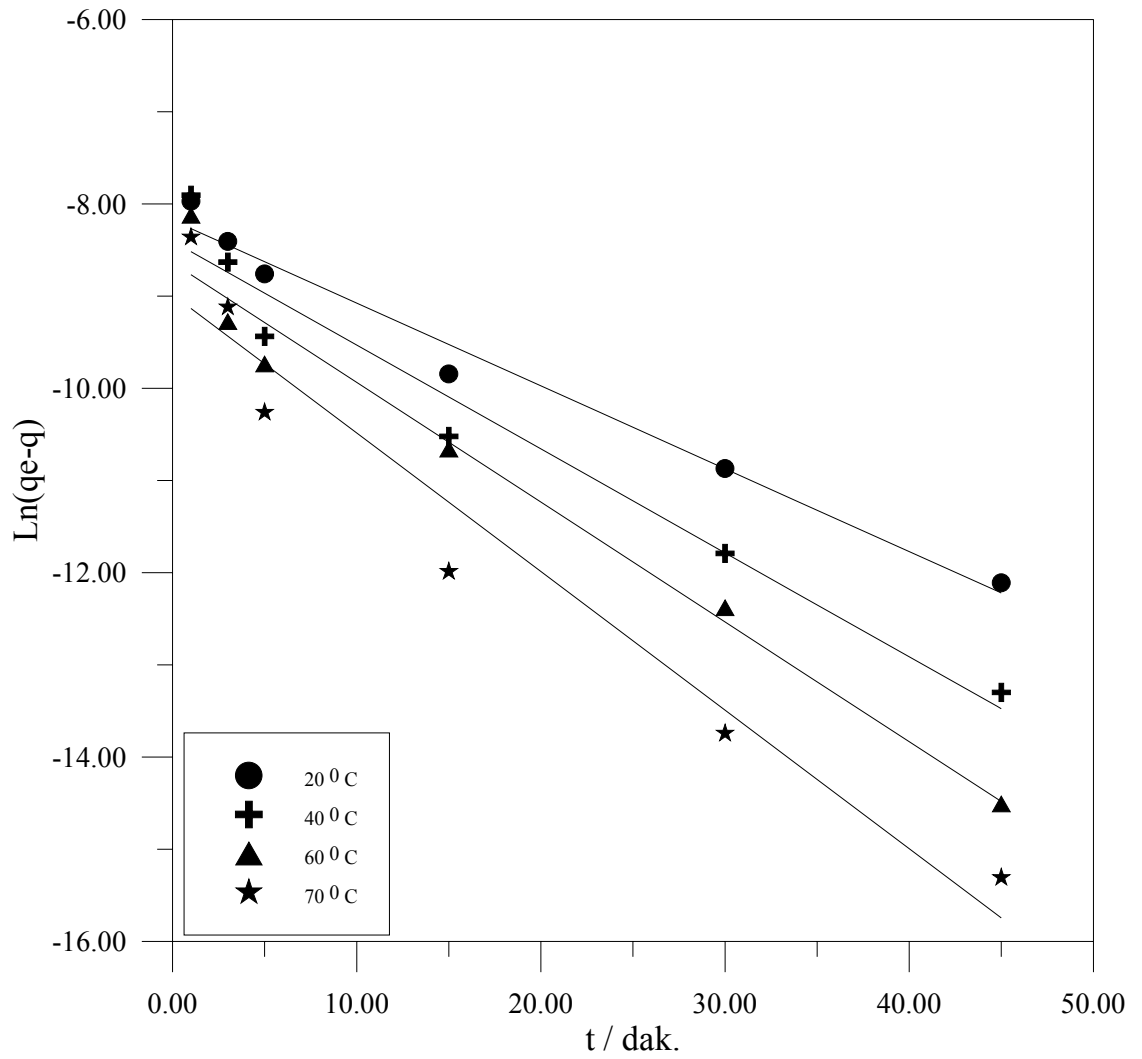
Şekil 4.52: Farklı sıcaklıkta,sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



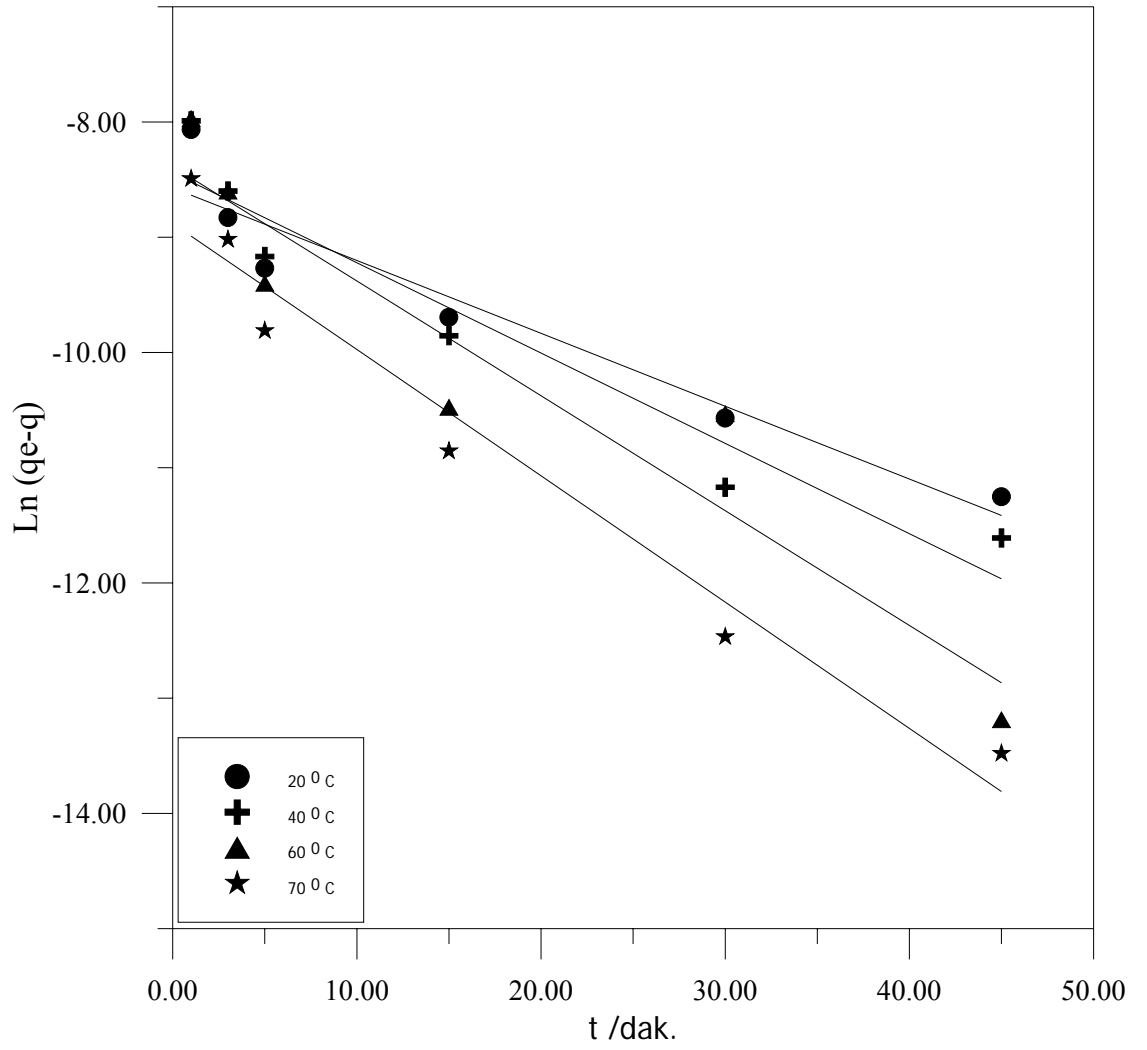
Şekil 4.53: Farklı sıcaklıkta,sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



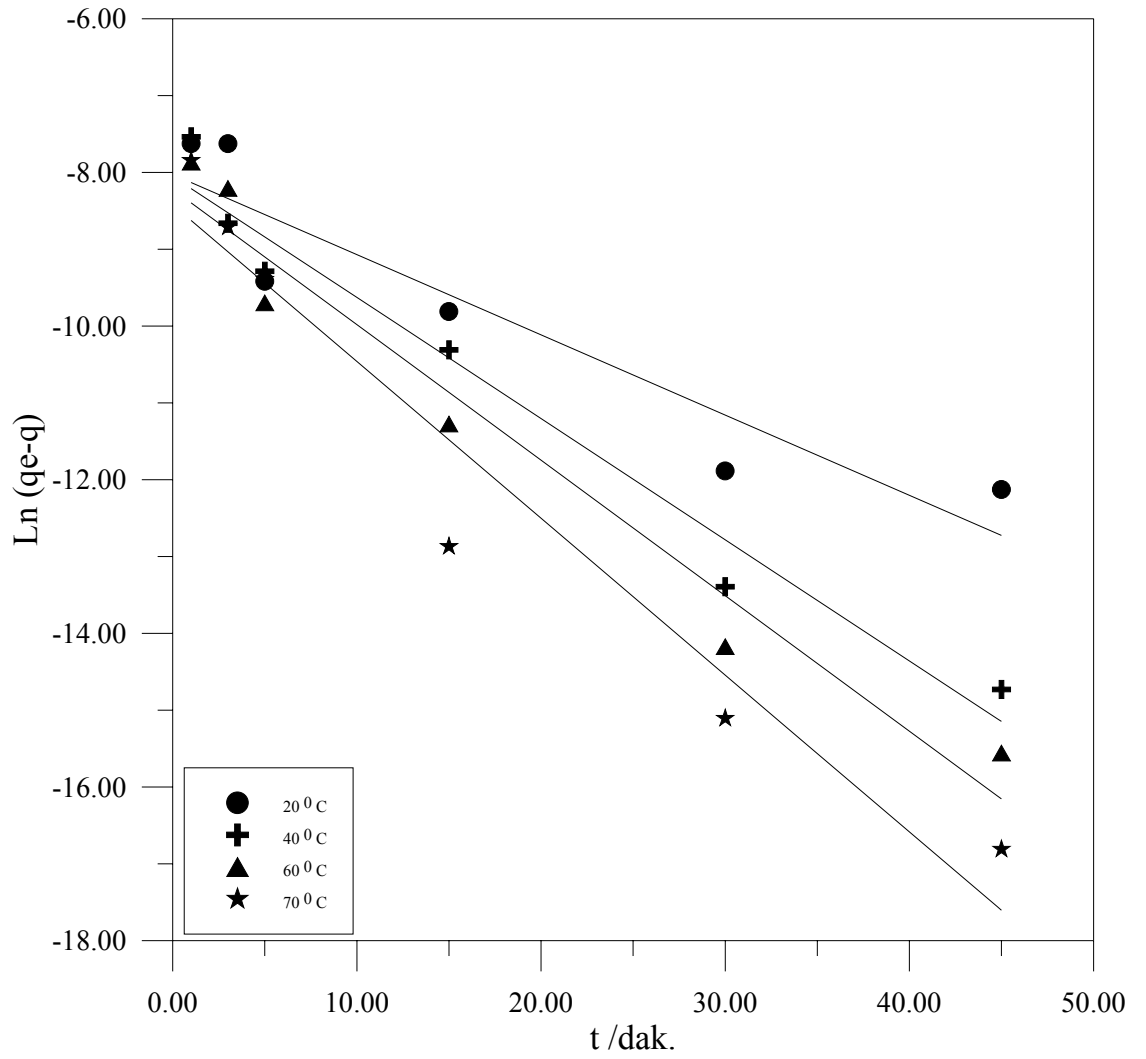
Şekil 4.54: Farklı sıcaklıkta,sezyumun halloysit tipi kilüzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



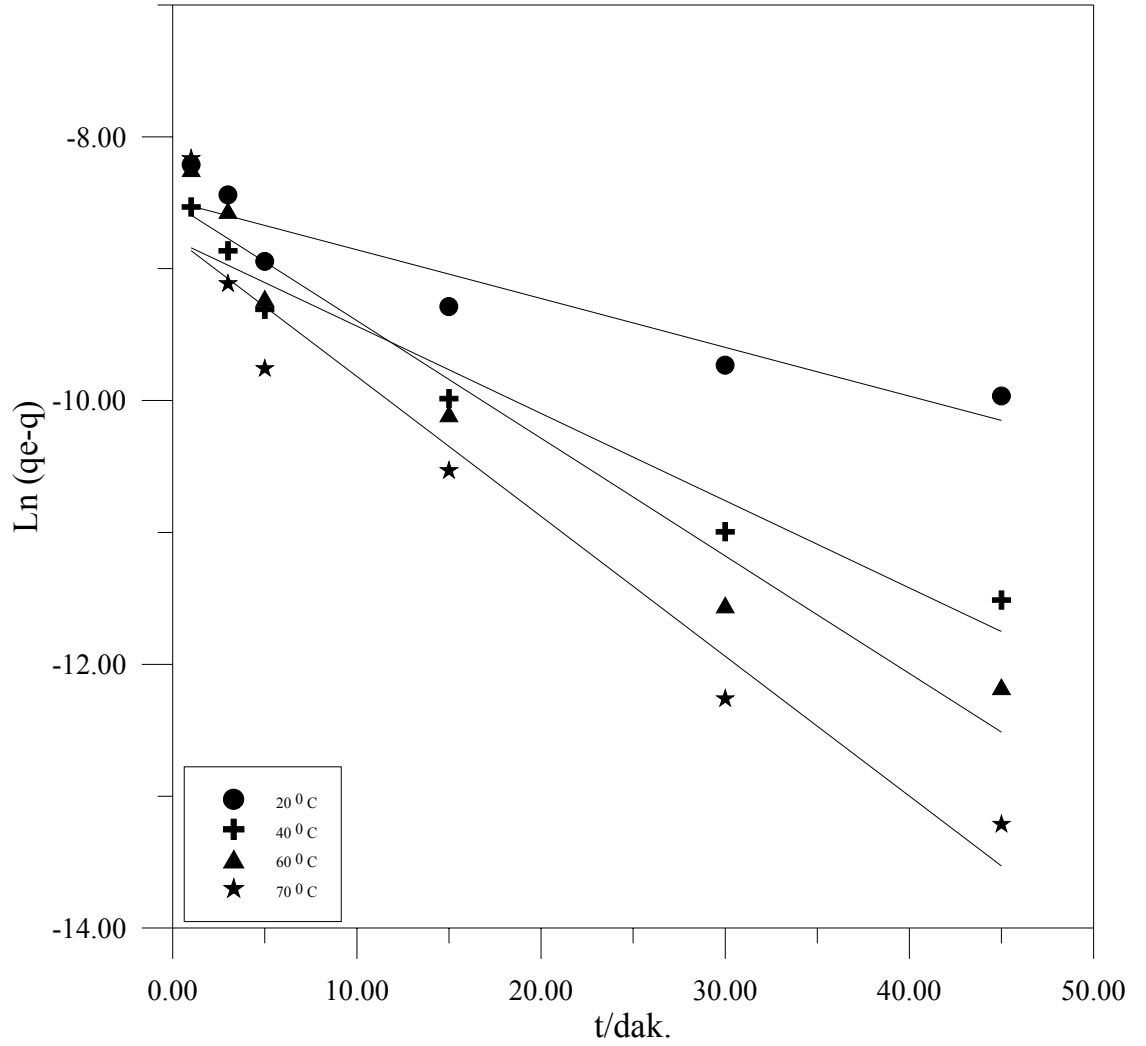
Şekil 4.55: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna lagergren eşitliğinin uygulanması



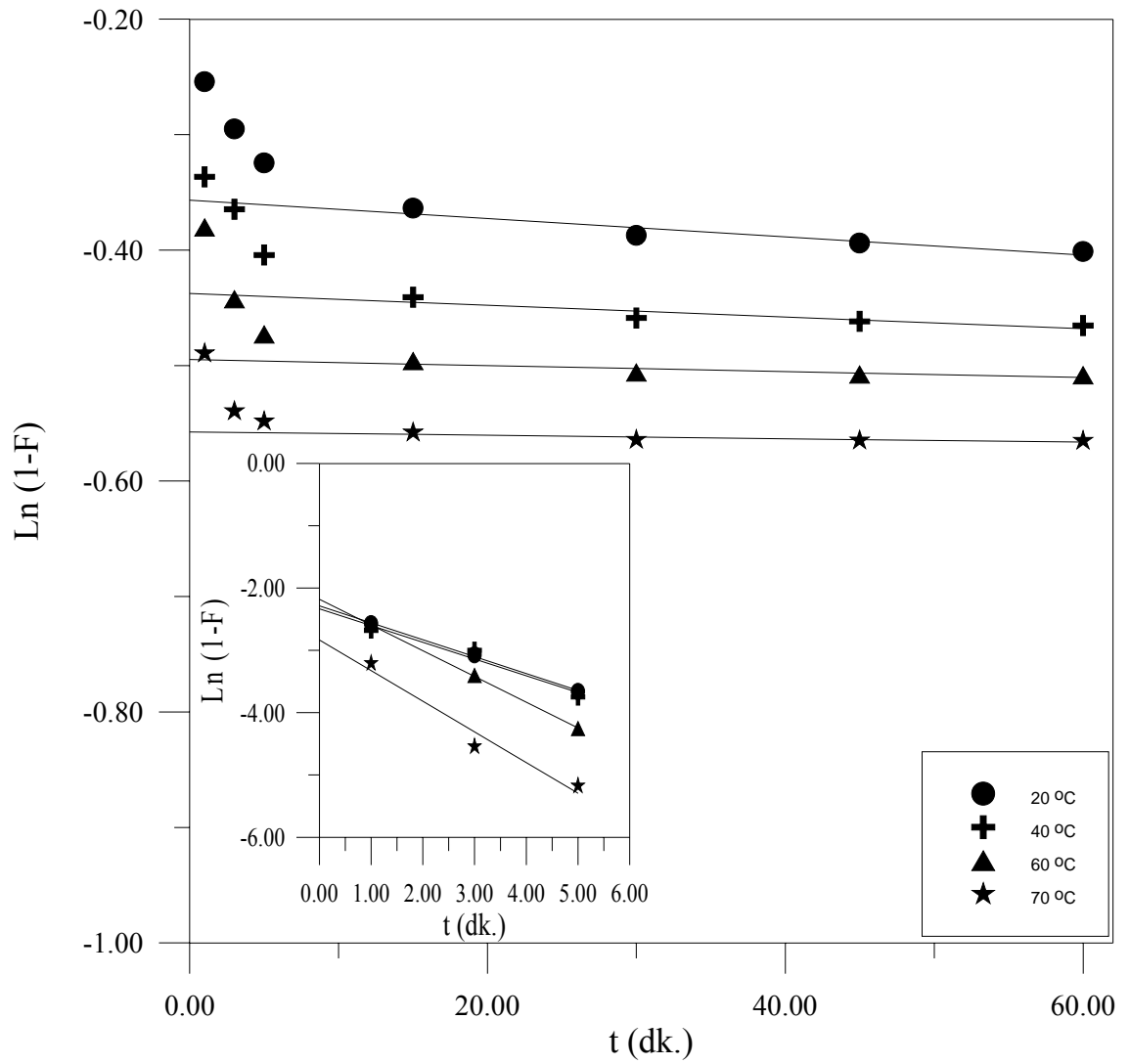
Şekil 4.56: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



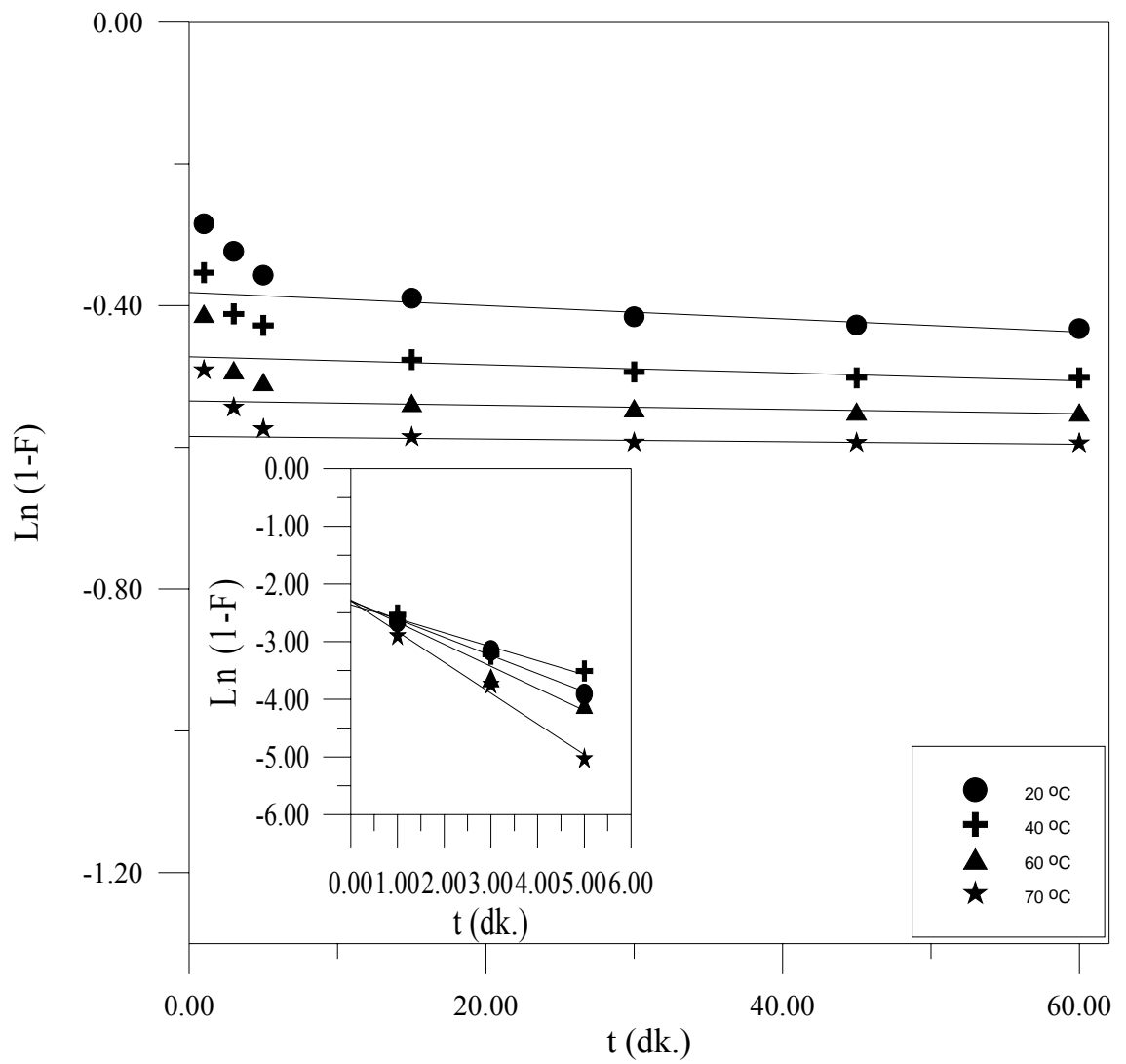
Şekil 4.57: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



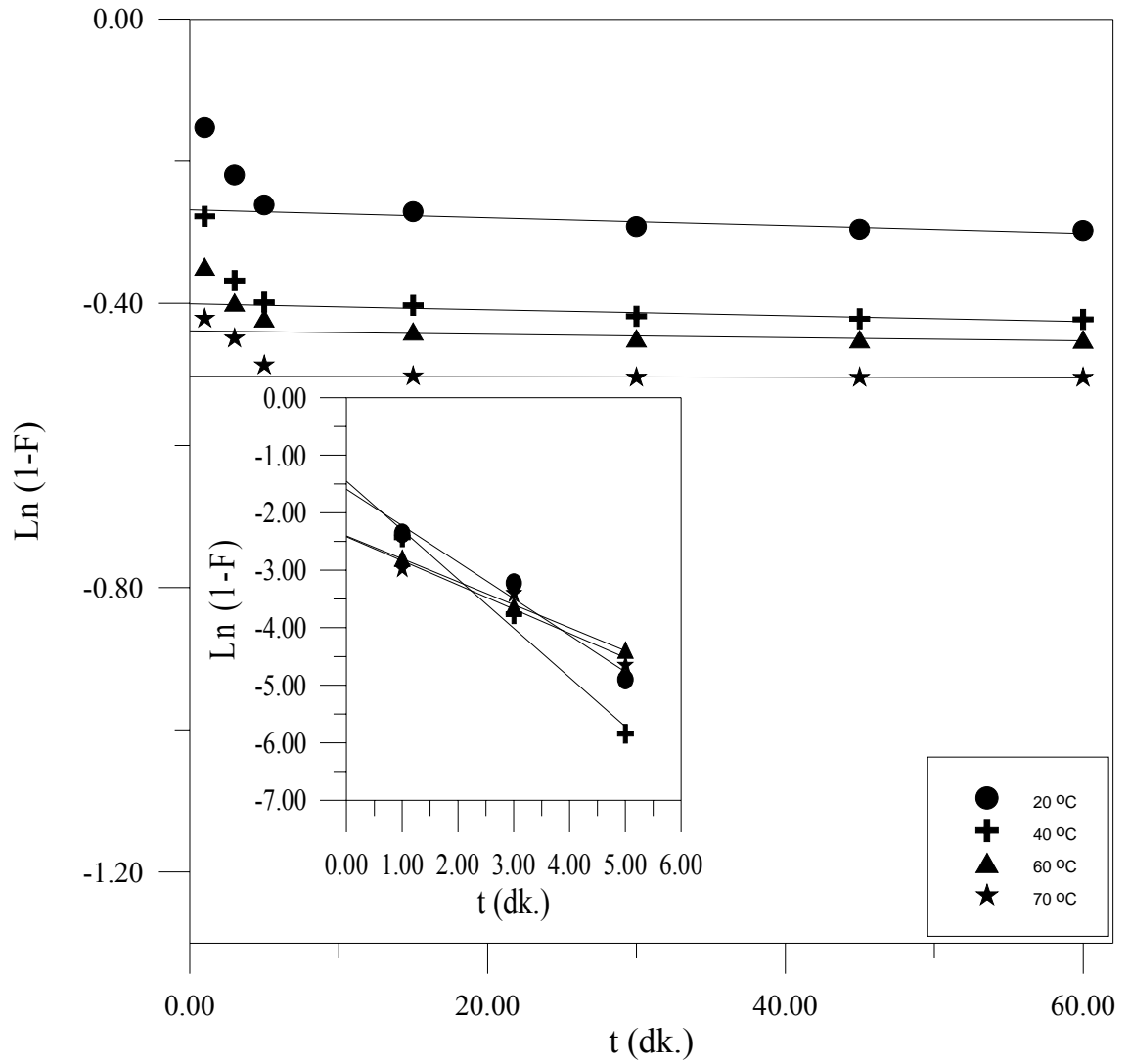
Şekil 4.58: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun halloysit üzerindeki adsorpsiyonuna Lagergren eşitliğinin uygulanması



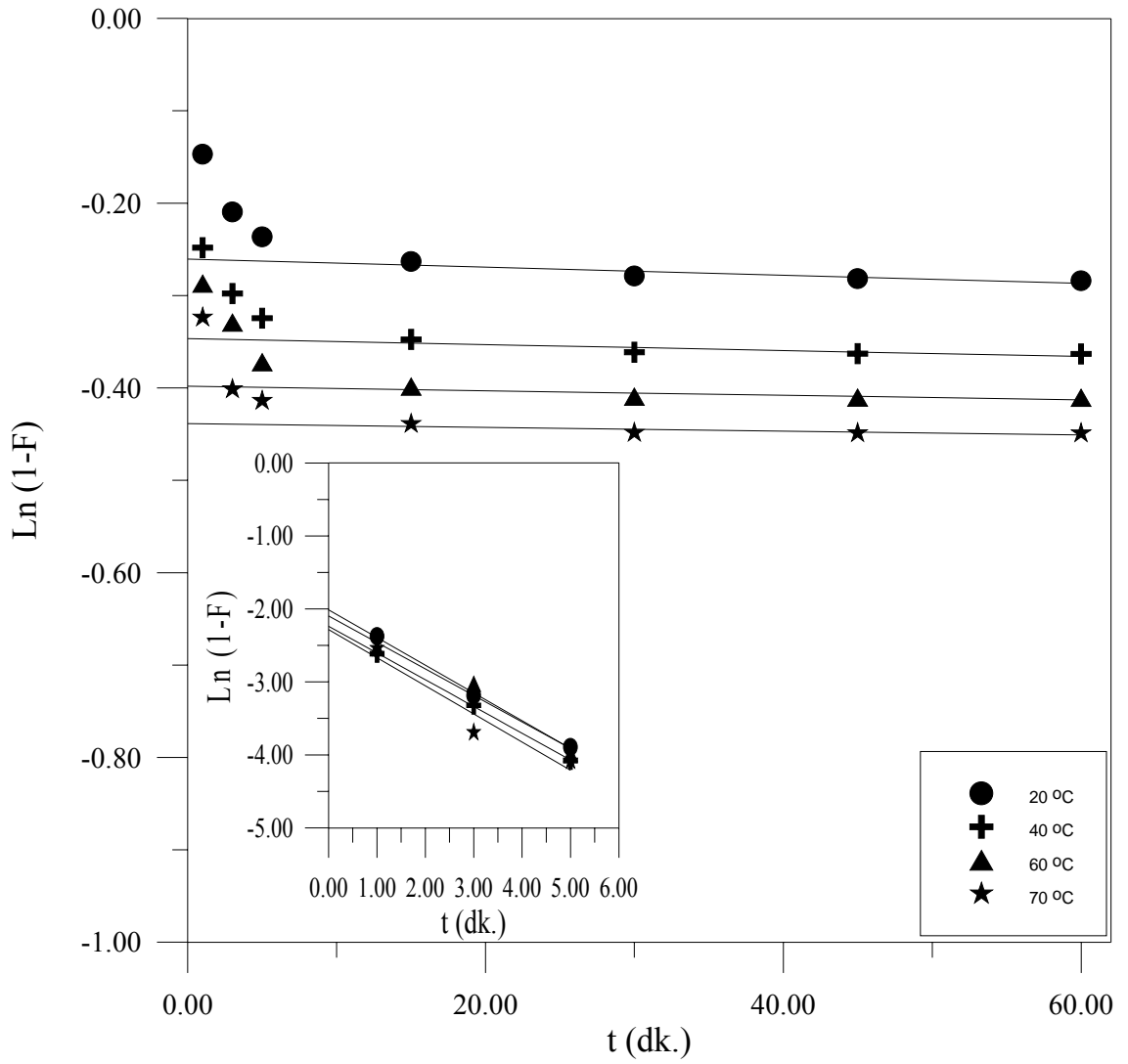
Şekil 4.59: Farklı sıcaklıkta, sezyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



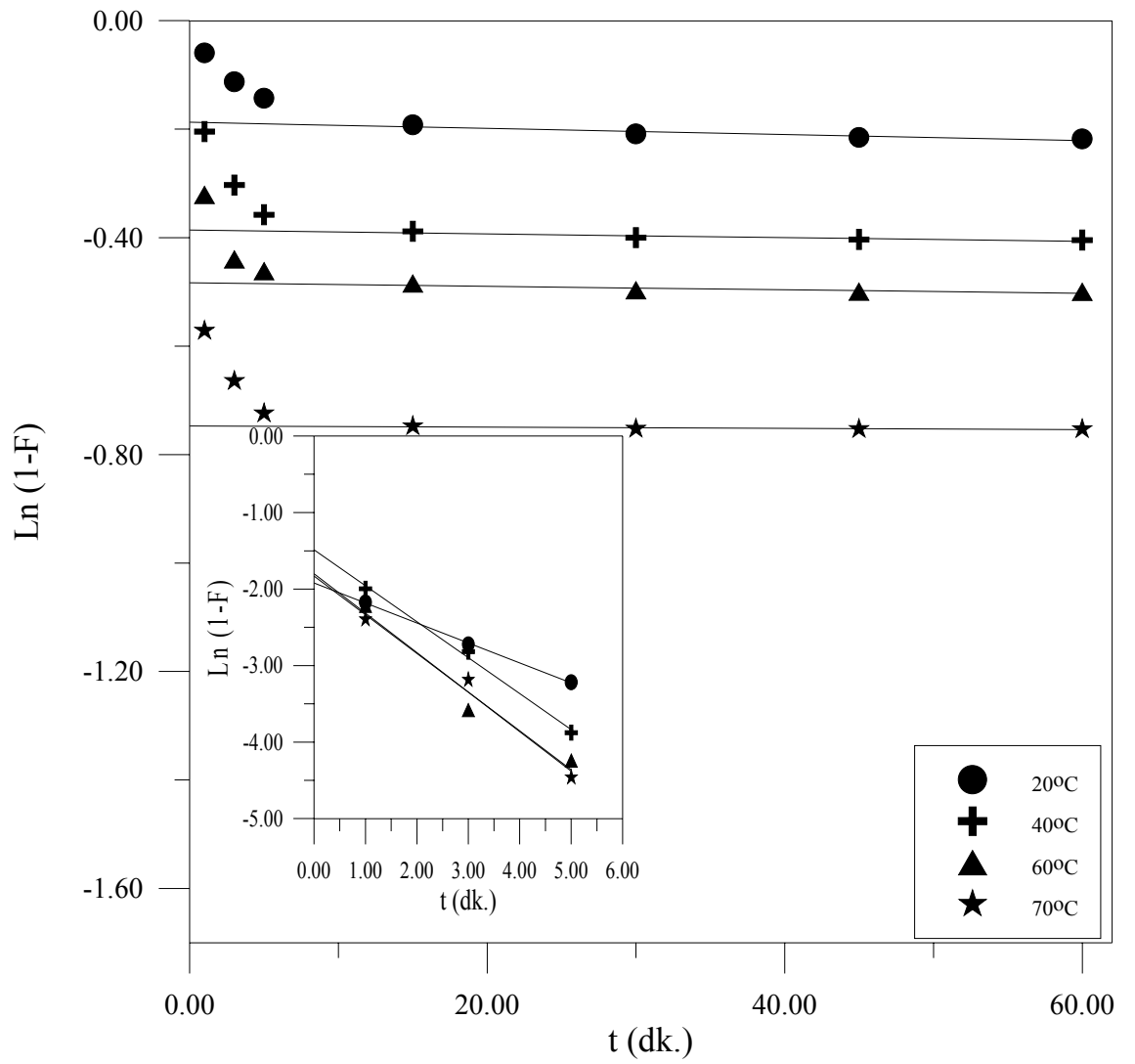
Şekil 4.60: Farklı sıcaklıkta,sezyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



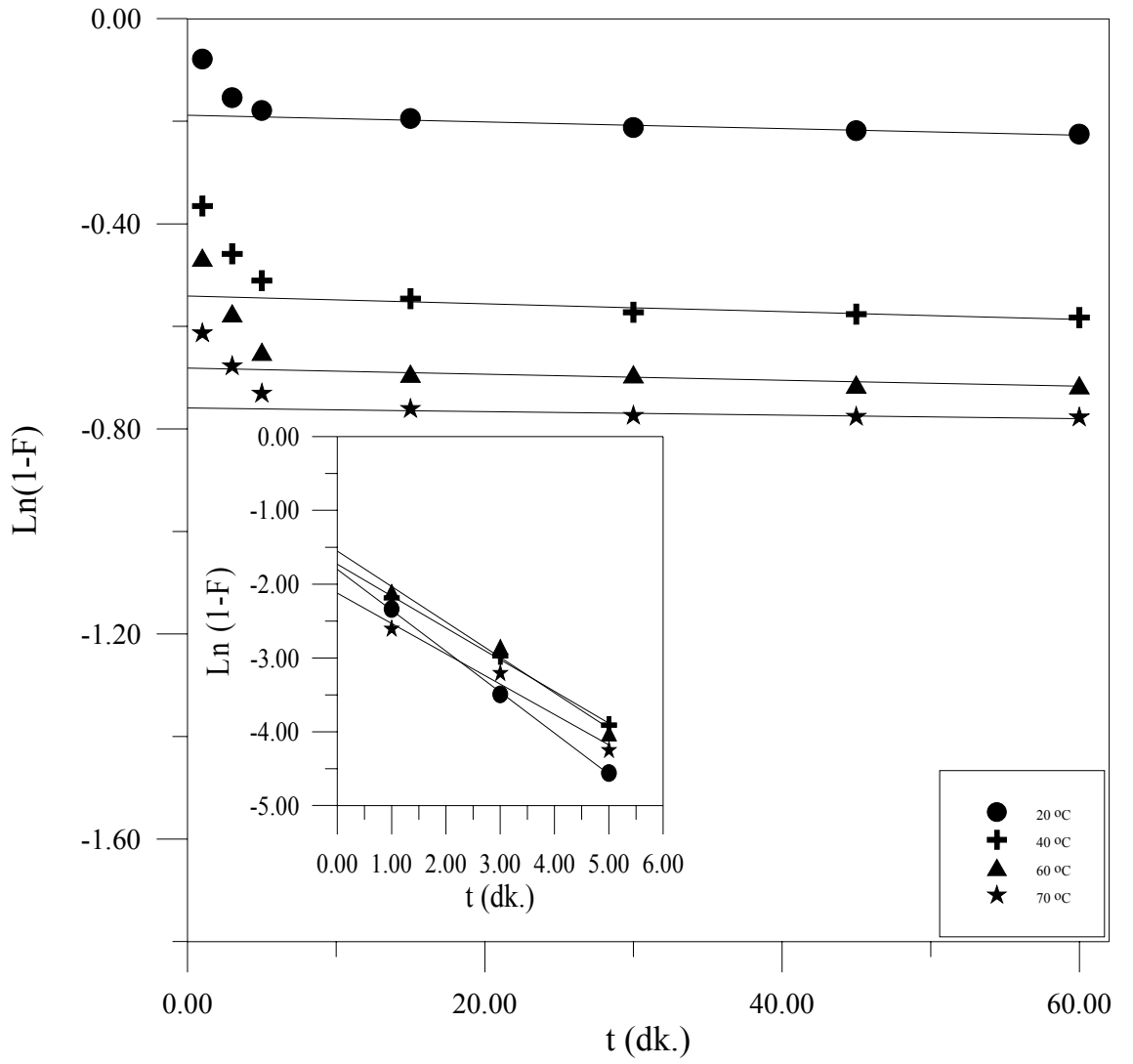
Şekil 4.61: Farklı sıcaklıkta,sezyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



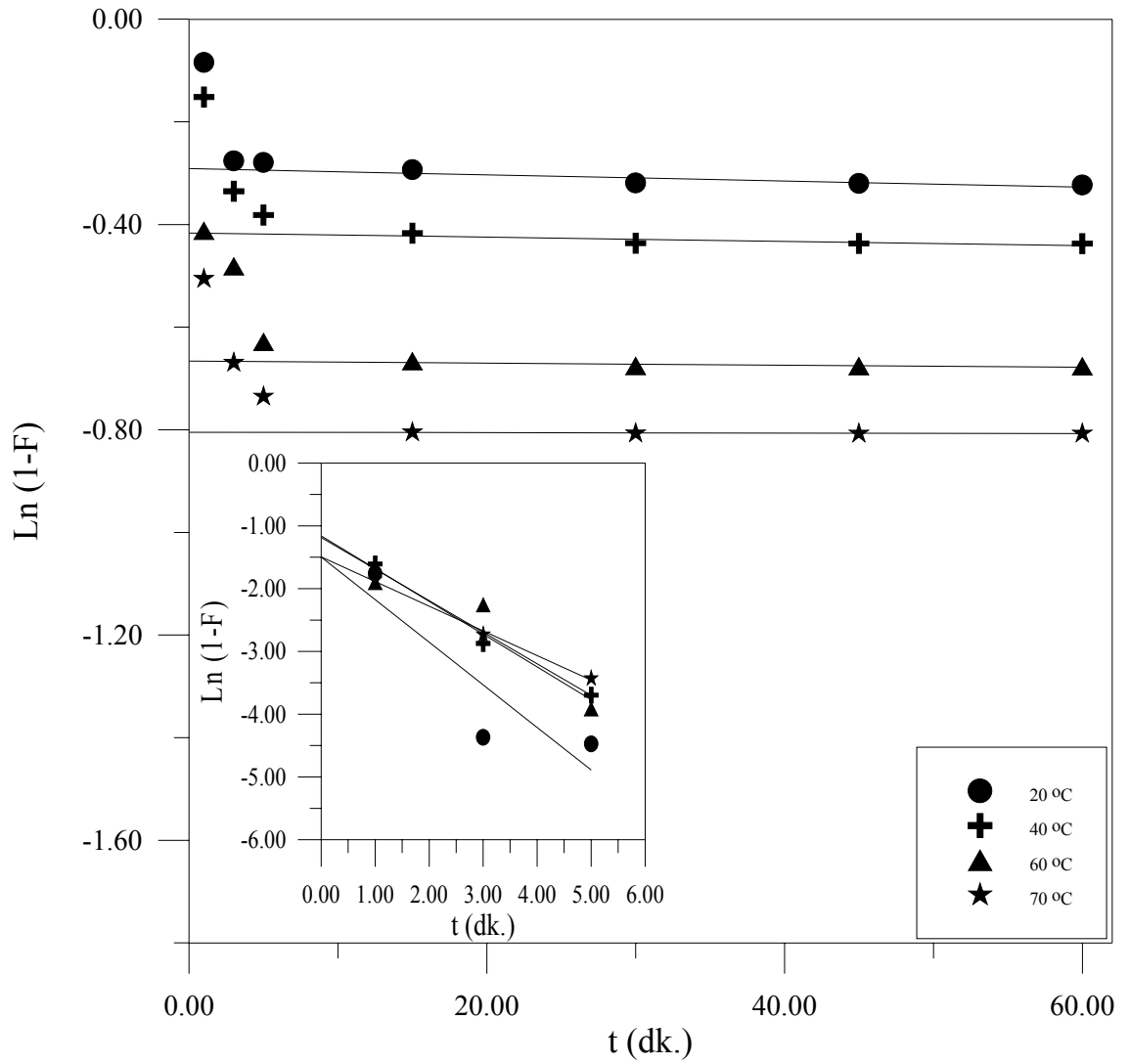
Şekil 4.62: Farklı sıcaklıkta, sezyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



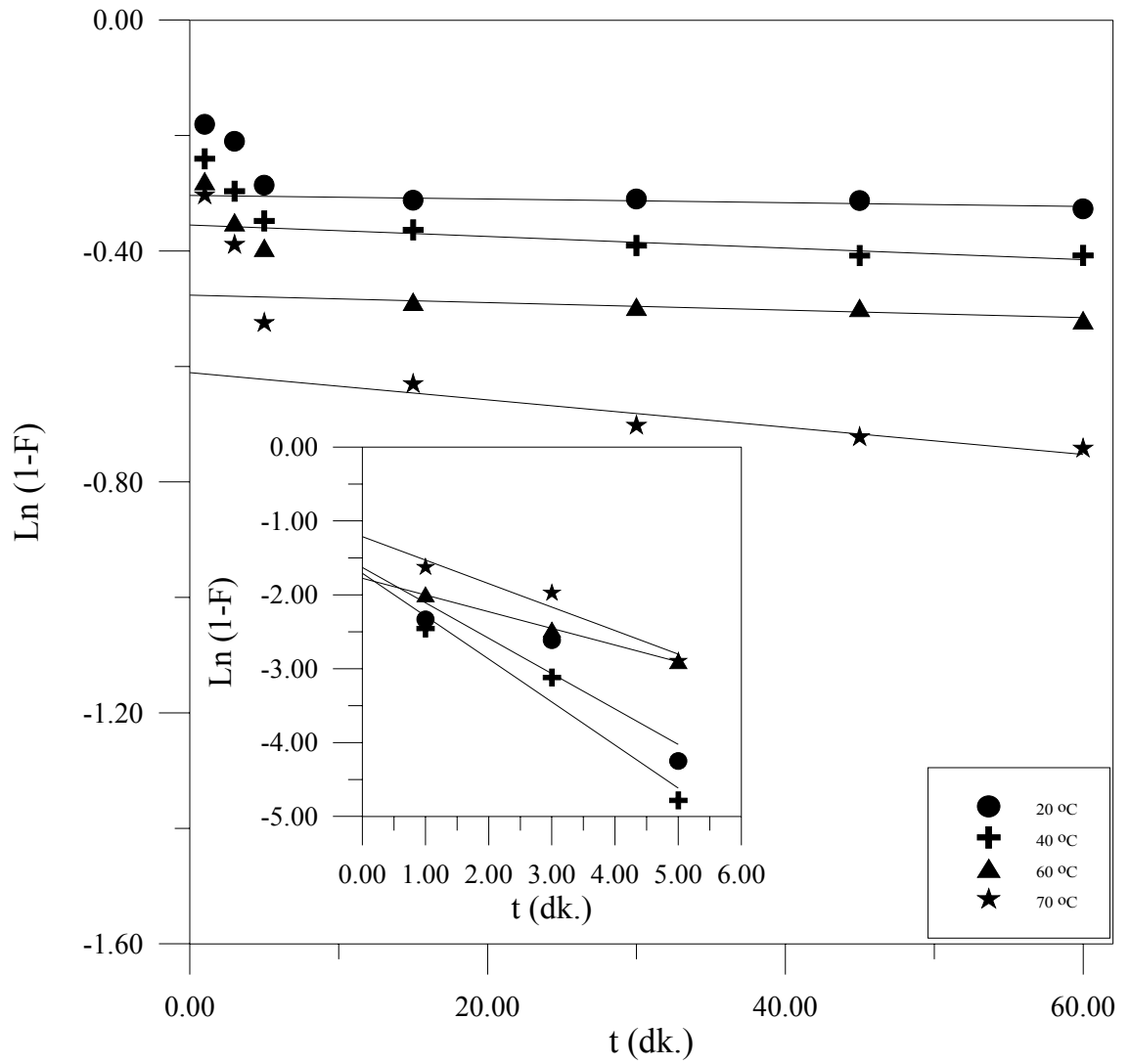
Şekil 4.63: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun balçık toprağı üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.64: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun humuslu toprak üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.65: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun kaya üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması



Şekil 4.66: Farklı sıcaklıkta, stronsiyumun halloysit tipi kil üzerindeki adsorpsiyonuna McKay eşitliğinin uygulanması

4.7. TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN HESAPLANMASI

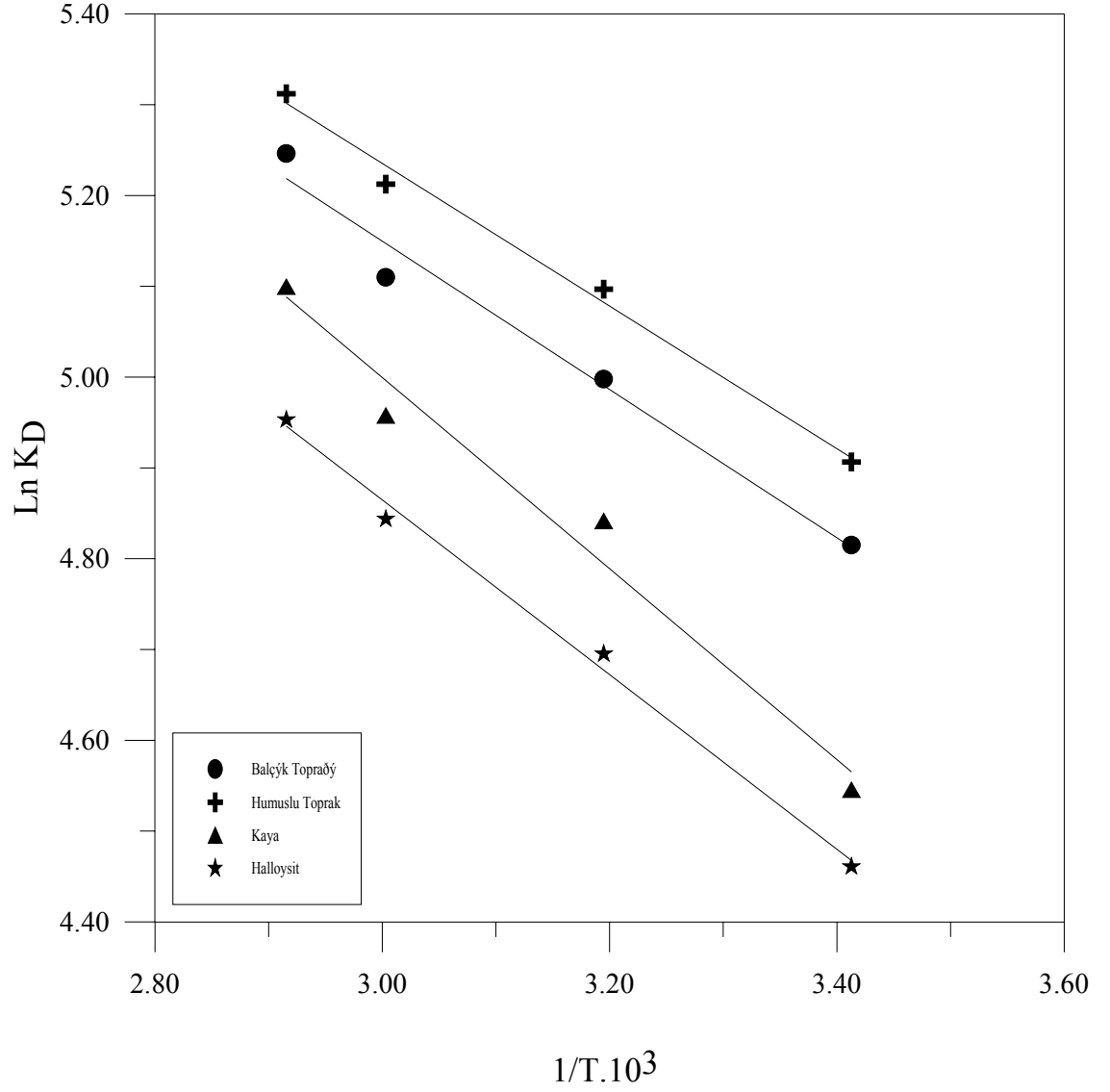
Termodinamik fonksiyonların hesaplanması için 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltileri hazırlandı. 20, 40, 60, 70 °C sıcaklıklarda dört farklı toprak örnekleri üzerinde adsorpsiyon deneyleri yapıldı. $\ln K_D$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’ de verildi. Doğruların eğimlerinden ve kayma noktalarından ΔH^0 entalpi ve ΔS^0 entropi değişimi hesaplandı. ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini kullanarak Gibbs serbest enerji değişimi ΔG^0 hesaplandı. Dört örnek için bulunan termodinamik sabitler Tablo 4.9a ve Tablo 4.9b’ de verildi. Tablodan görüldüğü gibi dört örnek için ΔG^0 değerleri negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 pozitif bulundu.

Tablo 4.9a: Sezyum için termodinamik sabitler

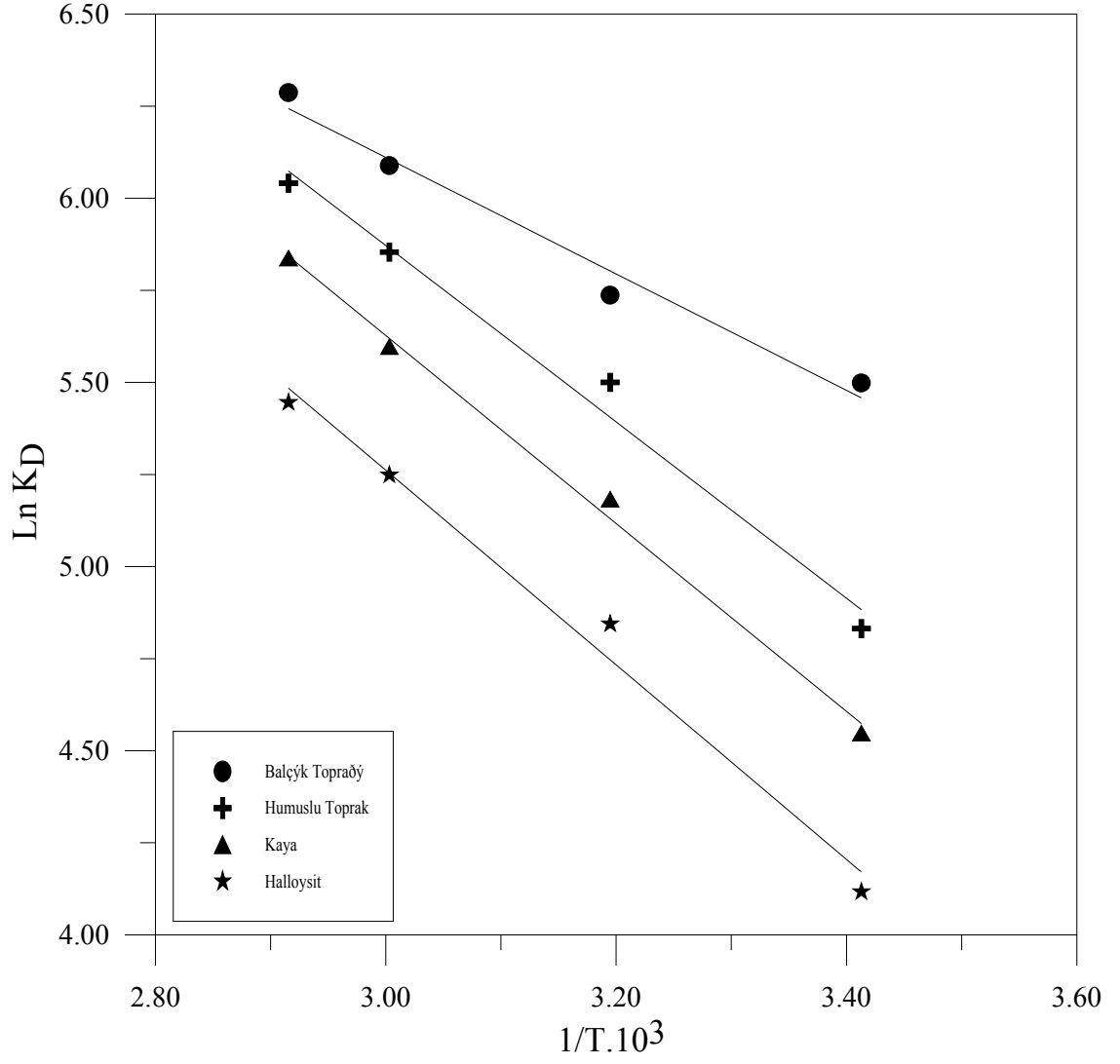
	ΔH	ΔS	ΔG_{293}	ΔG_{313}	ΔG_{333}	ΔG_{343}	r
BalçıkToprağı	6,785	0,063	-11,724	-12,934	-14,194	-14,824	0,988
Humuslu Toprak	6,527	0,063	-11,963	-13,192	-14,452	-15,082	0,995
Kaya	8,746	0,067	-11,120	-12,477	-13,833	-14,511	0,987
Halloysit	7,996	0,064	-10,883	-12,172	-13,460	-14,105	0,997

Tablo 4.9b: Stronsiyum için termodinamik sabitler

	ΔH	ΔS	ΔG_{293}	ΔG_{313}	ΔG_{333}	ΔG_{343}	r
BalçıkToprağı	13,128	0,090	-13,242	-15,042	-16,842	-17,742	0,988
Humuslu Toprak	19,896	0,108	-11,896	-13,908	-16,068	-17,148	0,992
Kaya	21,211	0,110	-11,019	-13,219	-15,419	-16,519	0,997
Halloysit	21,956	0,110	-10,160	-12,352	-14,544	-15,640	0,993



Şekil 4.67: Dört farklı katı tarafından sezyumun adsorpsiyonunda, dağılım katsayısı ile sıcaklık arasındaki ilişki



Şekil 4.68: Dört farklı katı tarafından stronsiyumun adsorpsiyonunda, dağılım katsayısı ile sıcaklık arasındaki ilişki

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Katı / sıvı oranını tayin etmek için sezyum ve stronsiyum çözeltileri ile dört farklı katı örneği üzerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinde başlangıçta K_D 'nin V/m 'ye bağlı olarak hızlı arttığı ve bu artışın V/m 'nin maksimum olduğu 250 (mL/g) değere kadar devam ettiği, bu değerden sonra V/m 'nin artmasına karşılık K_D 'nin değişmediği görüldü. Bu sonuç hacmin kütleye oranı arttıkça katı örneklerinin sıvı içinde daha iyi dağıldığı ve katının iç yüzeylerinde daha fazla adsorplandığı şeklinde açıklanabilir. Bütün elverişli yüzeyler sezyum ve stronsiyum ile doyduktan sonra V/m 'nin daha fazla artırılması K_D değerinde önemli bir değişiklik oluşturmaz [37] (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).

Dört katı örneği ile (1.10^{-6} - 5.10^{-4}) ve (1.10^{-3} - 1.10^{-1}) M seyreltik ve derişik konsantrasyon aralığında hazırlanan sezyum ve stronsiyum çözeltileri arasındaki adsorpsiyon için hesaplanan en yüksek % adsorpsiyon değerleri sezyum için halloysitde, stronsiyum için toprakda bulunmuştur. Bu sıra sezyum için halloysit > balçık toprağı > humuslu toprak > kaya, stronsiyum için balçık toprağı > humuslu toprak > kaya > halloysit olarak bulunmuştur. Aynı sırayı yüzey alanları açısından değerlendirirsek en büyük yüzey alanı $72.43 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak halloysitde bulunduğundan sezyumun adsorpsiyon değerleri açısından uyduğu, buna karşılık stronsiyumun adsorpsiyonu için yüzey alanı $25.34 \text{ m}^2/\text{g}$ olan toprakta en yüksek adsorpsiyon bulunmuştur. $1.10^{-6} \text{ M} - 1.10^{-1} \text{ M}$ konsantrasyon aralığında dört katı örneğinde de % adsorpsiyon değerlerinin düzgün olarak arttığı Tablo 4.1a ve Tablo 4.1b'de görülmektedir. Sezyum iyonlarının adsorpsiyonunda en yüksek % adsorpsiyonun halloysitte bulunması; kilin gözenekli yüzeyinde +1 değerlikli iyonun daha kolay adsorplanabildiğini, buna karşılık daha sert yapıda olan kayada hem sezyum hem de stronsiyumun en az adsorplandığını göstermektedir. Halloysit ile kaya XRF sonuçları açısından karşılaştırılmasından CaO ve SiO₂ miktarlarının kayada daha düşük olduğu görülür. Ayrıca kayanın yapısında XRD sonuçlarından magnetit ve serpantin grubu minerallerin bulunması % adsorpsiyonu azaltan faktörler olarak görülebilir. Stronsiyum iyonları için en yüksek % adsorpsiyon değeri toprak için bulunmuştur. XRD sonuçlarına göre toprakta en fazla kuvars bulunmaktadır. Buna bağlı olarak XRF sonuçlarından da toprakta SiO₂ oranının yüksek olduğu görülür.

Toprağın gevşek yapısı ve SiO₂ miktarının yüksek olmasıyla +2 değerlikli stronsiyum adsorpsiyonunun yüksek olmasının uyuştugu görülmektedir.

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon mekanizması üzerine etkisini incelemek için 1.10⁻⁶ M ile 1.10⁻¹ M arasında sezyum ve stronsiyum çözeltileri ile dört katı (balçık toprak, humuslu toprak, kaya ve halloysit) örnek üzerinde yapılan adsorpsiyon sonuçları Tablo 4.1a ve Tablo4.1b'de verildi. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon ve K_D değerlerinin azaldığı, buna karşılık adsorplanan madde miktarının arttığı görüldü. Bu durum enerjetik açıdan daha uygun alanların öncelikli olarak doldurulması veya kaplanması şeklinde açıklanabilir. Derişik konsantrasyonlarda stronsiyum sezyumdan biraz daha fazla adsorplanmakta, seyreltik konsantrasyonlarda ise aynı derecede adsorplanmaktadır.

Sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyonunda bu iyonların katıdaki konsantrasyonları ile dağılım katsayısı K_D' nin logaritmik değerleri arasında dört katı örneği için Şekil 4.5 , 4.6 ve Şekil 4.7 , 4.8' den görüldüğü gibi derişik ve seyreltik konsantrasyonlar için ters -S şeklinde yükleme eğrileri (loading) elde edildi. Bu durum katı iç yüzeyi üzerinde iki farklı adsorpsiyon sitesinin bulunduğunu ve bu sitelerin -S şeklinde eğrilerle temsil edildiğini gösterir. Derişik sezyum konsantrasyonlarında dört katı örnek için Şekil 4.5 de görüldüğü gibi iki site olduğu, stronsiyumda ise halloysitte (Şekil 4.7) iki site, diğerlerinde ise tek sitenin olduğu görülmektedir. Şekil 4.6' da seyreltik sezyum konsantrasyonları için ise, toprak ve kayada iki site, halloysit ve humusta tek bir site görülmektedir. Şekil 4.8' de seyreltik stronsiyum konsantrasyonlarında ise; toprak, humus ve halloysitte iki site, kayada ise tek sitenin varlığından söz edilebilir [32].

Adsorpsiyon tipini belirlemek için 1.10⁻⁶, 1.10⁻⁵, 5.10⁻⁵, 1.10⁻⁴ ve 5.10⁻⁴ M sezyum ve stronsiyum çözeltileri için adsorplanan madde miktarı (X/m) ile denge konsantrasyonu C_d arasında grafikler çizildi. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görüldüğü gibi lineer olmayan ve L- tipine uygun izotermeler elde edildi. Bu sonuç, adsorbanın adsorplanan maddeye ilgisinin yüksek olduğunu gösterir [38].

Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekline uygulandı. Langmuir teorisinin temel varsayımı; adsorpsiyonun adsorbatın adsorban üzerinde spesifik bölgelerde oluştuğudur. Bir adsorbat molekülü bir bölgeyi işgal ettiğinde doygunluk değerine ulaşıldığı ve başka ilave adsorpsiyonun yer alamayacağı düşünülür ve adsorplanan tabakanın tek molekül kalınlığında olduğu varsayılır. Moleküller içi çekim kuvvetlerinin mesafe ile hızla azaldığı düşünülür. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de görüldüğü gibi izoterm doğrusal bir doğru göstermiyor, yani doğrusallıktan sapıyor. Bu nedenle izoterm iki bölgeye ayrılabilir. Langmuir izoterminin q_m sabiti katının yüzeyi tek tabaka ile kaplandığında adsorplanan madde miktarının bir ölçüsüdür. Bütün elverişli tek tabaka siteleri kaplandığında katının iç yüzeylerinde yeni siteler oluşur [39,40]. Yeni ilave yüzeyler adsorbat moleküllerinin makropor ve mikropor yapıya baskı yapması sonucunda oluşur. Bu işlem adsorpsiyon kapasitesinin artmasına ve $1/q_m$ ’in azalmasına neden olur. Gerçekte bu olay adsorban üzerinde geri dönüşü olmayan bir bozulma olmadan yürüyemez. Adsorpsiyon mekanizması adsorbatın fizikokimyasal özellikleri ve denge zamanına bağlı olarak doğrusal ve doğrusal olmayan izotermiler ile açıklanabilir [41,42]. Örneğin düşük kimyasal ilgide adsorbat molekülleri iç tabakalarda sınırlı bir limit adsorpsiyon reaksiyonu gösterir. Bu durum doğrusal izotermiler verir. Tersine sınırlı difüzyon doğrusal olmayan adsorpsiyonlara yol açar. Önce bir molekül, adsorbanın dış tabakalarında adsorplanır ki bu başlangıçtaki hızlı reaksiyonu oluşturur, ikincisinde molekül adsorbatın içine yavaşça difüzenir ve iç tabakalarda adsorplanır. Bu durum adsorpsiyona uzun denge süresinde daha büyük katkı sağlar.

Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorbanın doygunluk kapasitesinin hesaba katılmadığı yüzeyi çok katmanlı doğal maddelere uygunluk gösterdiğinden dolayı çok sık kullanılan bir izotermdir. Sezyum ve stronsiyumun dört farklı toprak örnekleri üstünde adsorpsiyon sonuçları Freundlich izoterminin doğrusal şekline uygulandığında elde edilen doğruların eğiminden katsayı n ’in değeri 1’ den küçük, fakat 1’e yakın bulundu. n ’in 1’e yakın olması yüzeyin homojen olduğunu gösterir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’ dan hesaplanan sabitler Tablo 4.3’ de verildi. Yüzeydeki metal konsantrasyonu arttıkça ilgisi yüksek siteler önce dolar, bunu zayıf ilgili siteler takip eder ve böylece ortalama bağlanma şiddeti azalır. n ’in 1’den küçük çıkması, adsorpsiyonun tercih edilir olduğunu ifade eder [8].

Adsorpsiyon sonuçları D-R adsorpsiyon izoterminin lineer şekline uygulandı ve adsorpsiyon kapasitesi X_m değerleri sezyum için balçık toprağı, humuslu toprak, kaya ve halloysit için sırasıyla 6.74×10^{-4} , 6.72×10^{-4} , 4.46×10^{-4} ve 4.16×10^{-4} mol/g, stronsiyum için 0.105×10^{-4} , 8.45×10^{-4} , 4.98×10^{-4} ve 4.16×10^{-4} mol/g olarak bulundu. D-R izoterminden bulunan adsorpsiyon sabiti K'dan yararlanılarak adsorpsiyon enerjisi hesaplandı. Hesaplanan adsorpsiyon enerji değerleri sezyum için balçık toprağı, humuslu toprak, kaya ve halloysit için sırasıyla 9,615, 9,053, 9,222, 9,109 kJ/mol, stronsiyum için 9,589, 9,279, 9,435, 9,348 kJ/mol olarak bulundu (Şekil 4.15, Şekil 4.16).

Adsorpsiyon enerjisinin değeri, adsorpsiyon reaksiyon mekanizması konusunda açıklayıcı bilgi verir. Adsorpsiyon enerjisi 8-16 kJ/mol arasında ise, adsorpsiyonun ion değişimi mekanizması ile olduğu şeklinde açıklanabilir [43]. Buradaki değerlerden adsorpsiyon reaksiyonunun ion değişimi sınırları içinde olduğu görülür.

Sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonu 1.10^{-2} M ve pH=1-12 aralığında yapılan adsorpsiyon sonuçları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18' de görülmektedir. Sezyum ve stronsiyumun dört katı örnek tarafından adsorpsiyonu pH'a bağlı olarak incelendiğinde, başlangıçta düşük pH' larda % adsorpsiyonun azaldığı, pH'ın artmasıyla % adsorpsiyon değerinin arttığı görüldü. Bu artış her iki iyon için pH'ın 6-7 olduğu bölgededir. pH'ın daha fazla artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı görüldü. Düşük pH'larda H^+ iyonları adsorban yüzeyinin üzerindeki anyonik fonksiyonel gruplarla etkileşirler [44,45]. Böylece sezyum ve stronsiyum iyonları için uygun site sayılarını kısıtlar. Sonuçta sezyum ve stronsiyumun maksimum adsorpsiyonu için en uygun pH= 6-7 aralığı olduğu görülür.

Kinetik incelemeler için sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin dört toprak örneği tarafından adsorpsiyonu, 1, 3, 5, 15, 30, 45 ve 60 dakikada ve 298 K'de derişik (1.10^{-3} , 5.10^{-3} , 1.10^{-2} , 5.10^{-2} , 1.10^{-1} M) ve seyreltik (1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 5.10^{-5} , 1.10^{-4} , 5.10^{-4} M) başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon sonuçları birinci derece hız bağıntısı olan Lagergren eşitliğine uygulandı. Bu eşitlik yardımıyla $\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafiklerin korelasyon katsayıları dört örnek üzerinde derişik sezyum ve stronsiyum konsantrasyonları için ortalama olarak sırasıyla 0.972 ve 0.942,

seyreltik konsantrasyonlar için 0.952 ve 0.957'dir. Eşitliğin eğiminden bulunan hız sabitleri Tablo 4.5' de görülmektedir (Şekil 4.19-4.34). Adsorpsiyon sonuçlarının Lagergren eşitliği kullanılarak düzgün doğrular vermesi adsorpsiyonun birinci dereceden olduğunu gösterir [13].

Adsorpsiyonun doyumluğa erişmesine kadar geçen süreci gösteren grafiklere bakıldığında, adsorpsiyonun yavaş ve hızlı olmak üzere iki basamaklı olduğu görülür. Bu nedenle adsorpsiyon sonuçları McKay eşitliğine uygulandı. Başlangıçta, adsorban ve çözültü arasında hızlı bir adsorpsiyon meydana geldi ve 15 dakikadan sonra ilk adıma göre çok daha yavaş olarak adsorpsiyon doyumluğa ulaştı. $\ln(1-F)$ ile t arasında çizilen grafiklerde bu durum görülmektedir (Şekil 4.35-4.50). Burada hızlı adımı ifade eden hız sabiti k_1 ve yavaş adımı ifade eden ise k_2 ' dir. Başlangıçta hızlı olarak adsorbat adsorbanın adsorpsiyon yeteneği olan bölgelerine tutunur. İkinci yavaş adım adsorbatın adsorbanın içine doğru difüzyon olması ve yeni gelen adsorbat moleküllerine yer açmasıyla olur. Tablo 4.6a ve Tablo 4.6b' de görüldüğü gibi hızlı adımı ifade eden hız sabiti k_1 'in derişik sezyum konsantrasyonlarında toprak ve kayada konsantrasyon artmasıyla azaldığı, humuslu toprak ve halloysitte ise konsantrasyona bağılı olmadığı görülür. Yavaş adımı ifade eden hız sabiti k_2 'nin konsantrasyondan bağımsız olduğu görülür. Aynı şekilde seyreltik konsantrasyonlarda k_1 hız sabiti konsantrasyon arttıkça humuslu toprak ve halloysitte azalır, kaya ve toprakta konsantrasyondan bağımsız olduğu görülür. k_2 değerleri ise; konsantrasyondan bağımsızdır. Stronsiyum için derişik ve seyreltik konsantrasyonlarda hız sabiti k_1 ve k_2 konsantrasyondan bağımsızdır.

Hız sabitinin başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olması adsorpsiyon mekanizmasının bu şartlarda partikül difüzyonu ile gerçekleştiğini gösterir [14]. Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla hız sabitinin azalması yüzeyin tamamen kaplanması yüzünden partiküllerin iç kısma difüzyonunun engellendiğini ve hızın azaldığını düşündürür.

1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltilerinin balçık toprağı, humuslu toprak, kaya ve halloysit örnekleri tarafından adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini kinetik olarak incelemek için 1, 3, 5, 15, 30, 45 ve 60 dakika sürelerde ve 293, 313, 333, 343 K'de yapılan adsorpsiyon çalışmaları Lagergren eşitliğine uygulandı. Tablo 4.7a ve

Tablo 4.7b' de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça hız sabiti k değerleri artmaktadır. Sezyum için en fazla artış sırasıyla halloysit, kaya, balçık toprağı ve humuslu toprakta, stronsiyum için kaya, balçık toprağı, humuslu toprak ve halloysitedir. k hız sabiti değerleri adsorpsiyon olayının sıcaklık arttıkça daha hızlı gerçekleştiğini gösterir (Şekil 4.51-4.58).

McKay eşitliğinden bulunan k_1 ve k_2 hız sabitlerini sıcaklığa bağlı olarak incelediğimizde sezyumda, sıcaklık artmasıyla toprak ve humuslu toprakta k_1 hız sabiti artmakta, kayada azalmaktadır. Halloysitte ise sıcaklığa bağlı olmadığı görülür. k_2 ise, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Stronsiyumda k_1 hız sabiti sıcaklığın artmasıyla toprak, kaya ve humuslu toprakta azalmakta, halloysitte ise sıcaklıktan bağımsız davranmaktadır. k_2 hız sabitinin toprak, kaya ve humuslu toprakta sıcaklığın artmasıyla azaldığı, halloysitte ise arttığı görülür (Tablo 4.8a, Tablo 4.8b ve Şekil 4.59-4.66).

Termodinamik fonksiyonların hesaplanabilmesi için 1.10^{-2} M sezyum ve stronsiyum çözeltilisinin dört toprak örneğı tarafından adsorpsiyon reaksiyonu 293 K, 313 K, 333 K ve 343 K' de incelendi. $\ln K_D$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiklerin eğimlerinden ve kayma noktalarından ΔH^0 entalpi ve ΔS^0 entropi değişimi, bu iki değerden de ΔG^0 Gibbs serbest enerji değişimi hesaplandı (Tablo 4.9a, Tablo 4.9b). ΔH^0 değerlerinin pozitif bulunması bize adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0 'in pozitif olması adsorpsiyon sonrası sistemin toplam düzensizliğinin arttığını gösterir. ΔG^0 değeri ise her iki madde için negatif bulundu. Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen ΔG^0 'nin negatif olarak bulunması, adsorpsiyon reaksiyonunun istemli olduğunu ve entropi değişmesi tarafından kontrol edildiğini gösterir. ΔG^0 değerlerinin, sıcaklık arttıkça mutlak değerce azalması, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kendiliğinden olduğunu gösterir (Şekil 4.67 , 4.68).

KAYNAKLAR

1. SARIKAYA Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, ISBN 975-7313-00-9.
2. PATTERSEN S., MURRAY H., 1970, *Clays*, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.
3. HARWARD and et al., 1964; ROSS and et al, 1964; HUMPHREY and et al., 1973; HASSLER, 1974; OĞUZ, 1986; AKSU, 1988.
4. KIPLING J., J., 1965, *Adsorpsiyon from Solutions on Non-Electrolytes*, Academic Press London and New York, The Whitefriars Press Ltd. London.
5. SPOSITO G., 1984, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Inc., ISBN 0-19-503421-X
6. MASEL R.I., 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley Series in Chemical Engineering, *John Wiley & sons Inc.*, 108-110, 235-252, ISBN 0-471- 30392-5.
7. STUMM W., MORGAN J.J., 1995, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 3 th Ed., ISBN 0-471-51185-4.
8. REED B.E., CLINE S.R., 1994, Retention and Release of Lead by a Very Fine Sandy Loam. I. Isotherm Modeling, *Separation Science and Technology* Vol. 122, 1529-1551.
9. Mc KAY G., EL-GEUNDI M., NASSAR M.M., 1997, Equilibrium Studies for the Adsorption of Dyes on Bagasse Pith, *Adsorption Science and Technology*, vol.15, no.4, 251-270.
10. AKSOYOĞLU S., (1990), Cesium Sorption on Mylonite, *J. of Radional. And Nucl. Chem., Articles*, vol. 140, no.2, 301-313.
11. DUBININ M.M, and RADUSHKEVICH, L.V., 1947, *Proc. Acad.Sci. USSR*, 55, 331.
12. POLANYI M., 1914, *Verb. Deutsch. Physik Ges.*, 16, 1012.
13. HARIBABU E., UPADHYA Y.D., UPADHYAY S.N., 1993 Removal of Phenols from Effluents by Fly Ash. *Int. J. Sci. Technol.* 28, 38-46.
14. WAHL A.C., BONNER N.A., 1951, Radioactivity applied to Chemistry, *John Wiley & sons, Inc.*, New York, 11-19.
15. MILLER A.C., MILLER J.N., (eds.), 1994, *Statistics for Analytical chemistry*, 3rd edn. *Ellis Horwood*, Chichester, pp 110-112.

16. KHAN A.S., REMAN R., KHAN A.M., 1995, Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al₂O₃. VOL. 190, NO. 1, 81-96.
17. KASAPOĞLU K.E., 20-23 Eylül 1989, *Killerin Jeo-Mühendislik Özellikleri*, 3-31, IV.Ulusal Kil Sempozyumu, Sivas.
18. KANTARCI M.D.,2000, *Toprak İlimi*, İ.Ü.Orman Fakültesi Yayınları no.4261,O.F. Yayın no.462.
19. HOLEMAN, JOHN N. “ *Kil Mineralleri*”,Türkçe çeviri Jeolog DİZDAR M.Y., Ziraat Yüksek Müh. Toprak Su Genel Müdürlüğü yayınları
20. ROSS,CS.and KERR,PF., 1935, Halloysite and Allophane.*US Geological Survey Professional Paper* 185-G.148p.
21. CHOPPIN G.R., RYDBERG J., 1980, *Nuclear Chemistry Theory and Application.1st Edition*, Pergamon Press, Oxford.
22. FRIENDLANDER G., KENNEDY J.W., MACIAS E.S., MILLER J. M., 1981, Nuclear and Radiochemistry, 3 rd Edition ISBN-0-471-9. *John Wiley& Sons Inc. USA.*
23. BERKEM A.R., 1992, *Çekirdek Kimyası ve Radyokimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi İstanbul.
24. TSOULFANİDS Nicholas, 1983, *Measurement and Detection of Radiation*, University of Missouri-Rolla.
25. MURALI M.S., MATHUR J.N., 2002, Sorption Characteristics of Am(III),Sr(II) and Cs(I) on Bentonite and Granite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.254,No.1, 129-136.
26. SHAHWAN T., ERTEN H.N., 2002, Thermodynamic Parameters of Cs⁺ Sorption on Natural Clays, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.253, No.1, 115-120.
27. HAKKİNE U.L., LAKENEN E., 1973, *The Adsorption and Extraction of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in Finnish Soils*. OPEC sym.IAEA-SM-175 (37),249-258.
28. DYER A., JAMES N.U., TERRİL N.J., 1999, Uptake of Cesium and Strontium Radioisotopes onto Pillard Clays, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.240, No.2, 589-592.
29. HSU CHUN-NAN, LIU DAI-CHIN and CHUANG CHI-LUNG, 1994, Equilibrium and Kinetic sorption Behaviors of Cesium and strontium in Soils, *Applied Radiation and Isotopes* vol.45, No.10, 981-985.
30. AHMAD S., QURESHI I.H., 1989, Separation of Radionuclide from Liquid Waste Using a Mineral Mixture. *Sep.Sci and Tech.* 24 (7&8),569-579

31. MIMURA H., and AKIBA K., 1993, Adsorption Behavior of Cesium and Strontium on Synthetic Zeolite P, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30(5), pp. 436~443.
32. SHAHWAN T., SUZER S. and ERTEN H.N., 1998, Sorption Studies of Cs⁺ and Ba²⁺ Cations on Magnesite, *Appl. Radiat. Isot. Vol. 49, No. 8*, pp. 915-921.
33. CHANG Kwo-Ping, HSU chun-Nan, 1993, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30(12), pp. 1243~1247.
34. APAK R., ATUN G., GÜÇLÜ K., TÜTEM E. and KESKİN G., 1995, Sorptive Removal of cesium-137 and Strontium-90 from water by Unconventional Sorbents. I. Usage of Bauxite Wastes (Red Muds), *Journal of Nuclear Science and Technology*, 32(10), pp. 1008~1017.
35. AKYÜZ T., AKYÜZ S. and BASSARI A., 2000, The Sorption of cesium and strontium Ions onto Red-Clay from Sivrihisar-Eskişehir (Turkey), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyelic Chemistry*, 38: pp. 337-344.
36. RAFFERTY P., SHIAO S.Y., BINZ C.M., MEYER R.E., 1981, Adsorption of Sr(II) on Clay Minerals: Effects of salt Concentration, Loading and pH, *Journal of Inorg. Nucl. Chem.*, 43. 797-805.
37. ASSEMI S., ERTEN H.N. 1994, Sorption of Radioiodine on Organic Rich Soil, Clay Minerals and Alumina, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol.178, No.1 193-204.
38. SPOSITO G., 1981, *The Thermodynamics of soil Solutions*, Oxford Clarendon Press.
39. GILES, H., SMITH D., HUITSON D.L., 1974, *J. Colloid Int. Sci.*, 47, 755-65
40. GILES, H., C.H., D'SILVA ., A.P.; EASTON I.A., 1974, *J. Colloid Int. Sci.*, 47, 756-78.
41. DACHS J.; BAYONA J.M., 1997, *Environ..Sci.Tech.*, 31,2754-2760.
42. DACHS J.; EISENREICH S.J., LANGMUIR, 1999, 15, 8686-8690.
43. AKSOYOĞLU S., 1989, Sorption of U(IV) on Granite, *j. Radional. Nucl. Chem.*, Article, 134 (2) 393-403
44. JAIN, C.K., and SHARMA M.K., 2001, Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics national Institute of Hydrology, *Roorke-247 667*, India p.2-19.
45. PALHEIROS; B., DUARTE, A.C., OLIVEIRA, J.P. and HALL, A., 1989, "The Influence of pH, Ionic Strength and Chloride Concentration of The Adsorption of Cadmium by a Sediment" *Water Sci. Techol.* 21, 1873-1876.

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Çorum'da doğdu. İlk öğrenimini Gültepe Harmantepe İlkokulunda, orta öğrenimini Gültepe Ortaokulunda ve lise öğrenimini Beşiktaş Kız Lisesinde tamamladı. 1986 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'ne girdi ve burayı bitirdikten sonra İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Laboratuvarında çalıştı. 1994'te İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans öğrenimine başladı ve 1995'te aynı bölüme araştırma görevlisi olarak atandı. Ekim 1997'de aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Halen aynı kurumda görevine devam etmektedir.