

RADYOAKTİF ATIKLARIN KİL
MİNERALLERİ İLE AKTİVİTE DEN
ARITILMASI

Mehmet TEKDAL

Ç.Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

A D A N A

Mart-1985

Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Remzi ENGİN

R. Engin

Üye : Doç.Dr. Selim KAPUR

S. Kapur

Üye : Doç.Dr. Kerim KIYMAÇ

K. Kıymaç

Kod no: 42

Yukarıdaki imzaların, adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Ural Dinç
Prof. Dr. Ural DİNÇ
Enstitü Müdürü

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
İçindekiler	I
Çizelge Listesi	III
Şekil Listesi	IV
Öz	VI
Abstract	VII
1. Giriş	1
2. Önceki Çalışmalar ve Genel Bilgiler	4
2.1. İyon Değişimi ile İlgili İlk Uygulamalar	4
2.2. Doğal Oluşumlu İyon Değiştirici Materyallerin radyoaktif Atık Çözeltilerinin Arıtmada Kullanılması.	6
2.3. Radyoaktif Maddelerle Bunları Tutmakta Kullanılan Maddeler arasındaki Etkileşme Mekanizmaları	10
2.3.1. Radyoaktif Mikrobileşenin, Sıvı ve Katı Fazlar Arasında Dağılımı	11
2.3.2. Birlikte Çökme	11
2.3.3. Kolloidlerin Koagülasyon ve Flokülasyonu	13
2.3.4. Adsorpsiyon	14
2.3.5. İyon Değişimi	16
2.3.5.1. İyonik Kristallerde İyon Değişimi	16
2.3.5.2. Alüminosilikatlarda İyon Değişimi	17
2.3.6. Mineral Yer Değiştirme Reaksiyonları	19
2.3.7. İndirgenme ve Yükseltgenme Reaksiyonları	20
2.4. Radyoaktif Maddeleri Tutmakta Kullanılan Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri	20
2.4.1. İyon Değiştirme Kapasitesi	20
2.4.1.1. Salıverme Kapasitesi	21
2.4.2. Seçicilik	23

	II
	<u>Sayfa</u>
2.4.2.1. İyon Değişim Dengesi	24
2.4.2.2. İyon Değişim İzotermi	25
2.4.2.3. Dağılma Katsayısı	26
2.4.2.4. Ayırma Faktörü	27
2.4.2.5. Seçicilik Katsayısı	27
2.4.3. İyon Değişim Kinetiği	28
2.4.4. Şişme Özellikleri	29
2.5. Killerin Atık İşlemedeki Yeri ve Önemi	30
3. Materyal ve Metod	33
3.1. Materyallerin İyon Değişimi İçin Hazırlanmaları..	33
3.1.1. Materyal Hazırlama	33
3.1.2. Kimyasal Ön İşlem	33
3.1.3. Isısal Ön İşlem	34
3.2. İşlem Yöntemleri	34
3.2.1. Kesikli İşlem Yöntemi	34
3.2.2. Kolon Yöntemi	35
3.3. Yapılan Deneysel Çalışmalar	36
4. Bulgular ve Tartışma	48
4.1. K_d Değerleri İle İlgili Sonuçlar	48
4.2. Salıverme Eğrileri İle İlgili Sonuçlar	48
4.2.1. Sabit Değişim Bölgesi Analizine Göre Sonuçlar .	58
4.2.2. İyon Değişim Yaklaşımı İle İlgili Sonuçlar	68
4.2.3. Kütle Aktarım Bölgesi Yaklaşımı İle İlgili Sonuçlar	68
Özet	VIII
Yabancı Dilde Özet	IX
Ekler	XII
Kaynaklar	XVI
Teşekkür	XX
Özgeçmiş	XXI

Ç İ Z E L G E L İ S T E S İ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1. Kullanılmış Nükleer Yakıt İçindeki Sezyum İzotopları	8
Çizelge 2. 3. no.lu Kil Örneği İçin İyon Değişim Yaklaşımı Sonuçları	69
Çizelge 3. 10 no.lu Kil Örneği İçin İyon Değişim Yaklaşımı Sonuçları	70
Çizelge 4. 19 no.lu Kil Örneği İçin İyon Değişim Yaklaşımı Sonuçları	71
Çizelge 5. 3. no.lu Kil Örneği İçin Kütle Aktarım Bölgesi Yaklaşımı Sonuçları	72
Çizelge 6. 10 no.lu Kil Örneği İçin Kütle Aktarım Bölgesi Yaklaşımı Sonuçları	73
Çizelge 7. 19 no.lu Kil Örneği İçin Kütle Aktarım Bölgesi Yaklaşımı Sonuçları	74

Ş E K İ L L İ S T E S İSayfa

Şekil 1. Effluent hacminin artışı ile Salıverme Eğrisi- nin oluşumu	22
Şekil 2. İyon Değişim İzotermeleri	26
Şekil 3. 3.nolu Kilin IR Spektrumu	38
Şekil 4. 2.no.lu Kilin IR Spektrumu	39
Şekil 5. 7.no.lu Kilin IR Spektrumu	40
Şekil 6. 10.no.lu Kilin IR Spektrumu	41
Şekil 7. 19.no.lu Kilin IR Spektrumu	42
Şekil 8. Montmorillonit Tipi Kil Yapısı	44
Şekil 9. Kaolinit Tipi Kil Yapısı	45
Şekil 10. 3. no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (a)	49
Şekil 11. 3. no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (b)	50
Şekil 12. 3.no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (c)	51
Şekil 13. 10.nolu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (a)	52
Şekil 14. 10.no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (b)	53
Şekil 15. 10.no.lu Kil Örneği İçin 3.Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (c)	54
Şekil 16. 19.no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (a)	55
Şekil 17. 19.no.lu Kil Örneği İçin 3. Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (b)	56
Şekil 18. 19.no.lu Kil Örneği İçin 3.Dereceden Polinom İfadesinin Uygulanması (c)	57

Şekil 19.	3. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (a)	59
Şekil 20.	3. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (b).....	60
Şekil 21.	3. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (c).....	61
Şekil 22.	10. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (a).....	62
Şekil 23.	10. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (b)	63
Şekil 24.	10. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (c).....	64
Şekil 25.	19. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (a).....	65
Şekil 26.	19. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (b).....	66
Şekil 27.	19. no.lu Kil Örneği İçin Sabit Değişim Bölgesi Analizi Yaklaşımının Uygulanması (c).....	67

Ö Z

Nükleer enerji ve radyoizotopların kullanımındaki hızlı artış,, radyoaktif atıkların aktiviteden arıtılması için etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada, ^{137}Cs izotopunu içeren düşük aktiviteli radyoaktif atıkların, killeri yardımıyla aktiviteden arıtılması incelenmiştir.

Aktivite tutucu materyal olarak kullanılan kil örnekleri Türkiyenin çeşitli yörelerindeki kil yataklarından sağlanmıştır.

Kolon giriş ve çıkış derişimleri, γ -spektrometresi kullanılarak radyometrik yöntemle saptanmıştır.

Bu araştırma sonuçlarına göre, "Smektit" türündeki Türkiye killeri radyosezyum içeren radyoaktif atıkların arıtılması için elverişlidir.

A B S T R A C T

The rapid increase in the use of nuclear energy and radioisotopes has necessitated the development of effective and economic methods for the decontamination of radioactive wastes.

In this work, the decontamination of low-level radioactive wastes containing ^{137}Cs radioisotope was investigated by using clay minerals.

The clay samples used as activity sorber materials have been obtained from the clay deposits in the various regions of Turkey

The columns input and output concentrations were determined with radiometric methods by using a γ -spectrometer.

According to the results of this investigation, "smectite" type Turkey clays are found to be suitable for the decontamination of radioactive wastes containing radioactive caesium.

I. G İ R İ Ő

Radyoaktif atıklar, radyoaktif maddelerin çeşitli amaçlarla kullanımı sonunda ortaya ıkan ve radyoaktif maddeler içeren atıklardır.

Radyoaktif atıkların, evreyi kirletmeden temizlenip etkisiz hale getirilmeleri, evre sağlığı açısından büyük önem taŐımaktadır.

Hastanelerde, fabrikalarda, araştırma merkezlerinde ve sayıları giderek artan nükleer enerji santrallerinde ortaya çıkan radyoaktif atıkların denetimi sorunu, gün geçtikçe artan bir önem kazanmaktadır.

Katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilen radyoaktif atıklar, aktivitelerine göre, düşük seviyeli ($< 10^{-5}$ Ci/lt,kg), orta seviyeli (10^{-5} -1 Ci/lt,kg) ve yüksek seviyeli (> 1 Ci/lt,kg) radyoaktif atıklar olmak üzere gruplandırılmaktadırlar (Fox, 1965).

Radyoaktivitenin tamamen ortadan kaldırılması olanaksız bir özellik olduğundan, atıkdaki radyoaktif çekirdeklerin uygun bir yöntemle küçük bir hacimde toplanarak büyük miktardaki atıktan ayrılması ve böylece temizlenmiŐ atığın güvenle atılması yoluna gidilmektedir.

Bu amaçla kullanılan baŐlıca yöntemler; buharlaŐtırma, biyolojik, kimyasal ve iyon değişimi yöntemleridir (Burns, 1960).

Özellikle verimlilik ve hacim küçültme bakımından en uygun yöntemlerden birisi iyon değişimidir (IAEA, 1967, 1). Bu yöntemin taŐıdıėı üstünlüklerden birisi de, uygulama kolaylığı ve sistemin otomatik olarak uzaktan kumanda edilebilmesidir (IAEA, 1965,36).

İyon değişimi yönteminde, birçok doğal oluşumlu organik ve inorganik madde, doğadaki bollukları, rejenerasyon kolaylığı, ısı ve radyosyona karşı dayanıklı olmaları gibi nedenlerle, büyük ölçüde kullanılabilmektedir (şenel ve şenvar, 1981).

Atıkların çoğu sulu zeltiiler şeklinde olup radyoaktif kirlilikleri iyon halinde ihtiva ederler. Radyoaktif atıkların arıtılmasında amaç, bu iyonları çözeltiden uzaklaştırmak ve onları toplu ve hareketsiz bir biçimde çevreden yalıtılmaktır. Bu nedenle, radyoaktif çekirdeklerle iyonik reaksiyonlara girebileek maddelere gereksinim vardır. Ayrıca böyle bir reaksiyon sonunda oluşan bileşiğin, atık çözeltisinde çözünmez olması gereklidir.

Atıklarda en çok karşılaşılan ana radyoaktif çekirdekler, ^{137}Cs ve ^{90}Sr gibi alkali ve toprak alkali sınıfındadır. Dolayısıyla atık temizlemekte kullanılacak maddelerin, alkali ve toprak alkali katyonlarla çözünmez bileşikler oluşturabilecek iyonik katılar olması gerekmektedir.

Bu nedenlerden dolayı, doğal bir iyon değiştirici olan kil mineralleri, radyoaktif atıkların temizlenmesinde kullanılmaktadır.

Killerin radyoaktif maddeleri tutma yetenekleri, kilin yapısına ve işlem koşullarına bağlıdır.

Ülkemizde, nükleer enerjinin kullanımını için gerekli çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalar, nükleer enerji santrali kurma aşamasına gelmiştir. Halen hastaneler ve araştırma merkezlerinde önemli miktarlarda radyoizotop kullanılmaktadır.

Bu nedenle, radyoaktif atıkların temizlenmesi ve denetimi konusunda gerekli çalışmaların yapılması ülkemiz için zorunlu hale gelmiştir.

Bu araştırmada amaç, radyoaktif atıkların, Türkiye'nin çeşitli yörelerindeki kil yataklarından sağlanan kil örnekleri ile aktiviteden kurtarılmalarının incelenmesidir.

Böylece hem atık temizleme yöntemlerinden birisinin uygulanmasının geliştirilmesi hemde Türkiye killерinin bu amaçla kullanılabilirliğinin saptanması amaçlanmıştır.

2. Ö N C E K İ Ç A L I Ş M A L A R V E G E N E L B İ L G İ L E R

2.1. İ Y O N D E Ğ İ Ş İ M İ İ L E İ L G İ L İ İ L K U Y G U L A M A L A R

Giriş bölümünde belirtildiği gibi, bu çalışmada, radyoaktif atıkların aktiviteden kurtarılması için "iyon değişimi" yöntemi uygulanmış ve iyon değiştirici olarak Türkiye'nin çeşitli yörelerinden çıkartılan kil örnekleri kullanılmıştır.

Iyon değişimi; bir katı tanecik ile sıvının temasında, karşılıklı sınırdaki oluşan iyonların değişimidir.

Iyon değişim çalışmaları, deniz suyu ve kirlenmiş suların arıtılmasında kum filitrelerini kullanan Aristodile ile başlamıştır (IAEA, 1967,1).

19. yüzyılın başlarında Sir Humphrey Davy, Lambuschini, Huxtable, Liebig, Thompson, Graham, Expirit ve Fuchs tarafından iyon değişim olayı ortaya çıkarılmıştır. İyon değişim olayı konusunda en önemli çalışmalar, Thompson tarafından gerçekleştirilmiştir. Thompson çalışmalarında, kalsiyum ve amonyum iyonlarının toprakla iyon değişimini incelemiş ve değişimin eş değer miktarda olduğu; topraktaki alüminasülfatların iyon değişimi için temel olduğu; ısı işleminin silikatların iyon değiştirme özelliğini bozduğu gibi birçok önemli sonuca varmıştır (Kunin, 1958).

19. yüzyılın ikinci yarısında Lemberg, iyon değişim olayının stokiyometrik ve tersinir olduğunu göstermiştir.

Lemberg ve Wiegner (IAEA, 1967, 2-3), doğal iyon değiştiricilerin yapılarını açığa çıkarmışlardır. Daha sonra Harm, sodyum ve potasyumun şekerpancarı suyundan uzaklaştırılmasında, iyon değişim yöntemlerini kullanmıştır. Bundan bir kaç yıl sonra Harm ve Rümpler ilk sentetik iyon değiştiriciyi hazırlamışlardır (IAEA, 1967, 2-3).

20. yüzyılın başında Pauling (Pauling, 1927), Hendricks (Hendricks, 1942), Grim (Grim, 1942) ve Bacon (Bacon, 1936) tarafından yapılan çalışmalarda, doğal oluşumlu maddelerin iyon değişim özelliklerinin, metaryalin kristal yapısıyla ilgili olduğu sonucuna varılmıştır.

1935 yılında Adams ve Holmes (IAEA, 1967, 2-3) yüksek kapasiteli sülponik asit tipi katyon değiştiriciler ve polinamin tipi anyon değiştiricilerin sentesini yapmışlardır. 1950 (Kressman, 1950) de ise iyon değiştirici membrane sentezi ile mümkün olan bütün teknolojik uygulamalarla birlikte, olayın kinetik ve elektro kimyasal yönleri açıklığa kavuşturulmuştur. İyon değişimi ile ilgili literatür hacmi 1940'tan itibaren hızla artmıştır. Bu artış 1950 ve 1955 yılları arasında en yüksek değere ulaşmıştır (Kunin ve McGarvey, 1955).

İyon değişim olayının, radyoaktif atıkların aktivitelerinin giderilmesinde kullanılmasıyla ilgili ilk uygulamalardan biri 1951'de Ayrës (Ayrës, 1951) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, sentetik ve organik reçinelerle yüksek dekontaminasyon değerlerine ulaşmıştır. Bunu Rodger ve Finaman'ın (Rodger ve Finaman, 1951) düşük aktiviteli atıkların temizlenmesini öngören çalışmaları izlemiştir. Bu çalışmalarda nükleer sülfonik-polyester tipi reçineler, sabit ya-

taklı kolonlarda kullanılmıştır.

Lacy (Lacy, 1954), montmorillonit ve kaolinitten oluşan Oak Ridge kilini, radyoaktif atık sularla karıştırarak bu sulardan Ce^{141} , Ce^{144} - Pr^{144} , Zr^{95} - Nb^{95} , Ba^{140} , La^{140} , Sr^{90} - Y^{90} gibi radyoaktif maddeleri ve fisyon ürünü karışımları ayırmakta iyi sonuç elde etmiştir.

1956'da ^{89}Sr ve ^{90}Sr 'nin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması için, kuvvetli asit katyon reçinesi taşıyan lft. çapındaki kolonlar Los Alamos'ta çalıştırılmaya başlanmıştır (IAEA, 1967, 6-7).

Dejonphe (IAEA, 1967, 6-7) linyitin değişik kolon uygulamalarındaki iyon değişimi özelliğinden başka, aktivite ile doymun hale geldikten sonra kolayca yakılıp kül haline getirilmesi avantajından söz etmiştir.

Radyoaktif atıkların aktiviteden kurtarılması ile ilgili olarak yukarıda özetlenen ilk çalışmalardan sonra, bir çok araştırma ve uygulama süregelmiştir (IAEA, 1967, 6-7).

2.2. DOĞAL OLUŞUMLU İYON DEĞİŞTİRİCİ MATERYALLERİN RADYOAKTİF ATIK ÇÖZELTİLERİNİN ARITMADA KULLANILMASI

Radyoaktif atık çözeltilerinde bulunan fisyon ürünleri arasında, yarı ömürleri dikkate alındığında, en önemli izotoplar ^{137}Cs ve ^{90}Sr dir.

Uranyum-235'in fisyonu sırasında 13 tane sezyum izotopu oluşmaktadır. Bunlardan ^{133}Cs , ^{135}Cs ve ^{137}Cs dışındaki-

ler kısa yarıömürlü izotoplardır. Çizelge-1'de bu izotopların bazı önemli özellikleri verilmiştir.

Sezyumu atık çözeltilisinden ayırmada kullanılan ilk yöntemlerden birisi, sezyumun, alüminyum sülfat ile kristalizasyonudur (Kourım ve Vojtech, 1974).

Sezyumun asit çözeltilerinden uzaklaştırılması hetero poliasitlerle yapılmaktadır. Sezyum derişimi yeterince yüksek ise fosfotungstik veya fosfomolibdik gibi asitlerin çözeltileri ile çöktürülerek, çözeltilerden ayrılması sağlanabilir (Smith, Robb, Jacobs, 1959).

ABD, Idaho'da yapılan çalışmada ^{137}Cs tutucu materyal olarak klinoptilolit kullanılmış ve pH 1-10 aralığında dağılma katsayısının 100'ün üzerinde olduğu saptanmıştır. İyon değiştirici materyal olarak klinoptilolit kullanılması çok yaygındır (Ames, 1960), (Ames, 1961).

İzotop	Yarı ömür (yıl)	Enerji		Miktar (gr/Lt yakıt)	Spesifik aktivite (Ci/gCsCl)	Gama akısı (MeV.S ⁻¹ .Ci ⁻¹)	Basınçlı su güç reaktörü 1 yıl soğutarak 25.000 MW. d/t
		β (MeV)	γ (MeV)				
¹³³ Cs	Kararlı	-	-	852	-	-	-
¹³⁵ Cs	2.0x10 ⁺⁶	0.2	-	406	-	-	-
¹³⁷ Cs + ^{137m} Ba	30	0.51(%92) 1.18(%8)	0.662 (%100)	150	29.3	2.177x10 ¹⁰	-
¹³⁴ Cs	2.07	0.657(%81)	1.168 (%3) 1.367(4,6)	101	31,3	5,79x10 ¹⁰	-

ÇİZELGE- 1. Kullanılmış nükleer yakıt içindeki sezyum izotopları.

İzleyici miktarda sezyum içeren çözeltiler için, illitik kil minarelleri yüksek afinite gösterirler (Tamura ve Jacobs, 1960).

Jacobs, oldukça tuzlu ve bazik orta seviyeli radyoaktif atık çözeltilerinden sezyum ve stronsiyum'un uzaklaştırılmasında, vemikulitin kullanılabilmesini açıklamıştır (Jacobs, 1962).

Normal ve yüksek miktarda kil içeren topraklarda illit çok sık bulunan bir minarel olduğundan, bütün toprak türlerinde radyosezyumun alıkonması oranı yüksektir. Birim değişim kapasitesi başına sezyum derişimi 2×10^{-3} meq'in altında olduğunda illit; kaolinit ve montmorillonitten daha üstün tutma özelliği göstermektedir (Tamura, 1964).

Kolayca hidrolize olabilen elementlerin eşitlerinin tuzları ile de sezyum tutulabilmektedir. Bu değiştiricilere örnek olarak antimonik, tunpstik, molibdik ve polifosforik asitlerin zirkonyum, titan, uranyum ve toryum tuzları verilebilir. Çok asitik atıklarda 7,5 meq/g kapasiteki titan fosfat ve 3,7 meq/g kapasiteli kalay fosfat etkilidirler (Beaudet, Cremer, Maere, 1969).

İngiltere'de Harwell'de atık çözeltileri kimyasal ön işlemden sonra, 0,6 meq/g kapasiteli, Na - şeklindeki vermikulit yüklü iki paralel kolondan geçirilmiştir. Bu çalışmada dekontaminasyon faktörü 25 olup, yükleme ve boşaltma güçlükleri dikkate alınarak sepet tipi sontrifuj geliştirilmiştir (IAEA, 1972, 59-60).

Federal Almanya Cumhuriyeti, Hohn-Meitner Enstitüsünde bir cins pelagonit tüf olan "filtrolit", sezyum ve diğer bazı radyoizotopların atık çözeltilisinden uzaklaştırmada kullanılmıştır (IAEA, 1972, 65, 97).

Hindistan'da Trombay'da, vermikulit yüklü iyon değişim kolonlarında, 1×10^7 $\mu\text{Ci/ml}$ aktiviteli atık çözeltileri geçirilerek 10-15'e varan dekontaminasyon faktörüne ulaşılmıştır (IAEA, 1972, 61).

Kore, Seul'deki Atom Enerjisi Araştırma Enstitüsünde ise kaolinit, montmorillonit ve vermukulit gibi kiler kullanılmaktadır. Arıtılan radyoaktif atık çözeltilerinin aktiviteleri $10^{-4} - 10^{-6}$ $\mu\text{Ci/ml}$ arasındadır (IAEA, 1972 99).

2.3. RADYOAKTİF MADDELERLE BUNLARI TUTMAKTA KULLANILAN MADDELER ARASINDAKİ ETKİLEŞME MEKANİZMALARI

Doğal oluşumlu bir çok madde, radyoaktif maddelerle bir veya birden çok tutma veya kimyasal reaksiyona girmektedir.

Bu maddelerin, radyoaktif çekirdekleri tutmada kullanımını incelemek için, değişik etkileşme mekanizmalarını bilmek gerekir. Bu etkileşme mekanizmaları şunlardır: (IAEA, 1972, 1-20).

- 1- Radyoaktif mikro bileşenin, sıvı ve katı fazlar arasında dağılımı.

- 2- Birlikte çökme.
- 3- Koloitlerin koagülasyon ve flokülasyonu.
- 4- Adsorbsiyon,
- 5- İyon değişimi,
- 6- Mineral yer değiştirme reaksiyonu.
- 7- İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları.

2.3.1. Radyoaktif Mikro Bileşenin,
Sıvı ve Katı Fazlar Arasında
Dağılımı

Radyoaktif mikro bileşen, katı ve sıvı fazlar arasında bir dağılım göstermektedir.

Bu dağılım, Khlopin tarafından bulunmuş olan $C_1/C_2=K$ şeklindeki dağılım yasasına uymaktadır.

Burada;

C_1 : Mikro bileşenin katı fazdaki derişimi,

C_2 : Mikro bileşenin sıvı fazdaki derişimi,

K: Dağılım sabitidir.

2.3.2. Birlikte Çökme

Radyoaktif bir mikrobileşeni çözeltilen ayırmak için, kimyasal olarak bu mikrobileşene benzer bir iyon içeren tuzdan makro miktarda ilave edilir. Bu tuzun, iyonlarla çözünmeyen bir tuz oluşturacak şekilde anyon içermesi gerekir. Böylece makro ve mikro miktarlardaki iyonların birlikte çökmesi sağlanır. Bundan başka çözeltilenin pH'nı yükselterek çözünmeyen hidroksit şekline çevirmekle birlikte çökme sağlanabilir.

Kristaldaki mikrobileşenler arasında, bileşik kristal oluşumu durumunda, homojen (veya denge dağılımı) yada heterojen (veya logaritmik) dağılım olmak üzere, iki çeşit mikrobileşen dağılımı gözlenmiştir.

Çözelti ve kristal parçalar arasında, mikrobileşenin homojen dağılması durumunda, Herderson ve Kracek tarafından K_Alopın yasasından türetilen,

$$\frac{x}{y} = D \frac{a - x}{b - y} \quad (1)$$

eşitliği geçerlidir. Burada:

- x: Mikrobileşenin katı fazdaki miktarı,
- y: Makrobileşenin katı fazdaki miktarı,
- a: Mikrobileşenin sistemdeki miktarı,
- b: Makrobileşenin sistemdeki miktarı,
- D: Birlikte kristalleşme katsayısıdır.

D>1 durumu için mikrobileşen, makrobileşene oranla daha fazla katı fazda bulunur. D<1 durumunda ise, mikrobileşen sıvı fazda daha çok bulunur.

Hafifçe aşırı doyurulmuş bir çözeltiliden, çökme yoluyla elde edilen heterojen dağılıma durumunda ise, sınırlı sayıda kristalleşme merkezleri meydana gelir. Bu tip kristaller daha düzgün bir yapı ve daha küçük bir yüzey alanına sahiptirler. Kristalde difüzyon hızı oldukça yavaştır. Bu nedenle merkezlerde oluşan kristal yüzeyiyle çözelti arasında bir denge kurulur. Bu durumda katı faz ve çözelti arasında mikro-

bileşenin dağılımı, Doerner ve Hoskins tarafından çıkarılan,

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \ln \frac{b}{b-y} \quad (2)$$

bağıntısına uyar.

Logaritmik dağılma katsayısı (λ) çökme hızına bağlıdır.

Homojen ve heterojen dağılım gösteren (1) ve (2) eşitlikleri, sadece aynı değerlikli iyonların birlikte çökmesi durumu için geçerlidir.

Radyoaktif çözelti dekontaminasyonunun pratik amaçları için, en az çözülebilen çözeltinin en düşük miktarıyla, mümkün olduğu kadar çok fazla radyoizotopun çözültiden uzaklaştırılması gerekir. Çözeltinin arıtılma derecesi, $X/(a-X)$ oranı ile verilir. Bu oran D artarken ve çözeltideki makroelement miktarı azalırken artar.

2.3.3. K o l l o i d l e r i n K o a ğ ü l a s y o n u v e F l o k ü l a s y o n u

Gerçek iyonik veya moleküller çözeltilerin sadece bir homojen fazda bulunmalarına karşın, kolloid dispersiyonlar ve süspansiyonlar, hem katı ve hemde sıvı fazlar içerdiklerinden, heterojendirler. İki fazın ara yüzeyinde, adsorbsiyon ve iyon değişimi olur. Elektrik yüklü tanecikler yeterince küçük olduğundan ($< 10^{-4}$ cm) Brown hareketi nedeniyle sedimentasyon oluşur. Parçaçıklar yeterince büyük olduğu zaman ($> 10^{-4}$ cm) sedimentasyon gözlenebilecek kadar hızlıdır.

Parçacığın adsorpsiyon yüzey alanıyla, çözelti arasındaki potansiyel farkı, zeta potansiyeli olarak bilinir. (Daniels ve Alberty, 1955). Elektroforetik hız ve kolloid dispersiyon kararlılığı, zeta potansiyeliyle orantılıdır. Eğer zeta potansiyeli sıfır ise kolloid partiküller çöker.

Smoluchowski'ye göre zeta potansiyeli;

$$Z = \frac{4 \pi n v}{D x} \quad (3)$$

ile verilir. Burada:

- n: Ortamın viskozitesi,
- v: Elektroforetik hız,
- x: Potansiyel gradiyenti,
- D: Ortamın dielektrik sabitidir.

2.3.4 A d s o r p s i y o n

lyon değişiminin aksine adsorpsiyonda, tüm molekül (polar olmayan) genellikle iyonik olmayan bir katı yüzeyinde tutunur. Bu tutunma, molekülün, yüzeyde daha az bir kuvvetle tutunan başka bir molekül ile değişimi ile olur. Adsorplanmış moleküllerin yüzeyde tutunma kuvveti, genellikle adsorpsiyonda açığa çıkan ısı ile ilgilidir. Fiziksel adsorpsiyon, çıkan (substract) ve tutunan (Adsorbant) arasında hem polar hemde vander waals kuvvetlerini içerir. Adsorpsiyon ısı, reaksiyonlarda açığa çıkan ısı (10-100kcal/mol) ile karşılaştırılabilecek büyüklükte ise kimyasal adsonpsiyon meydana gelir.

Adsorpsiyon dengesi; adsorpsiyon ısı (ΔH) veya yüzey gerilimindeki değişim (δσ); çözünenin derişimi (c) ve tutunanın (adsorbant) derişimi (x), yardımı ile hesaplanır. Bu denge, sıcaklığa karşı çok duyarlıdır. Bu değişkenleri birbirine bağlayan matematiksel ifade, çözünenin yüzeydeki fazlalık derişimi (Γ) cinsinden "Gibbs adsorpsiyon izotermi" ile ifade edilir.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left[\frac{\delta \sigma}{\delta c} \right] T \quad (4)$$

Eğer ΔH, yüzey boyunca değişim gösteriyorsa, amprik Freundlich izotermi;

$$x = kc^{(1/n)} \quad (5)$$

geçerlidir. Burada;

k: Sabit,

n: Sabit,

(1/n) < 1 dir.

Eğer ΔH yüzey doyunca değişmiyorsa;

$$\frac{x}{m} = \frac{kc}{1+kc} \quad (6)$$

şeklindeki Langmuir izotermi kullanılır. Burada;

k: Sabit,

m: Adsorblayıcının kütlesidir. (5) ve (6) eşitliklerinde sabiti, ΔH ile orantılıdır.

Humik asitler ve yüksüz kompleks moleküllerin sili-ka, alümine veya elektrik yüklü kil tanecğine (örneğin kaolinite) tutulmaları adsorbsiyona örnek verilebilir.

2.3.5. İyon Değişimi

İyon değişimi, bir elektriksel yük tarafından bir iyon değiştirici mineralin yüzeyinde tutulan bir iyonun, bu mineralin içinde bulunduğu çözelti iyonu ile değişimi olarak tanımlanabilir (Robinson, 1962).

Katı bir fazın iyon değiştirici olarak davranış nedeni, değişik tipteki katılar için farklılık gösterir. Kil minerali gibi verilen bir katı, birden çok iyon değiştirme mekanizmasına sahip olabilir ve buradaki durum çok karışıktır. Bu nedenle kombinasyondaki birkaç farklı tipteki değiştiriciden söz etmek gerekir.

2.3.5.1. İyonik Kristallerde İyon Değişimi

İyon kristaller, kendi iyonlarını içeren bir çözelti içine daldırılırsa, çözeltildeki iyonlar, kristal yüzeydeki örgü iyonları ile yer değiştirir. Bu olayda, esas iyonlardan başka, yapı içinde bulunan iyonlar yada en azından yüzeyde izomorfik bileşikler oluşturabilen iyonlar örgü iyonları ile değişim yapabilirler, izomorf bir mikrobileşenin birincil tutulması durumunda denge;

$$\frac{x}{1-x} = m = D \frac{pS}{V} = \text{sabit} \quad (7)$$

ile verilir Burada:

$\frac{x}{1-x}$: mikrobileşenin dağılma katsayısı

- p: Tutucunun (Adsorplayıcının) ağırlığı,
 S: Adsorbantın spesifik yüzeyi,
 m: Makro bileşenin molar derişimi,
 V: Çözelti hacmi,
 d: İzotopik değişimde bire eşit bir katsayıdır.

Mikrobileşenin ikincil tutulması durumunda ise dağılma katsayısı;

$$\frac{x}{1-x} = \frac{K_o S}{V} a^z \quad (8)$$

şeklinde verilir. Burada:

a: Çözeltideki bütün iyonların derişimi ile ters orantılı, mikrobileşenin derişiminden bağımsız bir nicelik,

- z: Mikrobileşenin katyon değerliği,
 V: Çözeltinin hacmi,
 S: Tutucunun (sorbentin) spesifik yüzeyi,
 Ko: Kütle hareket katsayısıdır.

2.3.5.2. Alüminosilikatlarda İyon Değişimi

Kil minarallerinde katyon değişimi basitçe



şeklinde ifade edilebilir. Bununla birlikte iyon değişimi olayı basit değildir. Kil mineralinin türü, yer değiştiren

iyonun karakteri, çözeltinin PH'ı, çözeltideki yer değiştiren iyonun derişimi, çözeltide birleşmiş iyonlar ve kilde değişim durumunda bulunan iyonların sayısı ile değişim gösterir. Kil minerallerinde katyon değişimine sebep olan yapısal nedenler şunlardır:

- 1- Tanecik kenarları ve yüzeylerinde, kırılmış bağlardan dolayı meydana gelmiş doymamış değerlikler,
- 2- Katyonların izomorfik yer değiştirmesi (substitution) sonucunda oluşan dengelenmemiş yükler,
- 3- Yapısal OH^- radikallerinin parçalanması, H^+ nin metalik katyonlarla yer değiştirmesi,
- 4- Belli şartlar altında değişebilen H^+ dan başka, yapısal katyonların ulaşabilirliğidir.

Montmorillonit, illit ve vermikulitte, katyon değişiminin ana nedeni, izomorfik yer değiştirmedir. Kaolinit, Halloysit ve Kuvarsta ise değişimin ana nedeni, kırılmış bağlardır. Montmorillonitte iyon değişimi, düz yüzeyler üzerinde, kenarlarda ve silika ve alümina tabakaları arasındaki yerlerde olur. Mineral üzerindeki fazlalık negatif yük, eşdeğer sayıdaki pozitif yük tarafından nötralize edilir.

Doğal durumda en yaygın değişim yapabilen katyonlar Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , N^+ ve K^+ dır. kalsiyum kil minerallerindeki ana katyondur.

İyon değiştirme, elektrik yüklü kolloidal kil taneçini veya bir mineral tanesini saran su filmde olur. Bu su filmi tabakası, mineral yüzeyinin yüzey yük yoğunluğuna

2.3.7. İndirgenme ve Yükseltgenme Reaksiyonları

İyon değiştirici materyaller, atık çözeltesindeki iyon değerlerini değiştirerek iyon değişimi olayını oluştururlar. Örneğin Nontronite, Montmorillonit yapısına sahip bir kil mineralidir. Bu mineral sülfid ile işlendiğinde, yapıdaki Fe^{+3} iyonlarınının yaklaşık üçte biri Fe^{+2} şekline indirgenir.

2.4. RADYO AKTİF MADDELERİ TUTMAKTA KULLANILAN MATERYALİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ (IAEA, 1972, 34-42, 89, 90)

2.4.1. İyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değiştirme kapasitesi; materyalin belli bir miktarında bulunan ve belirli deneysel koşullar altında, iyon değiştirme olayına elverişli (katılabilir) iyonların sayısı olarak tanımlanır. Kullanılan materyalin miktarının belirtimindeki farklılıklar, farklı mekanizma ve çalışma şekillerinin olmasından dolayı 19 kadar farklı kapasite tanımı kullanılmaktadır. Atık işleme uygulamalarında kullanılanlar şunlardır: Saf iyon değiştirme kapasitesi, tutma kapasitesi, toplam değiştirme kapasitesi, görünen veya kullanışlı kapasite, maksimum kapasite saf hacim iyon değiştirme kapasitesi, tutma hacim kapasitesi, toplam hacim kapasitesi, kullanışlı hacim kapasitesi, salıverme kapasitesi ve S- T- veya V- değerleri. Bu arada özellikle deneylerimizde kullandığımız, kolon uygulamasında önemli olan salıverme kapasitesi üzerinde durulacaktır.

2.4.1.1. Salıverme Kapasitesi

Bu nicelik sadece kolon çalışmalarında kullanılır. A şeklindeki iyon değiştiricisi ile doldurulmuş bir kolondan, B iyonlarını (A ile değişebilir) içeren bir çözelti geçirilirse, A'nın B ile değişimi olur. Başlangıçta kolonun altında toplanan çözeltide sadece A iyonları bulunur, fakat bir süre sonra iyon değiştirici büyük oranda B- şekline çevrilir ve başlangıçtaki orijinal C_{B_0} derişimine göre küçük olan C_B derişimli, B iyonları görünmeye başlar. İyon değiştirici tarafından bu noktaya kadar tutulan B iyonlarının miktarına, kolonun salıverme kapasitesi denir. Bu nicelik denge koşulları altında materyalin B- şekline çevrildiği, saf iyon değiştirme kapasitesinden daima daha küçüktür. Yukarıda betimlenen davranış, grafiksel olarak şekil 1'de gösterilmiştir. Teorik olarak, kolonun doygunluk noktasına sonsuz zaman sonra veya sonsuz çözelti hacminde ulaşılır.

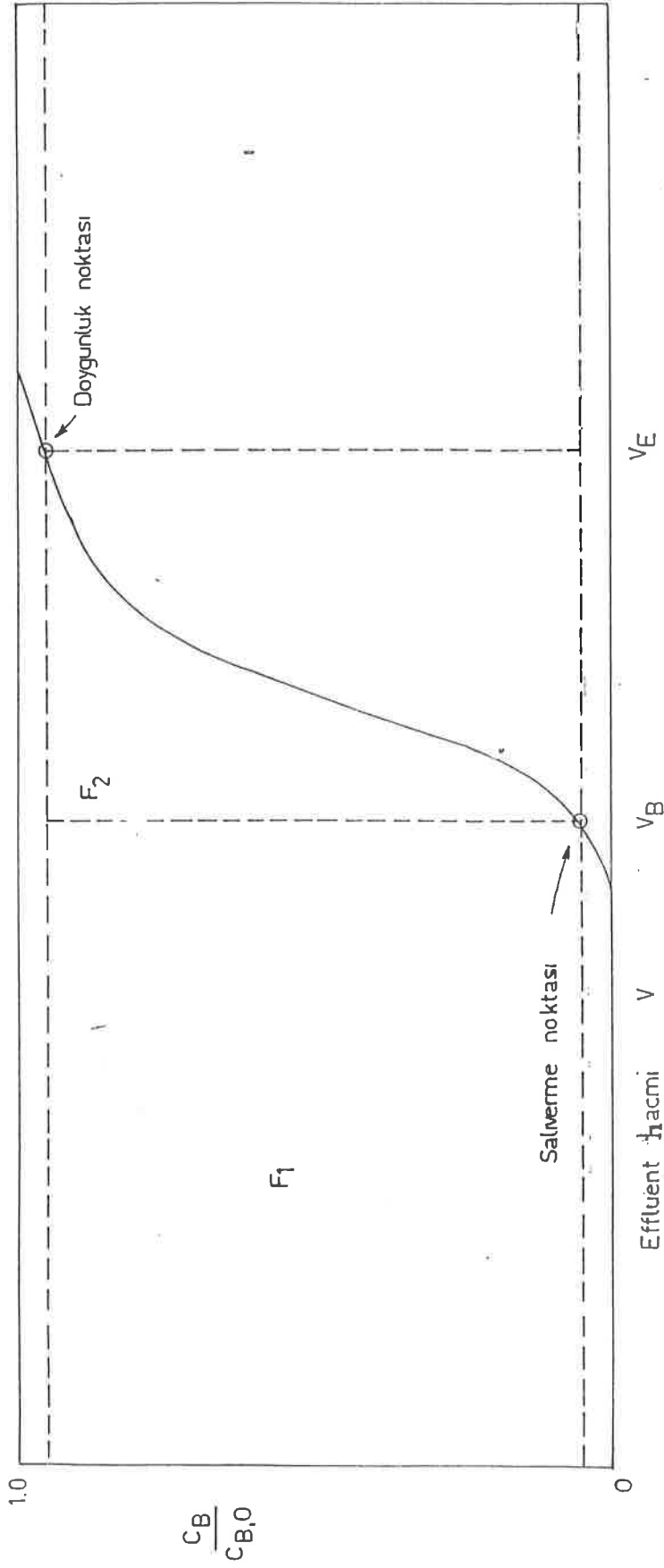
F_1 alanına karşılık gelen hacımsal salıverme kapasitesi;

$$K_{d,v} = \frac{1}{V_s} \int_{V=0}^{V_B} \left(1 - \frac{C_B}{C_{B,0}} \right) dV \quad (9)$$

şeklinde yazılabilir. $F_1 + F_2$ alanına karşılık gelen kolonun toplam kapasitesi ise;

$$K_{v, \text{top}} = \frac{1}{V_s} \int_{V=0}^{V_E} \left(1 - \frac{C_B}{C_{B,0}} \right) dV \quad (10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada:



ŞEKİL 1. Effluent hacminin artışı ile Salverme eğrisinin oluşumu.

V_s : Toplam yatak hacmidir.

Kolon verimi ise,

$$E = \frac{Kd, v}{Kv, \text{ top}} = \frac{F_1}{F_1 + F_2} \quad (11)$$

eşitliği ile verilir. Pratikte, bütün salıverme eğrisini hesaplamak yerine V_s , V_B ve V_E değerleri hesaplanarak,

$$Kd, v = \frac{C_{B,0} V_B}{V_s} \quad (12)$$

$$Kv, \text{ top} = \frac{C_{B,0} (V_B + V_E)}{2 V_s} \quad (13)$$

$$E = \frac{2 V_B}{V_B + V_E} \quad (14)$$

eşitlikleri kullanılır.

2.4.2. Seçicilik

Bir iyon değiştiricinin farklı iyonlar arasında ayırma özelliğine "seçicilik" denir. İyon değiştiricinin bir iyonu diğerine tercih etmesi, örneğin karakterine bağlı olduğu kadar deneysel koşullara da bağlıdır.

Seçiciliğin grafiksel değişimini gözlemek için çoğunlukla iyon değişim izotermeleri kullanılır. Dağılma katsayısı, ayırma faktörü ve seçicilik katsayısı ise seçicilik derecesini matematiksel olarak ifade ederler. Deneysel olarak he-

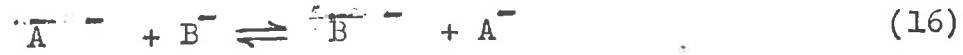
saplanması oldukça kolay olduğundan, radyoaktif atık dekontaminasyonu çalışmalarında birçok durumlarda dağılma katsayısı kullanılır.

2.4.2.1. İyon Değişim Dengesi

Bir iyon değiştiricinin kendi iyonlarından farklı iyonlar içeren bir çözelti ile teması durumunda, tersinir iyon değişimi reaksiyonu oluşur. Katyon değiştirici durumunda,



reaksiyonu, anyon değiştirici durumunda ise,



reaksiyonu geçerlidir. Burada çizgiler katı değiştiricideki iyonları göstermektedir.

Belirli bir süre sonunda, çözeltideki ve iyon değiştiricideki A ve B iyonları için bir dağılım dengesi kurulur. Bu dağılım, A ve B iyonlarının çözeltideki eşdeğer iyonik kesirleri γ_A ve γ_B ile, katı iyon değiştiricideki eşdeğer iyon kesirleri de $\bar{\gamma}_A$ ve $\bar{\gamma}_B$ ile karakterize edilir. Bunlar çözelti için;

$$\gamma_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad ; \quad \gamma_B = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad ; \quad [A] + [B] = C \quad (17)$$

şeklinde, iyon değiştirici fazı için ise;

$$\bar{\gamma}_A = \frac{[\bar{A}]}{[\bar{A}] + [\bar{B}]} \quad ; \quad \bar{\gamma}_B = \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}] + [\bar{B}]}, \quad [\bar{A}] + [\bar{B}] = \bar{C} \quad (18)$$

şeklinde verilebilir. Burada:

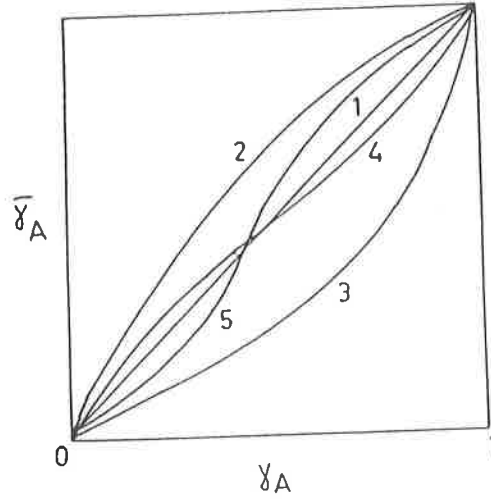
- [A] : A iyonunun çözeltideki derişimi,
 [B] : B iyonunun çözeltideki derişimi,
 [Ā] : A iyonunun iyon değiştirici fazdaki derişimi,
 [B̄] : B iyonunun iyon değiştirici fazdaki derişimi,
 C : A ve B iyonlarının çözeltideki toplam iyon derişimi,
 C̄ : A ve B iyonlarının iyon değiştiricideki her iki iyonun toplam iyon derişimidir.

2.4.2.2. İyon Değişim İzotermi

İyon değişim izotermi \bar{Y}_A nın Y_A ya karşı grafiğinin çizilmesiyle elde edilir (Şekil 2.). Deneysel koşullar ve kullanılan iyonlara bağlı olarak bir kaç tip eğri gözlenir. Şekil 1'deki beş ayrı eğri şu koşullar altında elde edilir.

- 1- İyon değiştirici, A ile B yi aynı oranda tercih edilir.
- 2- İyon değiştirici, B iyonuna göre A yı tercih eder.
- 3- İyon değiştirici, A iyonuna göre B yi tercih eder.
- 4- İyon değiştirici, A iyonunun düşük eşdeğer kesirlerinde A iyonunu, yüksek eşdeğer kesirlerinde ise B iyonunu tercih eder.
- 5- İyon değiştirici, A iyonunun düşük eşdeğer iyonik kesirlerinde B iyonunu, A iyonunun yüksek eşdeğer kesirlerinde ise A iyonunu tercih eder.

Sadece izotopik iyon değişimi durumunda oluşan 1 eğrisi dışında yukarıdaki tüm eğriler mineral iyon değiştiriciler ile elde edilir.



ŞEKİL: 2. İyon Değişim İzotermi

2.4.2.3. Dağılıma Katsayısı (K_d^A)

A iyonu için dağılıma katsayısı

$$K_d^A = \frac{[\bar{A}]}{[A]} = \frac{\bar{\gamma}_A \bar{C}}{\gamma_A C} \quad (19)$$

şeklinde tanımlanır. Radyoaktif iyonlar, çözelti ve değiştirici içinde izleyici miktarda olduğundan $[A] \ll C$ ve $[\bar{A}] \ll \bar{C}$ dir.

Eşitlik (19) dan;

$$\alpha_{B/A} = K_d^A \frac{C - [A]}{\bar{C} - [\bar{A}]} \approx K_d^A \frac{C}{\bar{C}} \quad (20)$$

yazılabilir. Eşitlik (20) yardımıyla, ayırma faktörü, deneysel K_d^A değerinden hesaplanabilir. Dağılıma katsayısı sabit değildir. Verilen bir iyon değiştirici ve iyon çifti için, çözeltinin C

derişimine, değiştiricideki iyonların eşdeğer kesrine ve sıcaklığa bağlıdır.

2.4.2.4. A y ı r m a F a k t ö r ü (α_B^A)

Ayırma faktörü,

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A \cdot \gamma_B}{\bar{\gamma}_B \cdot \gamma_A} = \frac{[\bar{A}] \cdot [1 - \bar{\gamma}_A] C}{[A] \cdot [1 - \bar{\gamma}_A] \bar{C}} = \frac{[\bar{A}] \{C - [A]\}}{[A] \{\bar{C} - [\bar{A}]\}} \quad (21)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu faktör iyon değiştiricinin, B iyonuna göre A iyonunu tercihini göstermektedir. Eğer $\alpha_B^A > 1$ ise A iyonu, $\alpha_B^A < 1$ ise B iyonu, iyon değiştirici tarafından tercih edilir.

Dağılma katsayısı gibi, ayırma faktörü de sabit değildir. Ayırma faktörü, çözeltildeki A ve B iyonlarının derişimine $[C]$, değiştiricideki iyonların eşdeğer kesrine ve sıcaklığa bağlıdır.

2.4.2.5. Seçicilik Katsayısı ($N_{K_B}^A$)

Seçicilik katsayısı;

$$N_{K_B}^A = \frac{\bar{\gamma}_A^{|z_B|} \gamma_B^{|z_A|}}{\bar{\gamma}_B^{|z_A|} \gamma_A^{|z_B|}} \quad (22)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada;

z_A : iyonun değerlerini

Z_B : iyonunun değerleğini

göstermektedir. Ayırma faktörü gibi, seçicilik katsayısı da, B iyonuna göre A iyonunu tercih derecesinin bir ölçüsüdür.

2.4.3, İyon Değişim Kinetiği

Doğal iyon değiştirici bir materyali kullanırken, sadece iyon değişim dengesi ve iyon değiştirici tarafından ne kadar iyon tutulduğu ve hangi iyonların tercih edildiği değil, aynı zamanda dengeye ulaşma süresinide bilmek gerekir. Bu süre kurulacak sistemin fiziksel boyutunu belirler (IAEA, 1972, 42-43).

İyon değiştirici bir materyal ile bir elektrolit çözeltisi teması durumunda, iyon değişim reaksiyonu beş adımda olur (IAEA, 1972, 15-16). Bunlar:

- 1- Elektrolit iyonlarının değiştirici yüzeylerine difüzyonu,
- 2- Elektrolit iyonlarının değiştirici çözelti ara yüzey veya filmi üzerinden değiştirici yapısı içine difüzyonu,
- 3- İyonların değişimi,
- 4- Değişen iyonların yapıdan difüzyonu,
- 5- Değişen iyonların çözeltiye difüzyonudur.

Çözeltide, sıvı ara yüzeyi veya filminde ve katı değiştirici yapısı içindeki difüzyon, iyon değişimi kinetiğini belirler. Çok seyreltik çözeltilerde ara yüzey filmindeki difüzyon değişim hızını kontrol eder. Çözelti derişimi arttakça hem film difüzyonu hemde değiştirici yapısındaki difüzyon önem kazanır. Olayda hangi difüzyon mekanizmasının etkili olduğu

genel olarak derişim aralıkları ile belirlenir.

Derişim $< 0,001 \underline{N}$ (CaCO_3 olarak 50 mg/l) film difüzyonu, $0,3 \underline{N}$ (15000 mg/l) $>$ Derişim $> 0,001 \underline{N}$ film ve katı difüzyonu, Derişim $> 0,3 \underline{N}$ - katı difüzyonu.

İyon değişiminin gerçek hızı, saniyelerden aylara kadar değişebilir. Bu hızı etkileyen yukarıdaki faktörlere ek olarak iyon değiştiricinin tane iriliği ve sıcaklık da bu hızı belirlemede önemli rol oynar. Tane iriliği küçüldükçe ve sıcaklık arttıkça değişim hızı artmaktadır.

2.4.4. Şişme Özellikleri

Mineral iyon değiştiriciler;

- a) Mineralın karakteri,
 - b) Değişim yapabilen katyonların doğası,
 - c) Çözeltinin derişimi,
 - d) Sıcaklık,
 - e) Mineralın ön işlemden geçirilmesi (örneğin, ısıtma),
- gibi nedenlerle bağlı olarak suyu absorblarlar.

DeneySEL koşullara bağlı olarak, hidrojen bağları yardımıyla su molekülleri, örgünün hidrojen veya oksijen atomlarına bağlanabilir. Her iki durumdada absorblanmış suyun yapısı normal suyun yapısından farklıdır. Tabakalı kil mineralleri kullanılırsa, absorblanan su aynı zamanda örneğin hacminca genişlemesine neden olur. Kolon deneylerinde mineralın iyonik şeklindeki değişme, değiştirici yatağı hacminin değişmesine yol açar.

Kil minerallerinin suyu absorbe etme yeteneklerini karakterize etmek için, mineralin su tutma izotermi çizilir. Bu izoterm, belirli bir sıcaklıkta tutulan suyun miktarının (mg su/g kil), suyun bağıl buhar basıncının fonksiyonu olarak çizilmesiyle elde edilir.

2.5. KİLLERİN ATIK İŞLEMDEKİ YERİ VE ÖNEMİ (I A E A , 1972, 21 - 29)

12 sınıf mineral arasından sadece 6 sınıfı radyoaktif atıkların aktiviteden kurtarılmasında kullanışlıdır. Bunlar; silikatlar, oksitler, tuzlar, karbonatlar, fosfatlar ve sülfatlardır. Bunun nedeni temizlenecek atığın doğasından ileri gelmektedir. Atıkların çoğu sulu çözeltiler olup, temel radyoaktif çekirdekleri iyon halinde içerirler. Radyoaktif atıkların arıtılmasında amaç, bu iyonları çözeltilerden uzaklaştırmak ve onları toplu ve hareketsiz bir şekilde tutmaktır. Bu nedenle iyonik reaksiyonlara girecek maddelere gereksinim vardır. Ayrıca kullanılabilirlik bakımından, mineral değişik radyoaktif çekirdeklerle öyle bir şekilde birleşmelidir ki, sonuçta oluşan bileşik, atık çözeltilisinde çözünmez kalmalıdır. Bunun yanısıra atık işlemede sıkça karşılaşılan ana radyoaktif çekirdekler ^{137}Cs ve ^{90}Sr gibi alkali ve toprak alkali sınıfındadırlar. Dolayısıyla seçilecek alkali ve toprak alkali katyonlarla çözünemeyen bileşikler oluşturabilecek iyonik katıların olmasına dikkat edilmelidir. Bu nedenlerden dolayı kil mineralleri ve zeolitler gibi, doğal iyon değiştiriciler atık işlemede kullanışlıdırlar.

Radyoaktif atık temizleme çalışmalarında, bütün mineraller arasında, silikatlar en çok üzerinde durulan grubu oluştururlar. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, silikatların mineraller içinde en geniş sınıf oluşu ve kaya ile toprak oluşumunda yer alan yaygın mineralleri bulundurmalarıdır. İkincisi de radyoaktif atıkların toprağa gömülmesinin pratik oluşundan dolayı, toprak mineralleri ve radyoaktif çekirdeklerin etkileşiminin ilgi çekici olmasıdır.

Silikatlar kendi aralarında nezosilikatlar, serosilikatlar, siklosilikatlar, inosilikatlar, filosilikatlar ve tektosilikatlar olmak üzere altı sınıftır. Bunlar arasında sadece kil mineralleri (filosilikatlar) ve zeolitler (tektosilikatlar) atıkların aktiviteden kurtarılmasında kullanışlıdırlar.

Bundan başka diğer mineral guruplarının radyonüklitlerle verdiği esas tepkimelerin, izomorf yerğiştirme ve birlikte çökme olmasına karşılık, silikatlar iyon değıştiricilerdir. İyon değıştirme olayı, sadece killer ve zeolitlerde belli bir ölçüde ortaya çıkar. Bu özellik mineralin kristal kimyası ile açıklanabilir.

Küçük boyutu nedeniyle Si^{+4} , oksijene göre tetrahedral koordinasyonunda bulunur. Yani her Si^{+4} iyonu, bir tetrahedral şeklindeki polihedron koordinasyonu oluşturacak şekilde, dört oksijen anyonu tarafından sarılmıştır. Bu tetrahedra lar, silikat yapılarının temel taşlarıdır ve bunların değışik şekillerde birleşmesi sonucunda değışik silikat alt sınıfları oluşur.

Alüminyum iyonu (Al^{+3}), Si^{+4} uyonundan sadece biraz daha büyüktür ve bir kısım silikat yapılarında Si^{+4} ile yer değiştirebilir. Bu yerine geçme, silikatlerin niçin iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunun ana nedenlerinden biridir. Örneğin montmorilonit minareli, bir oktahedral tabaka ile iki tetrahedral tabaka arasında bulunur. Yani 2:1 tabaka yapısına sahiptir. Alüminyum yerine magnezyum ve silisyum yerine alüminyum geçmesiyle $(Al_{3-x}Mg_x)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2$ formülü ile gösterilen bileşik oluşur. Burada x , oktahedral tabakasındaki $Mg^{+2} - Al^{+3}$ değişim derecesini, y ' ise tetrahedral tabakadaki $Al^{+3} - Si^{+4}$ değişim derecesini göstermektedir. Bu değişim sonucunda, örgü üzerindeki net negatif yük yaklaşık 0.3 tür. Bu nedenle bu killerde elektriksel denge negatif yönde daima bozuktur. Yük 2:1 tabaka birimleri arasındaki Na^{+4} , K^{+} veya Ca^{+2} tipi katyonlarla dengelenir. Bu katyonlar Alüminyum-Silisyum-Oksijen çatısının dışındaki pozisyonlarda olduklarından değişim yapabilirler. Dolayısıyla gerek yük dengesizliği, gerekse açık bir örgü yapısı nedeniyle killer iyon değiştirme özelliği gösterirler. İzomorfik yer değiştirmeden doğan yük dengesizliğine ek olarak kaolin gibi minarellerde olduğu gibi, dağların parçalanması neticesinde yüzeyde yük oluşabilir. Bu yüzey yükleri, minarelin azda olsa bir katyon değişim kapasitesi göstermesini sağlar.

Bu nedenlerle killer, radyoaktif atıkların aktiviteden kurtarılmasında kullanılmaya elverişli doğal oluşumlu minerallerdir.

3. M A T E R Y A L V E M E T O D

3.1. M A T E R Y A L L E R İ N İ Y O N D E Ğ İ Ő İ M İ İ Ç İ N H A Z İ R L A N M A L A R I (I A E A , 1 9 7 2 , 4 7 - 5 6)

3.1.1. M a t e r y a l H a z ı r l a m a

Atık işlemlerinde kullanılacak doğal oluşumlu inorganik materyaller, genellikle büyük bloklar halinde bulunurlar. Bu bloklar kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilir. Bu işlemler sırasında aldıkları tozlardan kurtarmak için bol miktarda su ile yıkamak gerekir. Eğer materyal miktarı fazla ise, çok ince tanecikleri (tozları) ayırmak için hidrosiklonlar kullanılır.

3.1.2. K i m y a s a l Ö n İ Ő l e m

Materyaller, sulfonik ve fosforik gibi kuvvetli mineral asitleri, alkali hidroksitler veya tuz çözeltileri ile muamele edilerek tutma kapasiteleri arttırılır. Bu işlem aktivasyon olarak bilinir. Örneğin tutma kapasiteleri düşük olan Alüminyum ve demir oksitler, fosforik asitle muamele edilince oluşan hidroksit-fosfatların katyon tutma kapasiteleri yükselmektedir.

Bazı durumlarda materyal asidin anyonu ile tepkime vermez. Ancak asitle çözünür bir bileşenin söz konusudur. Örneğin betonit, derişik HCl ile muamele edildiğinde alüminosilikatlar, alüminyum klorür oluşumu ve geride silika kalacak şekilde bozunurlar. Seyreltikasitler kullanıldığında, alüminosilikat yapısı tamamen parçalanmaz, ancak temel katyonlar

hidrojenle yer değiştirirler. Bu tür işlemler aynı zamanda yapıda istenmeyen safsızlıkları gidermede yararlıdır.

3.1.3. Isısal Ön İşlem

Materyaller ısı ön işleminde geçirildiklerinde spesifik yüzey alanları büyür. Bu durum materyallerin tutma kapasitelerinin artmasına neden olmaktadır. Katı materyallerin reaktivitesi, büyük ölçüde spesifik yüzey alanı büyüklüğüne bağlı olup, bu yüzeyin karakteri ve bilhassa yapısal bozukluk derecesinden etkilenir.

Aynı zamanda materyalleri çok ince taneciklere öğüterek veya sıvı fazla çözeltilerini sağlamakla da, büyük spesifik yüzey alana sahip materyaller hazırlanabilir. Bu çökelti kurutulurken aktif durumdaki maddeler elde edilir. Bununla birlikte bu maddelerin aktifliği zamanla azalır.

3.2. İşlem Yöntemleri

Atık çözeltileri ve iyon değiştirici materyal teması iki temel yöntemle sağlanır. Bunlar:

- 1- Kesikli yöntem.
- 2- Kolon yöntemidir.

3.2.1. Kesikli İşlem Yöntemi

Bu yöntemde, belirli bir miktar atık çözeltileri ve yine belirli miktardaki iyon değiştirici materyali bir kap içinde iyice karıştırılır ve iyon değişim dengesine ulaşınca-ya kadar bir kararda tutulur. Daha sonra çözeltileri süzülür

(IAEA, 1967, 41-46). Denge koşulları altında, bu yöntemde iyon değişim derecesi, mineralin seçiciliği ile sınırlıdır. Bu nedenle radyoaktif iyon için seçicilik çok uygun olmadıkça verim düşük olur (IAEA, 1972- 57). Kesikli yöntem şu nedenlerden dolayı istenmez (Ginell, Martin ve Hatch, 1954).

1- Her adımda, sadece bir iyon değişim dengesi sağlanır. Bu nedenle etkin bir dekontaminasyon için işlemi çok yinelemek gerekir.

2- Şiddetli radyasyon alanı altında çalışma yapmak ve yüksek hızla santrifüjü korumak, ciddi mekanik problemlere neden olur.

3.2.2. K o l o n Y ö n t e m i

Çeşitli tipte kolon sistemleri kullanılmaktadır.

Bunlar:

- 1- Tek kolon, sabit yatak,
 - a) Sadece katyon değişimi
 - b) Sadece anyon değişimi
 - c) Anyon ve katyon değişimi
- 2- Seri halde kolonlar, sabit yatak
 - a) Seri halde katyon değiştirici kolonlar
 - b) Seri halde anyon değiştirici kolonlar
 - c) Seri halde anyon ve katyon değiştirici kolonlar
- 3- İkili Kolonlar, sabit yatak
 - a) Anyon değiştirici kolonu takiben katyon değiştirici kolon

b) Seri halde (a) kolonları

4- Hareketli yatak, sürekli ters akımlı değiştirici veya vurgulu yatak sistemi

a) Katyon değiştirici kolonlar

b) Anyon değiştirici kolonlar

5- Santrifüjlü kolon sistemi

a) Katyon değiştirici

b) Anyon değiştirici

Kolon işlemi temelde seri halde çok sayıda kesikli işlemlerdir. Ancak kesikli işleme göre seçiciliğe çok az bağlıdır. Bu nedenle yeterli miktarda tutucu materyal mevcut ise, bu yöntem daha etkili olabilir.

Çoğu atık çözeltilerinde radyoaktif iyonlar katyonlardır. Bu nedenle tek ya da seri halde katyon değiştirici kolonlar kullanılarak yeterli dekontaminasyon sağlanır. Atık hacmi az olduğu takdirde, katyonların uzaklaştırılmasında mineral değiştirici kolonlar kullanılır ve doğun hale geldiklerinde atılmaları, rejenere edilmelerinden çok daha ekonomiktir. Kolon yöntemi, kullanım kolaylığı ve otomatik olarak çalıştırılabilmesi gibi avantajlardan dolayı üstünlük sağlar (IAEA, 1972, 95).

3.3. YAPILAN DENEYSEL ÇALIşMALAR

Çalışmada yapay atık çözeltileri hazırlamak için kullanılan ¹³⁷Cs izotopunu, ÇNAM, Sağlık Fiziği bölümünden sağlanmıştır. Stok çözeltilerden seyreltme yoluyla, nCi/ml seviyesinde

elde edilen çözeltiler kullanılmıştır. Bu miktar çok düşük olduğundan, taşıyıcı olarak kullanılmak üzere çözeltiye, aktif olmayan CsCl eklenmiştir.

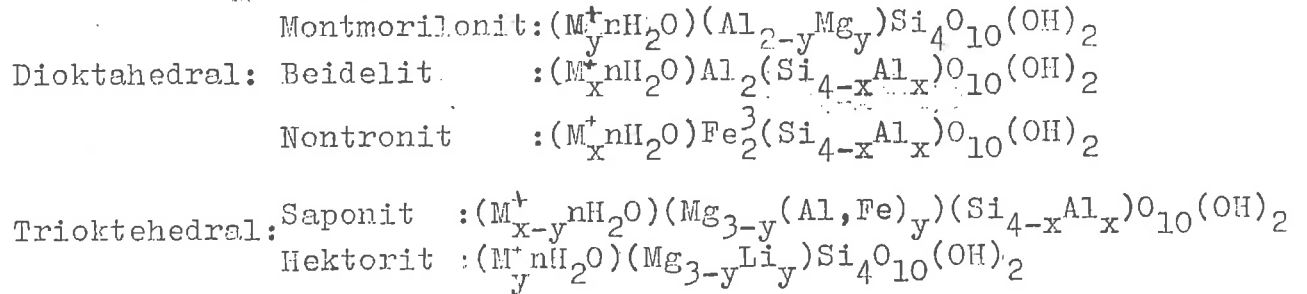
Atık tutucu materyal olarak beş ayrı kil örneği kullanılmıştır. Bu örneklerin alındığı yerler aşağıda gösterilmiştir:

- No: 2 : Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bölümünden
(Çukurova yöresinden)
No: 3 : Konya M.T.A. Bölge Müdürlüğünden (Çomaklar üst seviye-Konya)
No: 7-10 : Ç.Ü. Jeoloji Bölümünden (7- Söğüt, 10- söğütlü)
No: 19 : Çınar - Diyarbakır

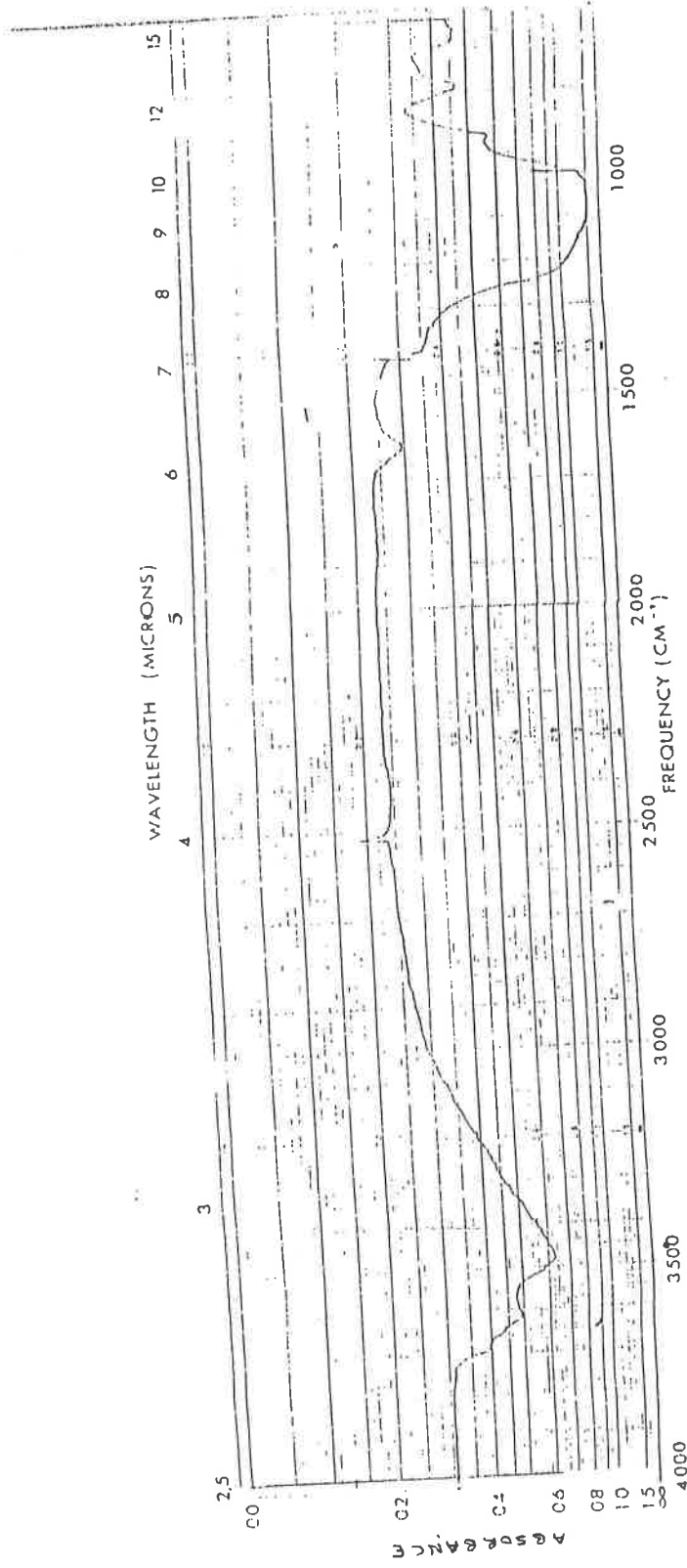
Bu örneklerin yapısını aydınlatmak için LR spektromları alınmıştır (Şekil. 3,4,5,6,ve7). Bu spektrumlar standartlarla karşılaştırıldığında (Olphen ve Fripiat,1979) (Van der Marel ve Beutelspacher,1976): 2 ve 7 no'lu örneklerin Kaolinit, diğer killerin ise smektit grubu kil mineralleri olduğu saptanmıştır. Bu tür killerin genel formülleri şöyledir (Brindley ve Brown,1980):



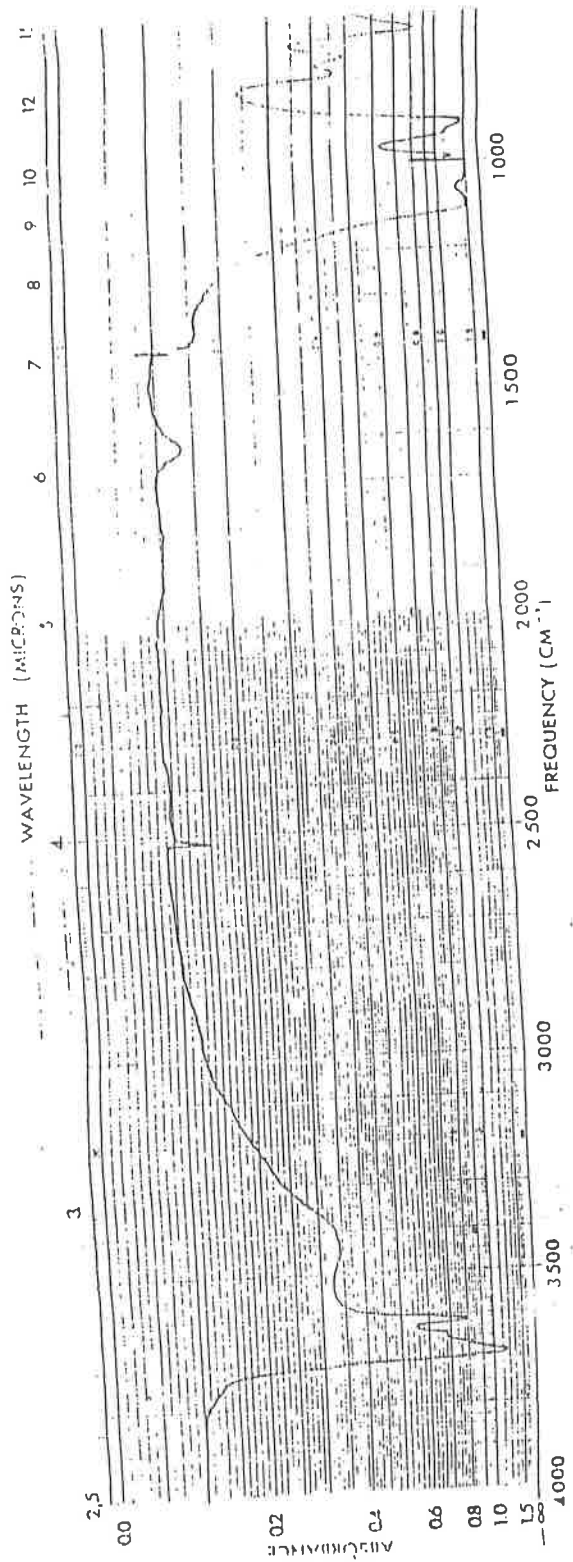
Smektit grubu:



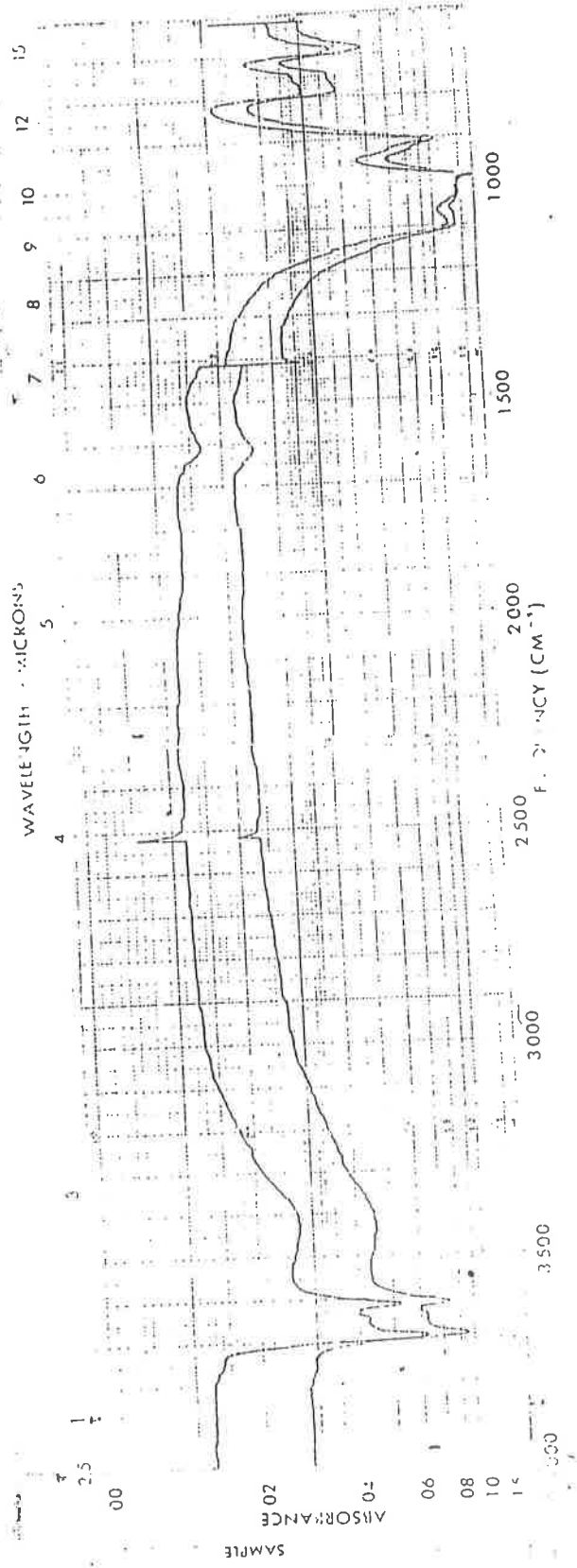
Burada, M^+ değişebilen katyondur.



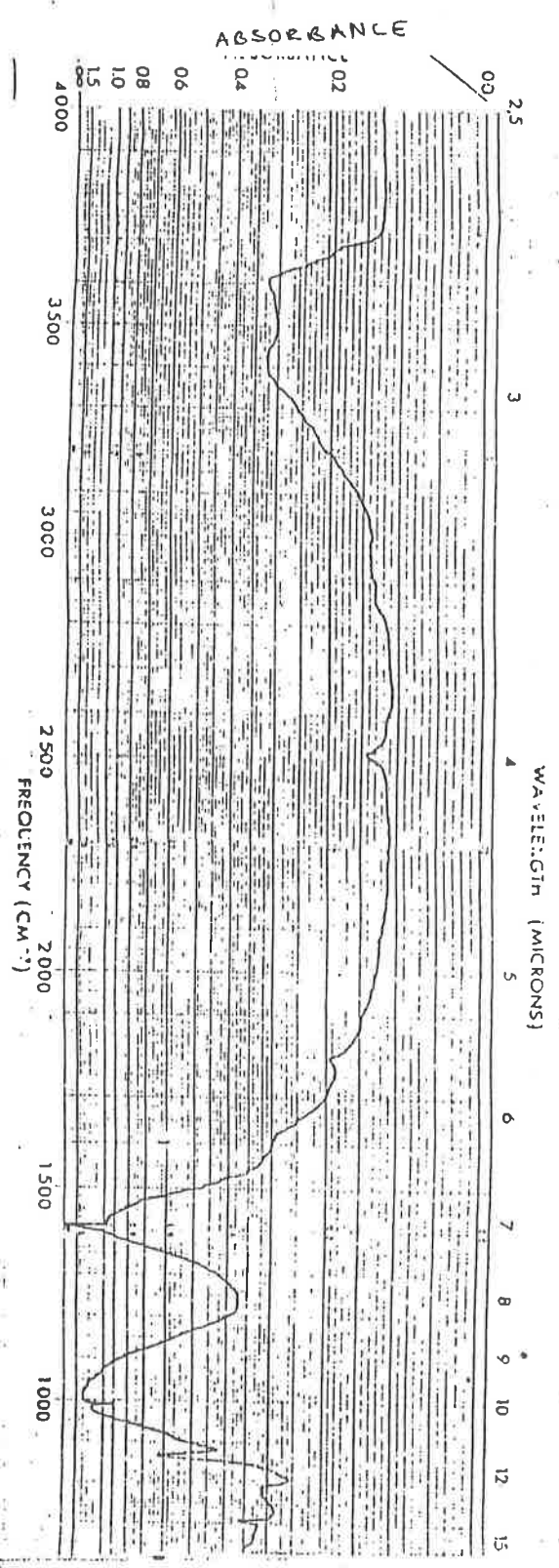
ŞEKİL 3. 3 no.lu kilin IR spektrumu.



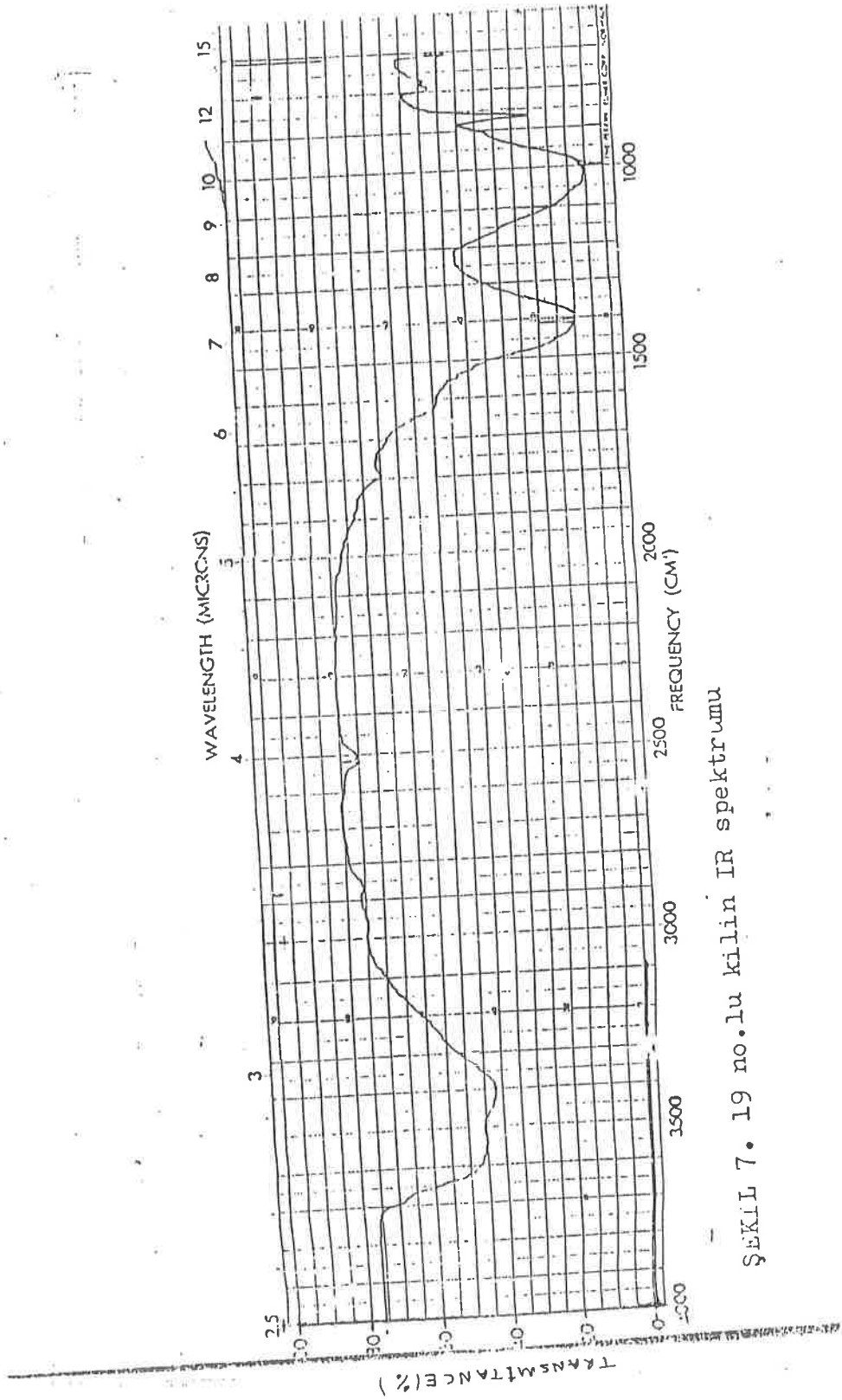
ŞEKİL 4. 2 no.lu kilin IR spektrumu



ŞEKİL 5. 7. no.lu Kilin IR spektrumu



ŞEKİL 6. 10 no.lu kilin IR spektrumu



ŞEKİL 7. 19 no.lu kilin IR spektrumu

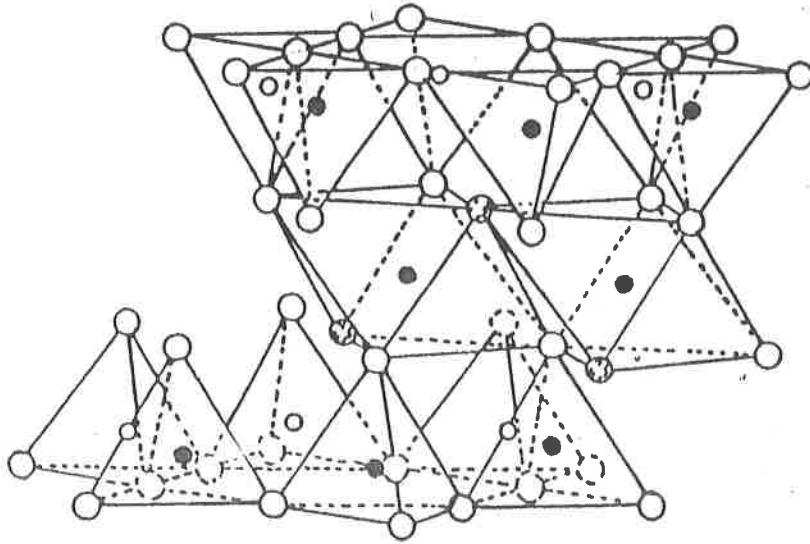
Bu killerin yapıları oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşur (Grim,1953). Montmorillonitte bir oktahedral tabakı, iki tetrahedral tabakanın arasında bulunur (Şekil.8). Kaolinitte ise oktahedral tabakaların üzerine, tetrahedral tabakalar yerleşmiştir (Şekil.9).

Bütün deneylerde, sabit yatak ve tek kolon sistemi yardımıyla, killerin aktivite tutma yetenekleri araştırılmıştır (Ek A).

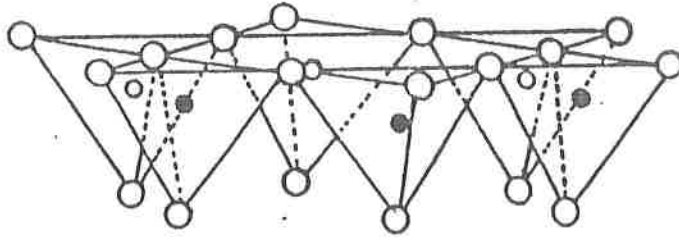
Tutucu ortam olarak kullanılan kil örnekleri, havada ezildikten sonra, 60 mesh'lik elekten geçirilmiştir. Daha sonra işlemler sırasında aldıkları toz ve dâğer kirliliklerden kurtarmak için, bol miktarda çeşme suyu ile yıkanmıştır. Çeşme suyunun kullanılma nedeni bulundurduğu zengin iyonları ile killeri doyurmak ve iyon değişim kapasitelerini yükseltmektir. Yıkanan killeri süzgeç kağıdında süzölmüş ve etüvde 3 saat süreyle 110°C de bekletilerek kurutulmuş ve tartılmıştır.

Kullanılacak örnek kolona yerleştirilmeden önce su da 24 saat bekletilip hava kabarcıklarının çıkışı ve killerin şişmeleri sağlanmıştır. Kolonun dip kısmına cam pamuğı yerleştirildikten sonra su ile karışık bir şekilde, içinde su bulunan kolona yavaş yavaş boşaltılmıştır. Bu şekilde hazırlanan kolonu, atık gözetisi taşıyan kolona monte etme işlemi, kilin üst kısmında az bir miktar su varken yapılmış ve sıvıların teması sağlanarak arada hava kabarcığı kalması önlenmiştir.

Killerin tutma kapasiteleri, radyometrik yöntemle tesbit edilmiştir. Bu amaçla kolon giriş ve çıkış aktivite

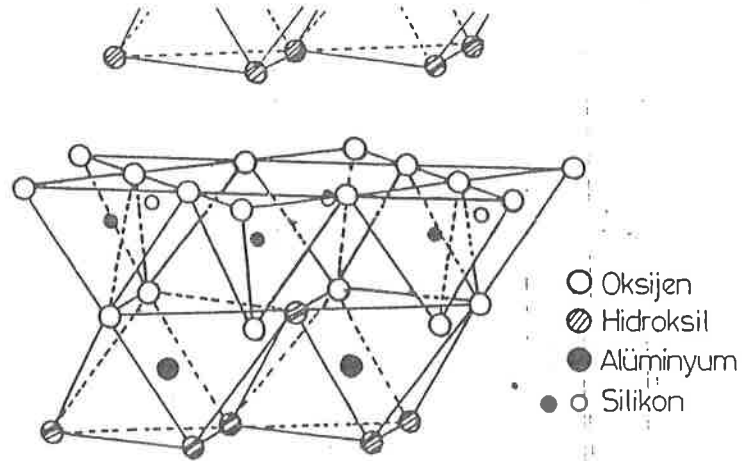
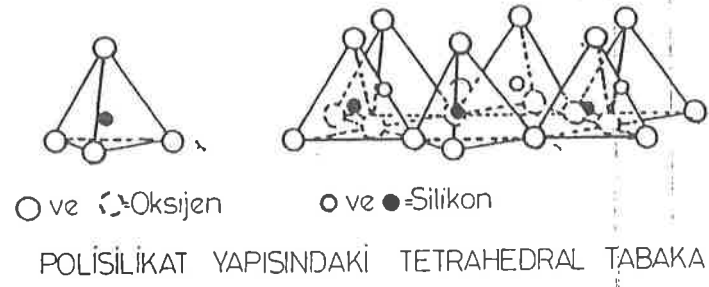
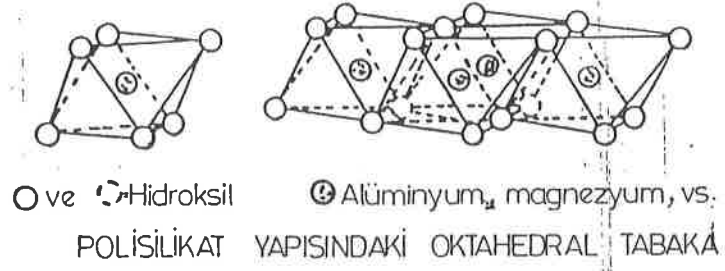


Değişebilir iyonlar
 nH_2O



○ Oksijen ⊙ Hidroksil ● Alüminyum, Demir, Magnezyum
○ ve ● silikon, bazen alüminyum

ŞEKİL 8. MONTMORILLONİT TİPİ KİL YAPISI



ŞEKİL: 9. KAOLİNİT TİPİ KİL YAPISI

ölçümleri, γ - spektrometresi ile yapılmıştır. Tüm deneylerde background ve örnek sayım süreleri 5 dakikadır. Giriş ve çıkış çözeltilerinden 5 ml'lik örnekler alınarak sayım yapılmıştır.

Dağılma katsayısı;

$$K_d = \frac{f_s}{(1-f_s)} \cdot \frac{V}{M} \quad (23)$$

eşitliği (Wahlberg ve Fishman, 1962) ile hesaplanmıştır.

Burada:

f_s : Tutulan sezyum kesri,

V : Çözelti hacmi,

M : Kilin gram cinsinden kütlesidir.

$$f_s = \frac{(Cs_x)}{(Cs^o)} \cdot \frac{M}{V} ,$$

$$(1-f_s) = \frac{(Cs)}{(Cs^o)}$$

olduğundan (23) eşitliği,

$$K_d = \frac{(Cs_x)}{(Cs)} \quad (24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada:

(Cs_x) : Birim kil ağırlığı başına tutulan Cs miktarı,

(Cs^o) : Giriş çözeltisindeki Cs derişimi,

(Cs) : Çıkış çözeltisindeki Cs derişimidir.

Materyalin kapasitesini ve kolon verimini hesaplamak için salıverme eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerde apsis, çıkan

çözeltinin (effluent) hacmi; ordinat ise radyoizotopun çıkıştaki (effluent) derişiminin (C); giriş (influent) derişimine (Co) oranıdır. Kuramsal bir salıverme eğrisi Şekil 1. de verilmiştir. Çalışma kapasitesi, toplam kapasite ve verim (12), (13) ve (14) förmüllerine hesaplanmıştır.

4. B U L G U L A R V E T A R T I Ş M A

4.1. K_d D E Ğ E R L E R İ İ L E İ L G İ L İ S O N U Ç L A R

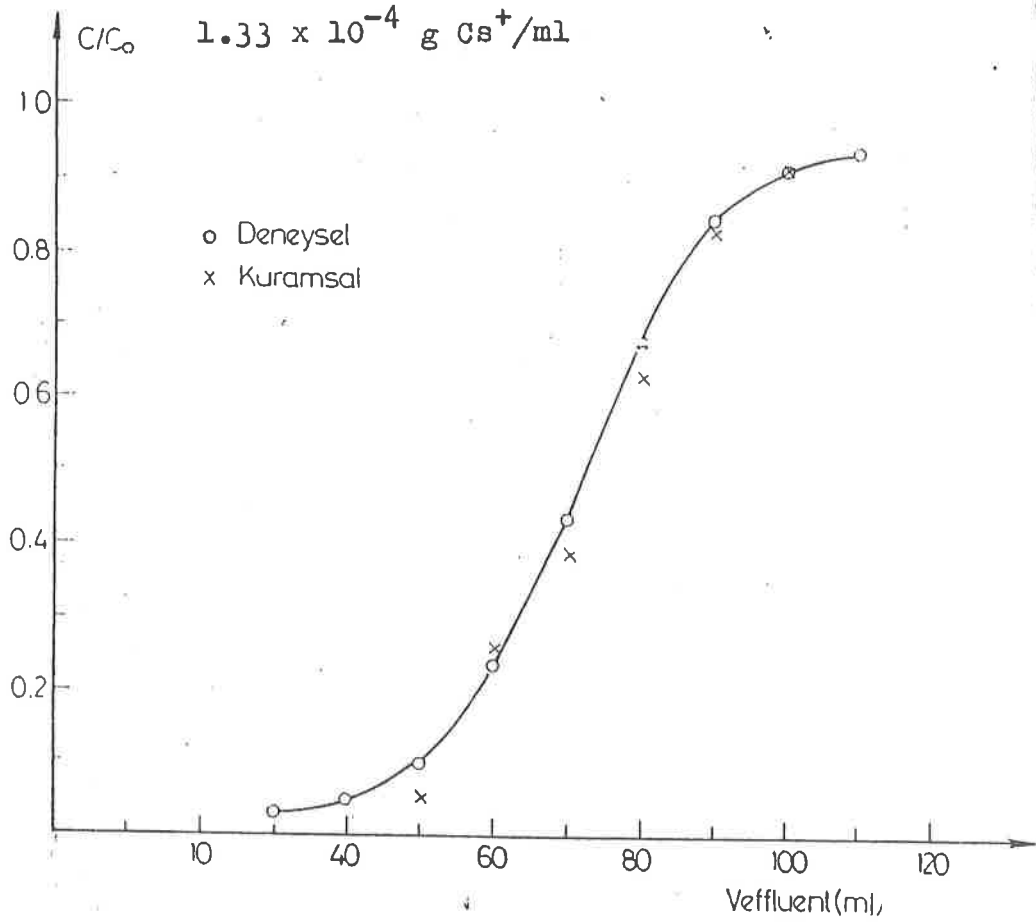
Dağılma katsayısı, K_d değerleri (23) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Bu değerler, örnek 2 için 48,15 ml/g ı örnek 10 için 642,59 ml/g, örnek 7 için 52,46 ml/g örnek 19 için 513,27 ml/g, örnek 3 için 380,92 ml/g dır. Killerin aktivite uzaklaştırma yüzdeleri ise, örnek 2 için % 78,3, örnek 10 için % 97,9, örnek 7 için % 79,7, örnek 19 için %97,4, örnek 3 için % 96,6 dır. Bu değerlerden de görüldüğü gibi, killerin aktivite uzaklaştırmadaki etkisi, örnek 10 > örnek 19 > örnek 3 > örnek 7 > örnek 2 şeklindedir.

4.2. S A L I V E R M E E Ğ R İ L E R İ İ L E İ L G İ - L İ S O N U Ç L A R

Salıverme eğrileri, sabit değişim bölgesi analizi, iyon değişimi yaklaşımı ve kütle aktarım bölgesi yaklaşımına göre analiz edilmiştir ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. Ayrıca salıverme eğrilerinin 3. dereceden polinom ifadesine matematiksel açıdan uygunluğu araştırılmış ve uyum gözlenmiştir (Şekil 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ve 18).

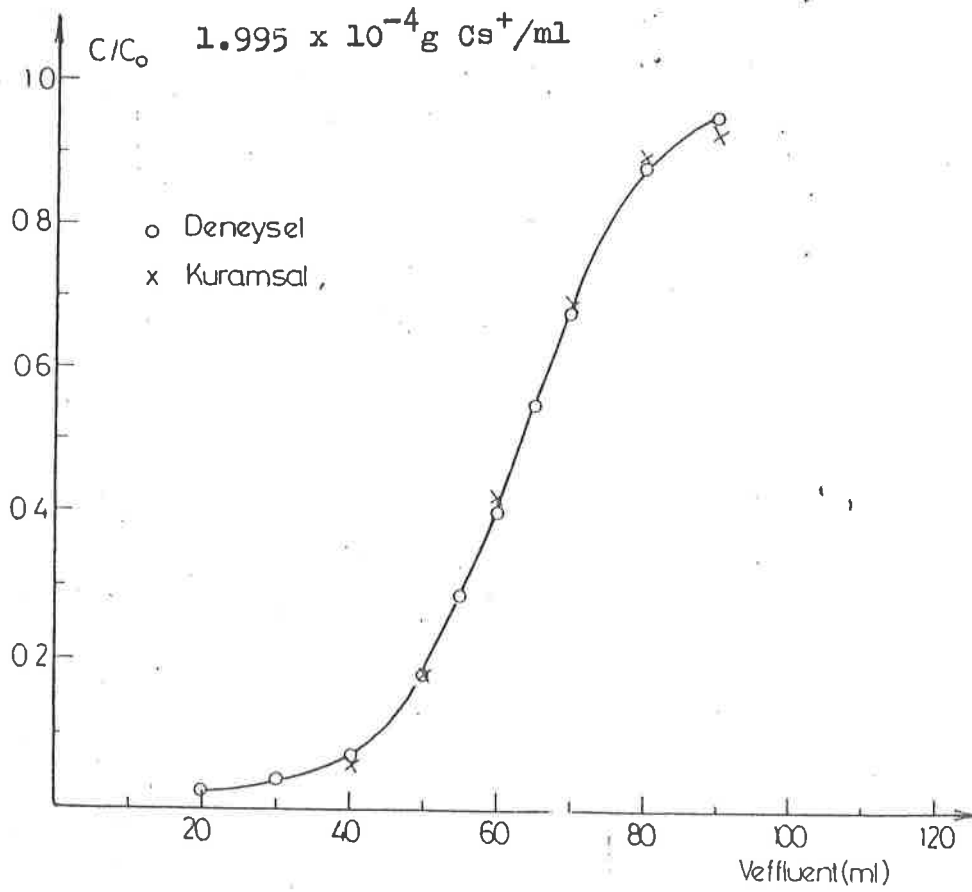
Bu polinomla ilgili kuramsal bilgiler Ek 1'de verilmiştir.

$$\begin{array}{ll}
 V_B = 45 & Y_B = 0,06 \\
 V_E = 100 & Y_E = 0,92 \\
 \underline{V_i = 74} &
 \end{array}$$



ŞEKİL 10. 3. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (a)

$$\begin{array}{ll}
 V_B = 38 & Y_B = 0,07 \\
 V_E = 87 & Y_E = 0,94 \\
 V_i = 63 &
 \end{array}$$



ŞEKİL 11. 3. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (b).

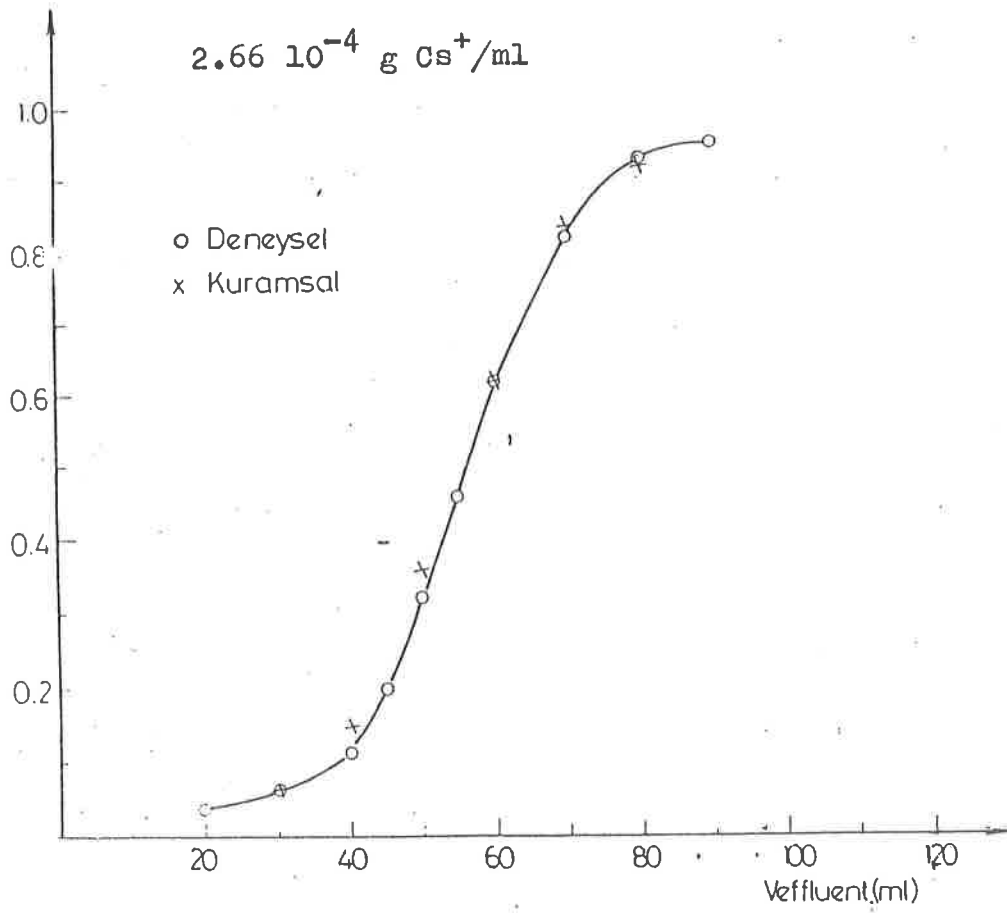
$$V_B = 34$$

$$V_E = 80$$

$$V_i = 55$$

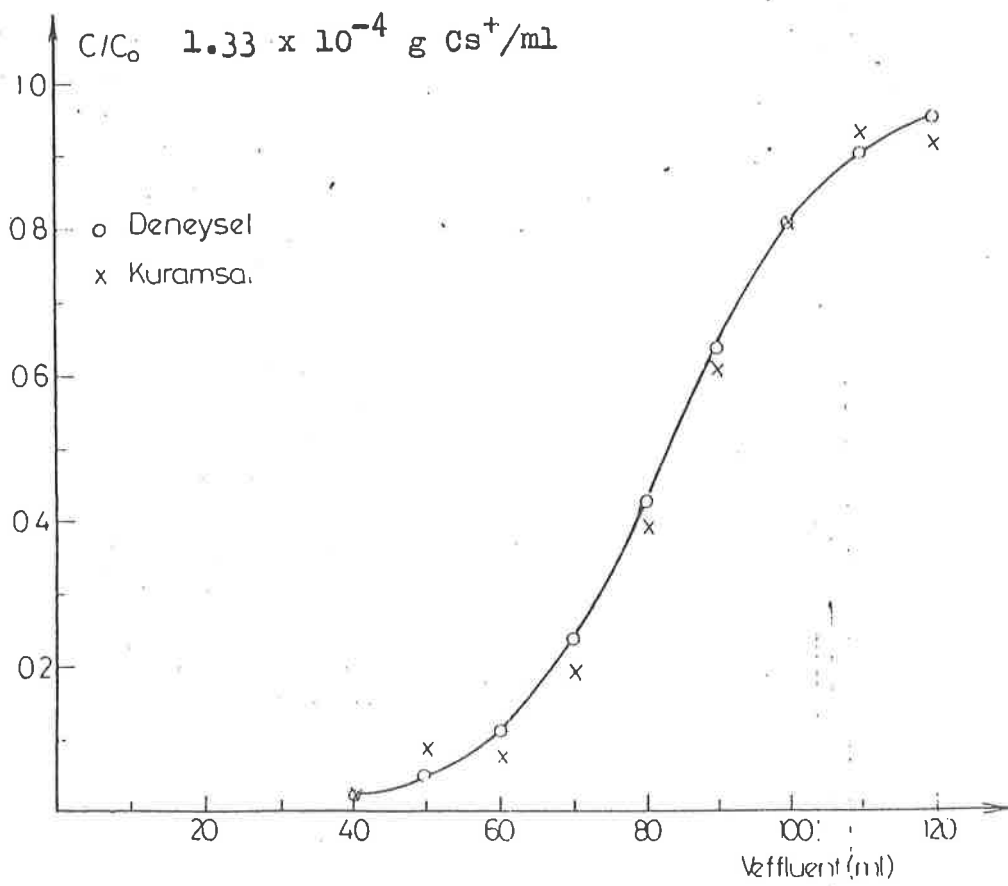
$$Y_B = 0,08$$

$$Y_E = 0,92$$



ŞEKİL 12. 3. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (o)

$$\begin{aligned}
 V_B &= 54 & Y_B &= 0,06 \\
 V_E &= 114 & Y_E &= 0,94 \\
 V_i &= 85
 \end{aligned}$$

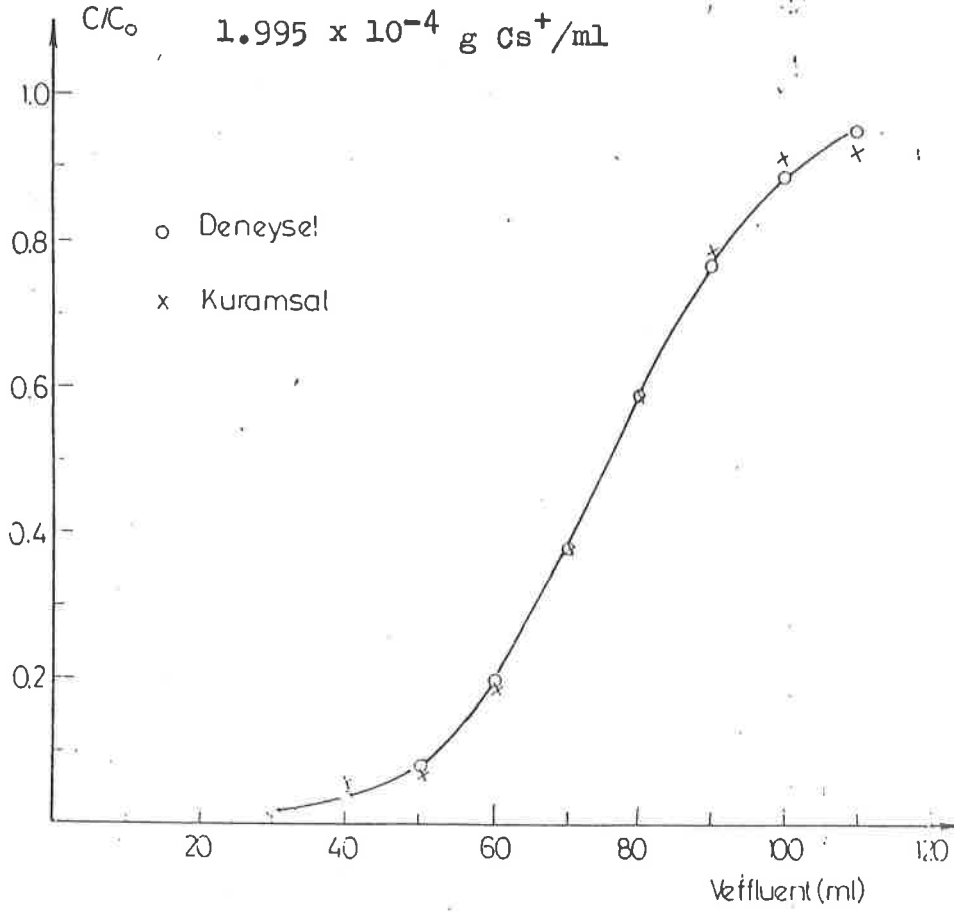


ŞEKİL 13. 10. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (a)

$$V_B = 48 \quad Y_E = 0,06$$

$$V_E = 106 \quad Y_E = 0,93$$

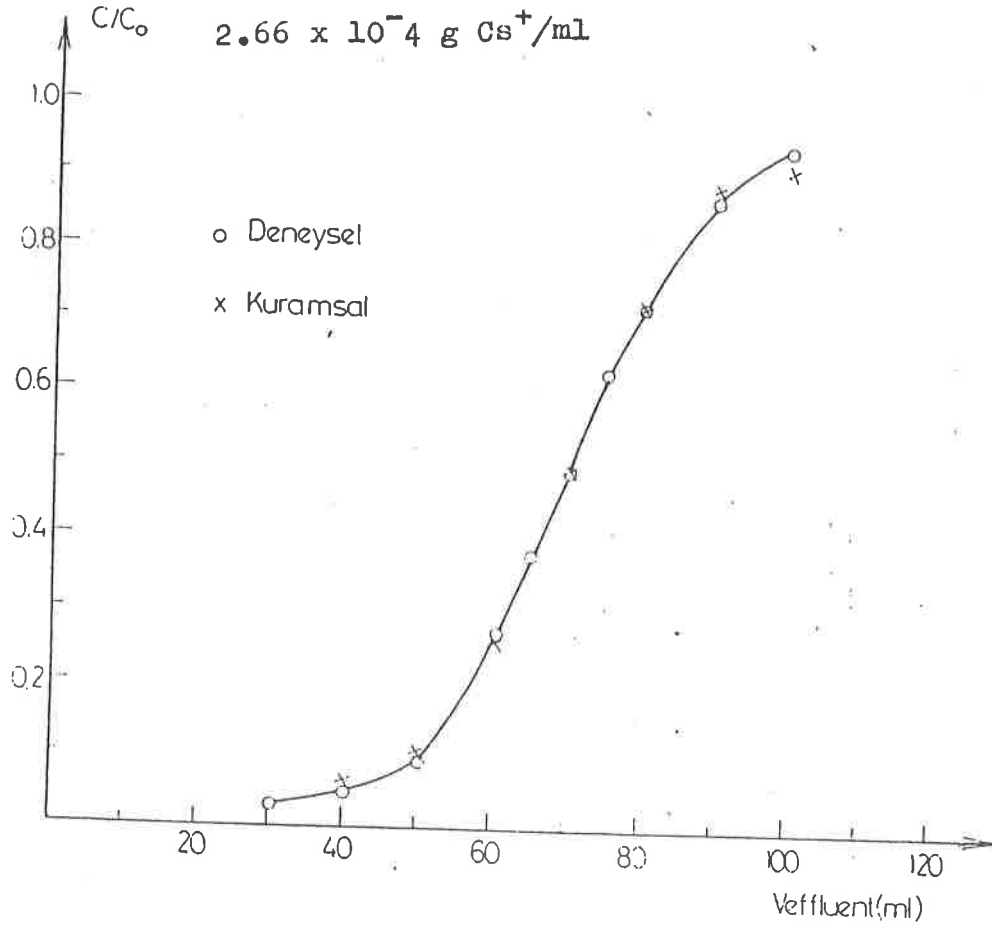
$$V_i = 75$$



ŞEKİL 14. 10. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (b)

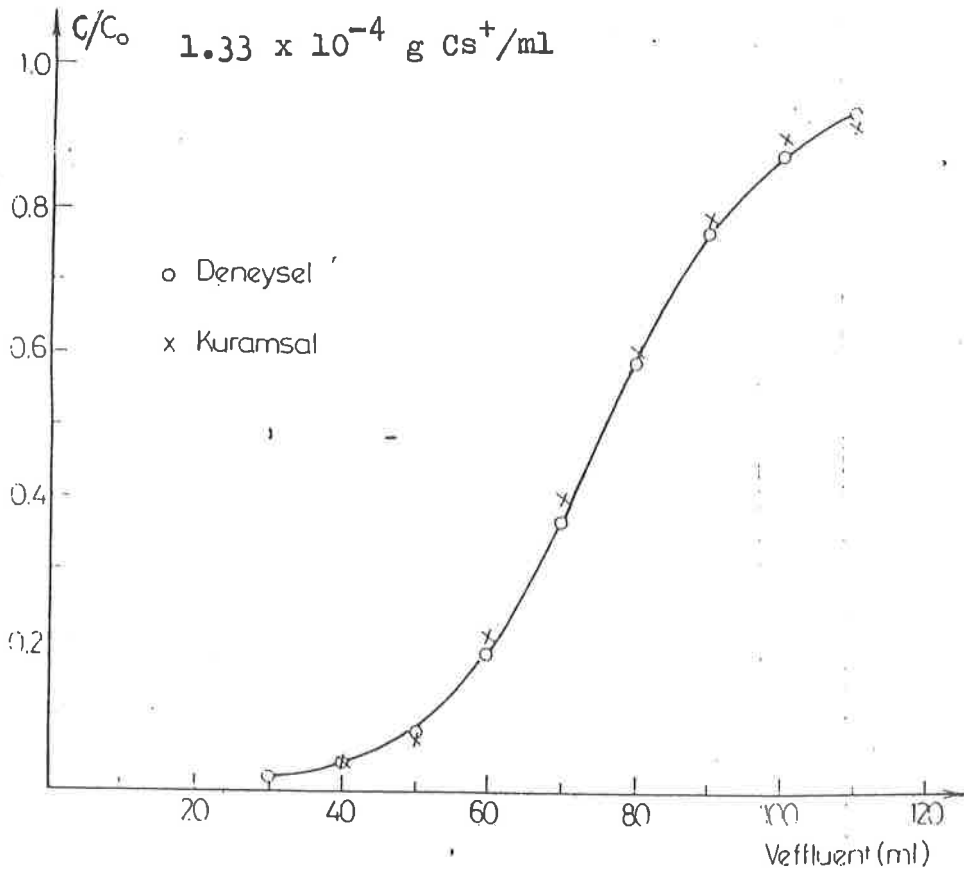
$$\begin{aligned} V_B &= 43 \\ V_E &= 97 \\ V_i &= 70 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_E &= 0,06 \\ Y_B &= 0,92 \end{aligned}$$



ŞEKİL 15. 10. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (c)

$$\begin{aligned}
 V_B &= 48 & Y_B &= 0,06 \\
 V_E &= 106 & Y_E &= 0,93 \\
 V_i &= 74
 \end{aligned}$$



ŞEKİL 16. 19. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (a)

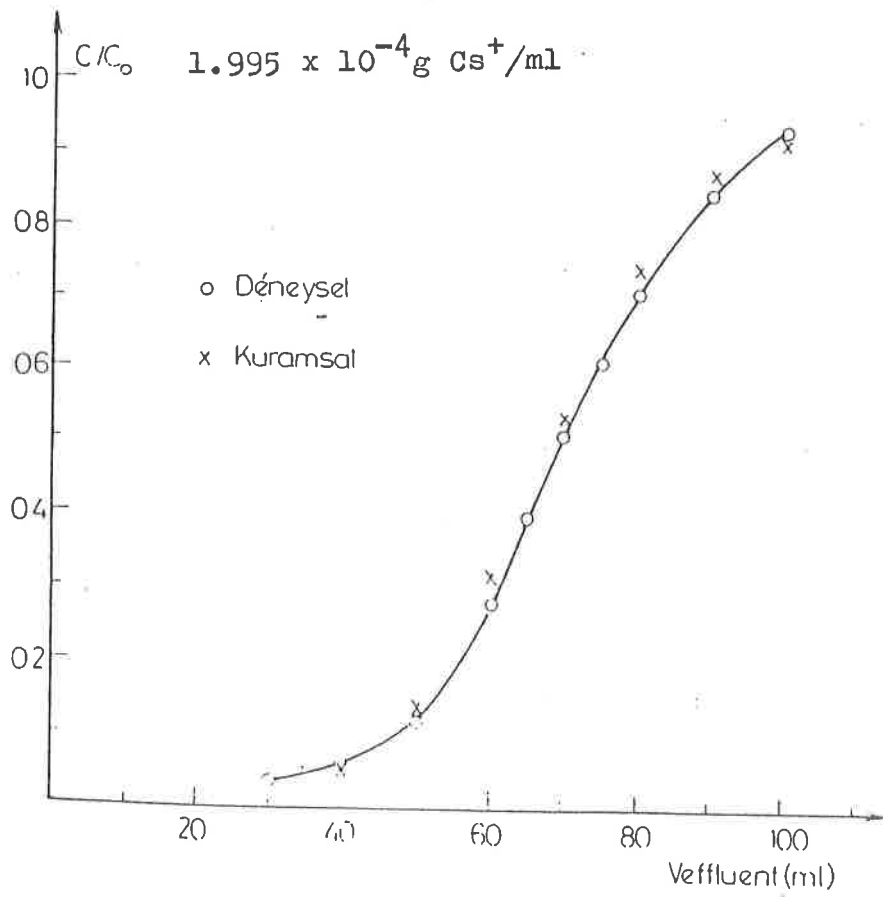
$$V_B = 43$$

$$Y_B = 0,07$$

$$V_E = 98$$

$$Y_E = 0,93$$

$$V_i = 68$$



ŞEKİL 17. 19. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (b)

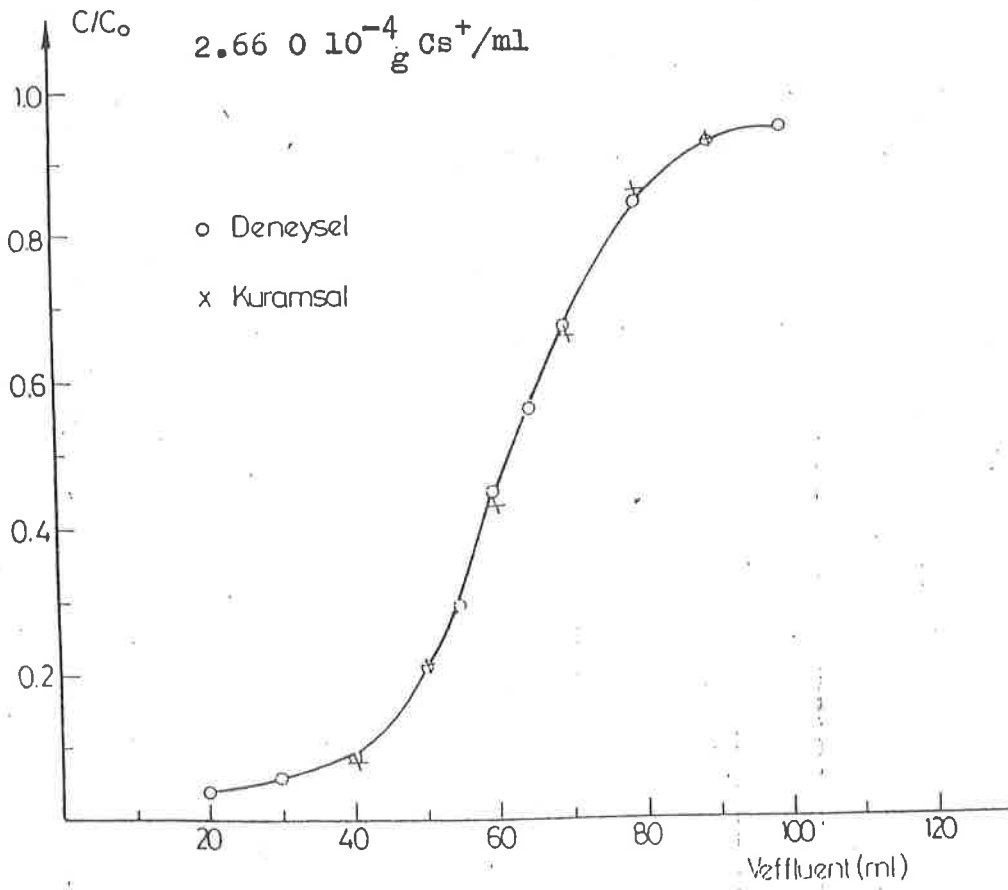
$$V_B = 38$$

$$Y_B = 0,08$$

$$V_E = 89$$

$$Y_E = 0,92$$

$$V_i = 63$$



ŞEKİL 18. 19. no.lu kil örneği için 3. dereceden polinom ifadesinin uygulanması (c)

4.2.1. S a b i t D e ğ i ŝ i m B ö l g e s i A n a l i z i n e G ö r e S o u ç l a r

Bu analize göre C/C_0 değerleri,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{0.95}{0.05} \exp \left\{ \left[\frac{-\ln(0.95/0.05)^2}{V_E - V_B} (V - V_B) \right] \right\}} \quad (25)$$

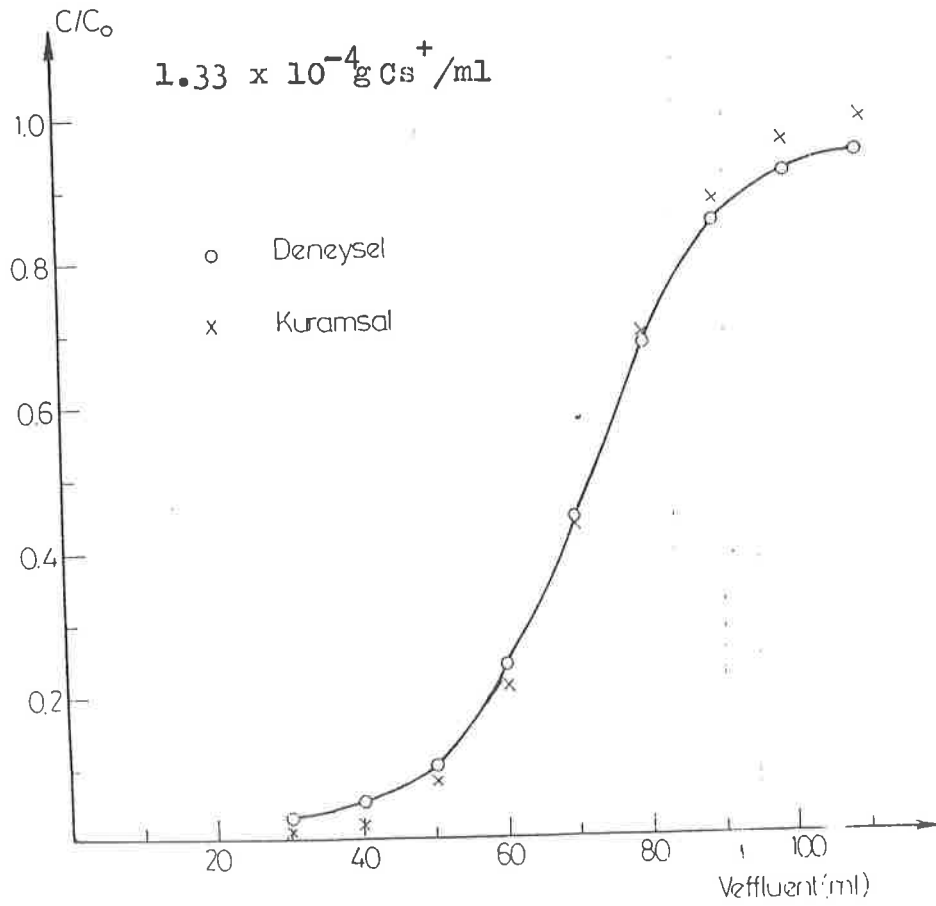
formülüne göre hesaplanmıştır (Senel ve Senvar, 1981). Burada:

V_B : Salıverme noktasındaki çıkış çözeltilisi (effluent) hacmi,

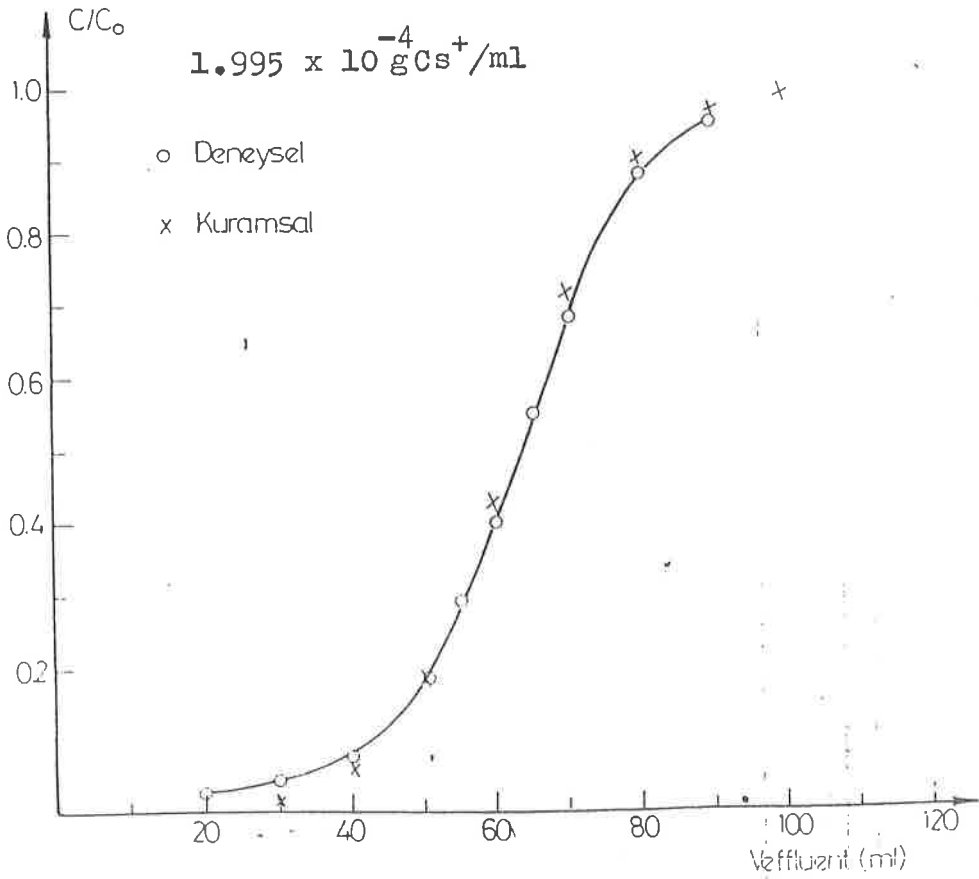
V_E : Doygunluk noktasındaki çıkış çözeltilisi (effluent) hacmidir.

Eşitlik V_B ve V_E hacımlarına karşılık gelen C/C_0 değerleri sırası ile 0,05 ve 0,95 dir.

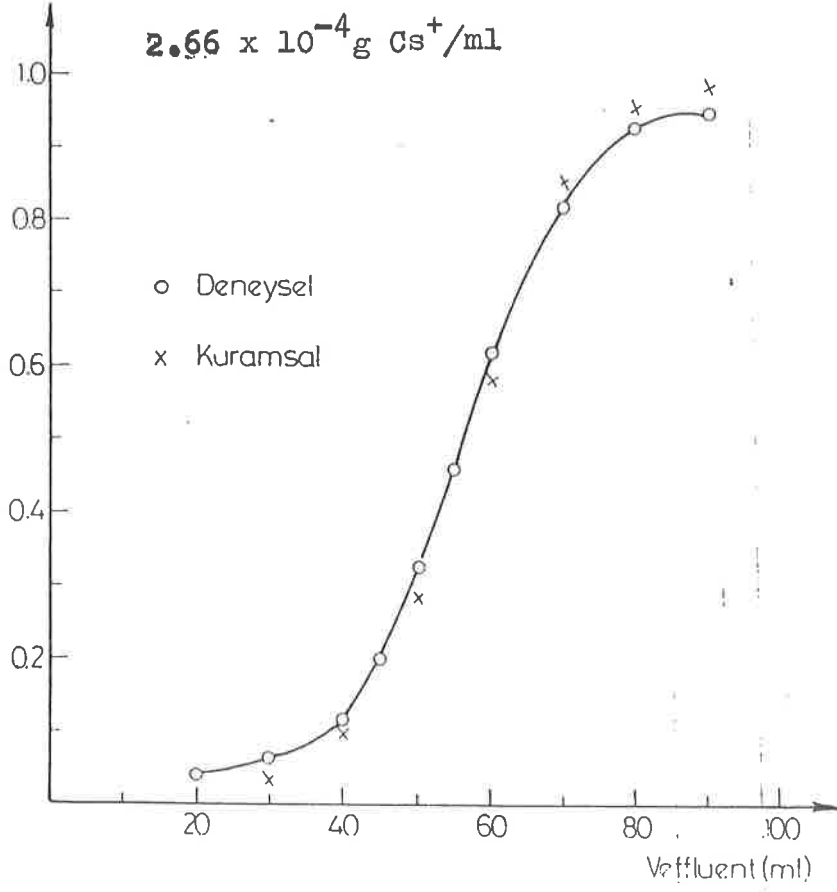
Kil örnekleri için farklı giriş derişimlerinde sabit değişim bölgesi analizi ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar Şekil. 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, ve 27'de verilmiştir. Taşıyıcı derişimi arttıkça salıverme ve doğunluk noktalarında azalma olmakta ve eğriler daha dik bir şekil olmaktadır. Şekillerden görüldüğü gibi, sonuçlar bu analiz ile iyi uyum sağlamaktadır.



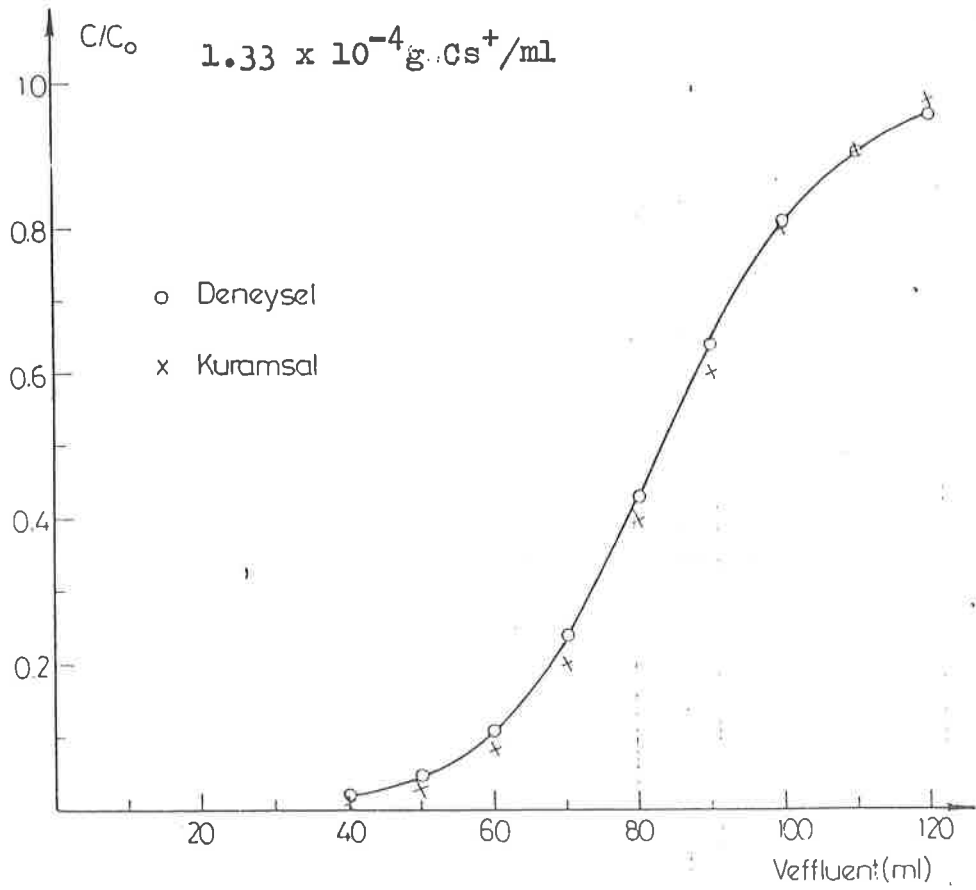
ŞEKİL 19. 3. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (a)



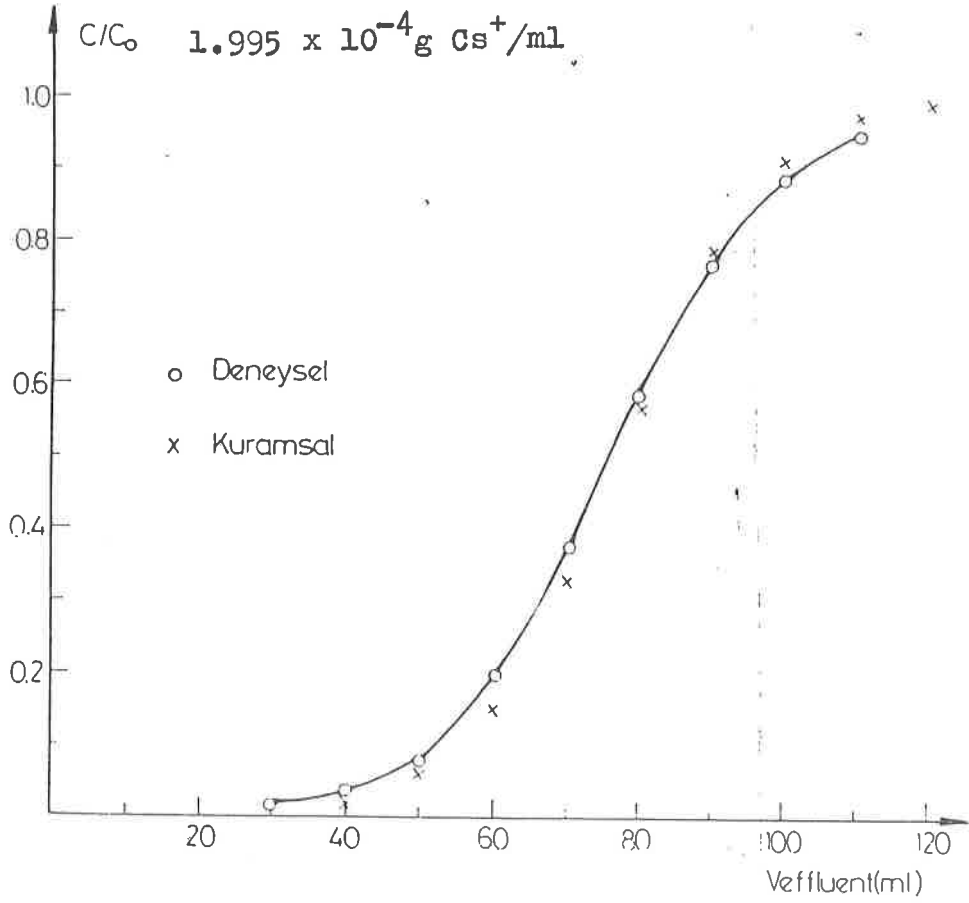
ŞEKİL 20. 3. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (b)



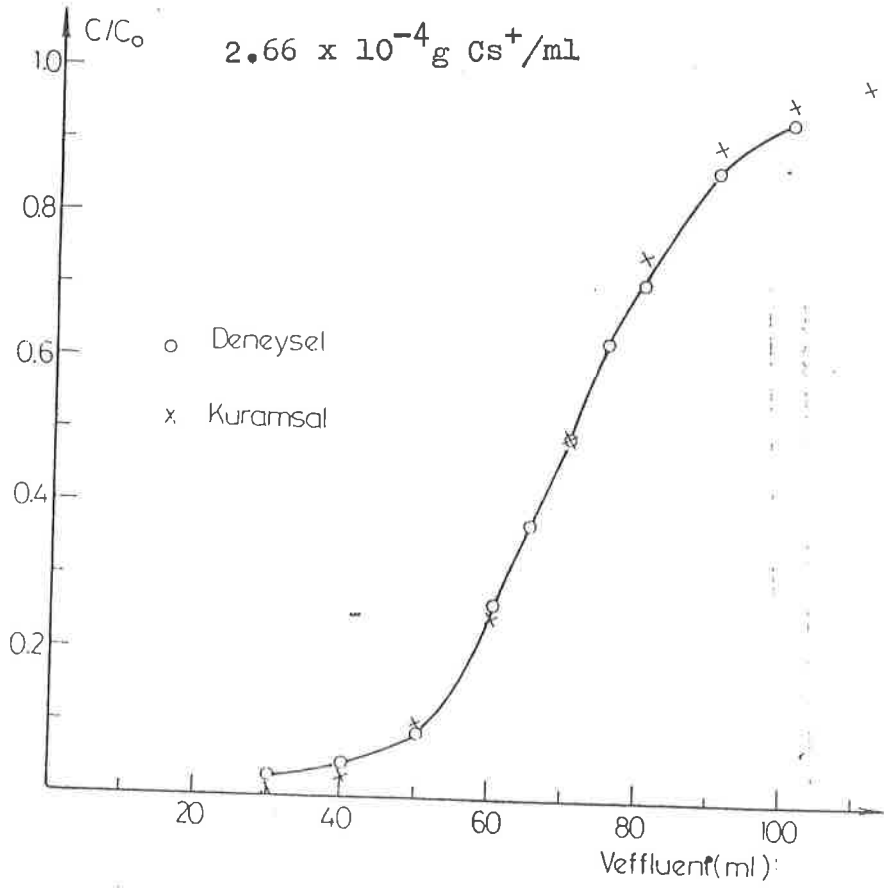
ŞEKİL 21. 3. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (c.)



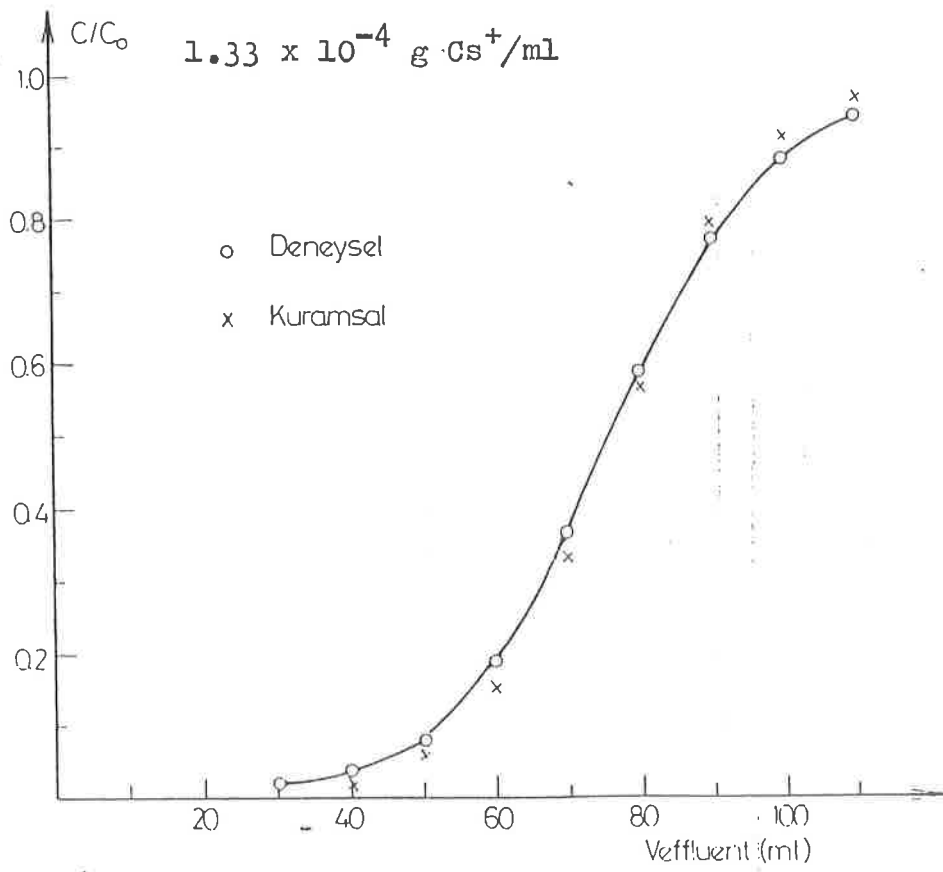
ŞEKİL 22. 10. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (a)



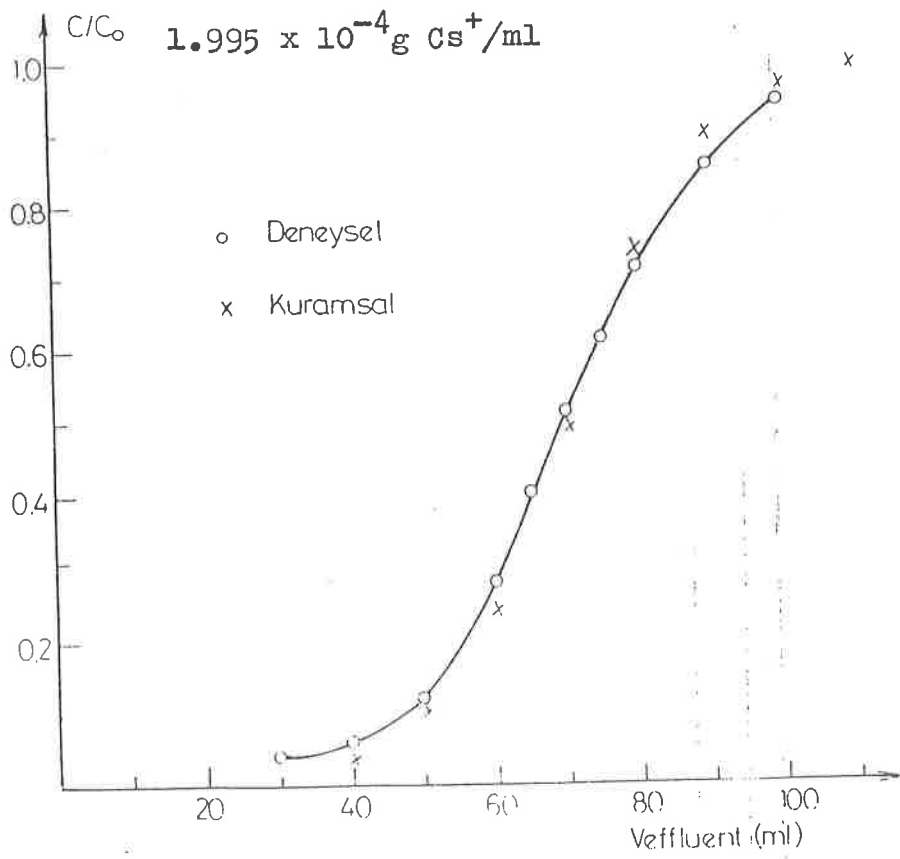
ŞEKİL 23. 10. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (b)



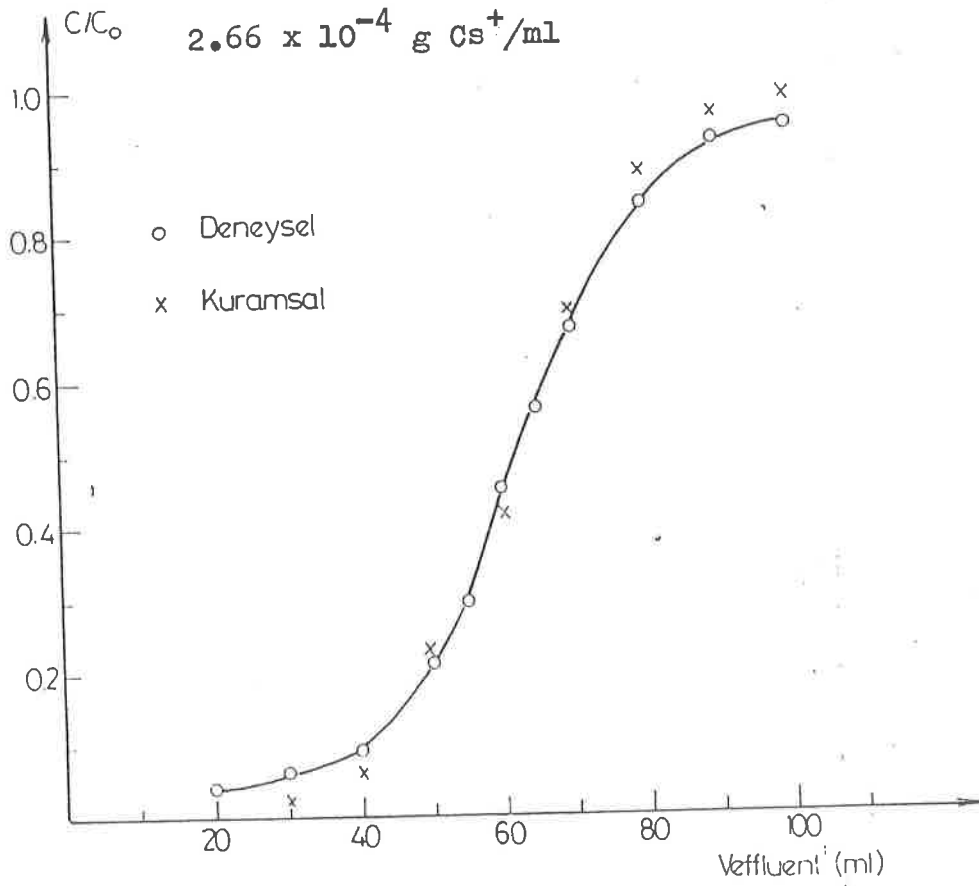
ŞEKİL 24. 10. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analiz yaklaşımının uygulanması (c)



ŞEKİL 25. 19. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (a)



ŞEKİL 26. 19. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (b)



ŞEKİL 27. 19. no.lu kil örneği için sabit değişim bölgesi analizi yaklaşımının uygulanması (c)

4.2.2. İyon Değişim Yaklaşımı İle İlgili Sonuçlar

Bu yaklaşıma göre elde edilen sonuçlar çizelge 2, 3 ve 4'de verilmiştir. Çizelgedeki değerler (12, (13) ve (14) eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi, giriş derişimi artışı ile çalışma kapasitesi ve toplam kapasite değerlerinde artış olmakta, verimde ise azalma görülmektedir.

4.2.3. Kütle Aktarım Bölgesi Yaklaşımı İle İlgili Sonuçlar

Bu yaklaşım ile ilgili sonuçlar çizelge 5, 6 ve 7'de verilmiştir. Bu çizelgede;

θ_B : Salıverme noktasına ulaşma süresi,

θ_E : Doygunluk noktasına ulaşma süresidir.

Bu değerler, V_B ve V_E hacim değerleri akış hızı değerine bölünerek bulunmuştur. Çizelgedeki diğer büyüklüklerle ilgili kuramsal bilgiler Ek 2'de verilmiştir.

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	V_F (ml)	V_E (ml)	K_d, V $\frac{g Cs^+}{cm^3-Katı}$	K_v, top $\frac{g Cs^+}{cm^3-Katı}$	E Verim (%)
$1,0 \times 10^{-6}$	45	100	$1,301 \times 10^{-3}$	$2,096 \times 10^{-3}$	62,06
$1,5 \times 10^{-6}$	38	87	$1,648 \times 10^{-3}$	$2,710 \times 10^{-3}$	60,80
$2,0 \times 10^{-6}$	34	80	$1,966 \times 10^{-3}$	$3,296 \times 10^{-3}$	59,64

ÇİZELGE 2. 3 no.lu kil örneği için iyon değişim yaklaşımlı sonuçları

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	V_B (ml)	V_E (ml)	K_d, V $\frac{g \text{ Cs}^+}{\text{cm}^3\text{-Katlı}}$	K_v, top $\frac{g \text{ Cs}^+}{\text{cm}^3\text{-Katlı}}$	E Verim (%)
$1,0 \times 10^{-6}$	54	114	$1,496 \times 10^{-3}$	$2,327 \times 10^{-3}$	64,28
$1,5 \times 10^{-6}$	48	106	$1,995 \times 10^{-3}$	$3,200 \times 10^{-3}$	62,33
$2,0 \times 10^{-6}$	43	97	$2,382 \times 10^{-3}$	$3,879 \times 10^{-3}$	61,42

ÇİZELGE 3. 10 n.lu kil örneği için iyon-değişim yaklaşımları sonuçları

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	V _B (ml)	V _E (ml)	K _d , V g Cs ⁺ cm ³ -Katı	Kv, top g Cs ⁺ cm ³ -Katı	E Verim (%)
1.0 x 10 ⁻⁶	48	106	1.330 x 10 ⁻³	2,133 x 10 ⁻³	62,33
1.5 x 10 ⁻⁶	43	98	1,787 x 10 ⁻³	2,930 x 10 ⁻³	60,99
2.0 x 10 ⁻⁶	38	89	2,106 x 10 ⁻³	3,518 x 10 ⁻³	59,84

ÇİZELGE 4. 19 no.lu kil örneği için iyon değişim yaklaşımı sonuçları

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	θ_B (dak)	θ_E (dak)	θ_S (dak)	KYB (cm)	EDBB (cm)	KABB (cm)	U (cm/dak)	BYB	Yatak Kullanımı (%)
$1,0 \times 10^{-6}$	37,50	83,33	60,41	1,832	3,000	3,666	0,080	1,320	62,00
$1,5 \times 10^{-6}$	31,66	72,50	52,08	1,878	2,912	3,757	0,092	1,288	61,20
$2,0 \times 10^{-6}$	28,33	66,66	47,50	1,936	2,861	3,871	0,101	1,250	60,00

ÇİZELGE 5. 3 no.lu kil örneği için kütle aktarım bölgesi

yaklaşımı sonuçları

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	θ_B (dak)	θ_E (dak)	θ_S (dak)	KYB (cm)	EDBB (cm)	KABB (cm)	U (cm/dak)	BYB	Yatak Kullanımı (%)
$1,0 \times 10^{-6}$	45,0	95,0	70,0	1,800	3,240	3,600	0,072	1,402	63,80
$1,5 \times 10^{-6}$	40,0	88,33	64,16	1,884	3,120	3,769	0,078	1,339	62,40
$2,0 \times 10^{-6}$	35,85	80,83	58,33	1,935	3,051	3,870	0,086	1,304	61,50

ÇİZELGE 6. 10 no.lu kil örneği için kütle aktarım bölgesi
yaklaşımı sonuçları

Taşıyıcı derişimi (mol/ml)	θ_B (dak)	θ_E (dak)	θ_S (dak)	KYB (cm)	EDBB (cm)	KABB (cm)	U (cm/dak)	BYB	Yatak Kullanımı (%)
1.0×10^{-6}	40,0	88,33	64,16	1,884	3,120	3,769	0,078	1,339	62.40
1.5×10^{-6}	35,83	81,66	58,75	1,948	3,045	3,895	0,085	1,296	61.50
2.0×10^{-6}	31,66	74,16	52,90	2,017	3,007	4,037	0,095	1,250	60.00

ÇİZELGE 7. 19 no.lu kil örneği için kütle aktarım bölgesi
yaklaşımı sonuçları

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, giriş derişiminin artışı ile, kullanılmayan yatak boyu ve kütle aktarım bölgesi boyu artmakta; eşdeğer denge bölgesi boyu ve bağıl yatak boyu azalmaktadır.

Bu araştırma bulgularına göre, 10, 19, ve 3 no.lu kil örnekleri aktivite tutuculukları en yüksek olan killerdir. Yapılan IR analizleri bu killerin smektit grubu kil mineralleri olduğunu göstermiştir.

Smektit grubu kil minerallerinin ^{137}Cs için seçicilik göstermesi, fiziksel adsorbsiyonun yanısıra, kildeki tek ve çift değerlikli iyonların, Cs^+ iyonu ile değişim yapmalarından ileri gelmektedir. Buna ek olarak Cs^+ iyonu, grup I iyonları içinde en küçük hidratize yarıçapa (2,28 Å) ve hidrasyon sayısına ($\sim 9,9$) sahip olduğundan, iyonik hareketliliği büyüktür. Bu nedenle, iyon değiştirici materyal tarafından büyük bir kuvvetle (Coulomb kuvveti) tutulmaktadır.

^{137}Cs kaolinit tarafından tutulması ise kırılmış bağlar nedeniyle gerçekleştiğinden, kaolinit türü killer ^{137}Cs için iyi tutuculuk göstermemektedir.

Bu çalışmada, killer doğal formlarında kullanılmıştır. Killer uygun tuz çözeltileri ile mamele edilerek iyon değişim kapasiteleri artırılabilir.

Bu araştırma sonuçlarına göre, smektit türündeki Türkiye killlerinin ^{137}Cs dekontaminasyonu için uygun olduğu saptanmıştır.

Ö Z E T

Nükleer enerji ve radyoizotopların kullanımındaki hızlı artış, radyoaktif atıkların aktiviteden arıtılması için etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada, ^{137}Cs izotopunu içeren düşük aktiviteli radyoaktif atıkların, killer yardımıyla aktiviteden arıtılması incelenmiştir.

Aktivite tutucu materyal olarak kullanılan kil örnekleri, Türkiye'nin çeşitli yörelerindeki kil yataklarından sağlanmıştır.

Materyallerin yapıları, IR spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Materyaller öğütülüp elenerek uygun tanecik büyüklüğüne getirilmiş, suyla yıkanmış ve 110°C de etüvde kurutulmuş olarak, kolonlara yerleştirilmiştir.

Kolon giriş ve çıkış derişimleri, γ -spektrometresi kullanılarak radyometrik yöntemle saptanmıştır.

Her örnek için iyon dağılma katsayısı ve aktivite uzaklaştırma yüzdesi tayin edilmiştir. Buna ek olarak farklı giriş derişimleri için, deneysel salıverme eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler, "sabit değişim bölgesi analizi" yöntemi kullanılarak teorik olarak analiz edilmiştir. Ayrıca, eğrilerin üçüncü dereceden polinom eşitliği ile uygunlukları araştırılmış ve iyi bir uyum gözlenmiştir.

Giriş derişimi arttırıldığında, salıverme ve doygunluk hacımları azalmış ve eğrilerin eğimi artmıştır.

Salıverme eğrileri, iyon değişimi kavramına göre incelendiğinde, giriş derişimi artışı ile çalışma ve toplam kapasitelerinin arttığı, verimin ise azaldığı gözlenmiştir.

Kütle aktarım bölgesi kavramı ile elde edilen sonuçlara göre, giriş derişimi arttırıldığında, kullanılmayan yatak boynunun ve kütle aktarım bölgesi boynunun arttığı, buna karşılık eşdeğer denge bölgesi boyu, bağıl yatak boyu ve yatak kullanım yüzdesinin azaldığı grlmştir.

Bu araştırma sonuçlarına göre "Smektit" türündeki Türkiye killeri rağyosezyum içeren rağyoaktif atıkların arıtılması için elverişlidir.

S U M M A R Y

The rapid increase in the use of nuclear energy and radioisotopes has necessitated the development of effective and economic methods for the decontamination of radioactive wastes.

In this work, the decontamination of low-level radioactive wastes containing ^{137}Cs radioisotope was investigated by using clay minerals.

The clay samples used as activity sorber materials have been obtained from the clay deposits in the various regions of Turkey.

The structures of the materials were determined by using an IR-spektrometer.

The materials, grained in proper size, washed with water and dried in an autoclave at 110°C , were packed in the columns.

The columns input and output concentrations were determined with radiometric methods by using a γ -spectrometer.

For each sample the ion distribution coefficient and the percentage of removed activity were determined. In addition, the experimental breakthrough curves were obtained for different input concentrations. These curves were analysed theoretically by using the method of "constant exchange region analysis".

Furthermore, the agreement of the curves with a third degree polynomial equation was investigated and a

good agreement has been observed.

When the input concentration was increased the breakthrough and exhaustion volumes have decreased and the slopes of the curves have increased.

When the breakthrough curves were analysed by using ion exchange concept, it has been observed that the operating and total capacities have increased whereas efficiency has decreased as the input concentration was increased.

According to the results obtained by the mass transfer zone concept, it has been observed that as the input concentration was increased, the height of unused packing and mass transfer zone length have increased; while the length of the equivalent equilibrium zone, the relative height of packing and the efficiency of the column have decreased.

According to the results of this investigation, "smectite" type Turkey clays are found to be suitable for the decontamination of radioactive wastes containing radioactive caesium.

E K L E REk 1. Salıverme Eğrisinin 3. Dereceden Polinomla İfadesi

Salıverme eğrilerinin 3. dereceden polinom ifadesine uyabileceği varsayılırsa kuramsal eğriler için;

$$Y = a + bV + cV^2 + dV^3$$

eşitliği yazılabilir. Burada; a, b, c ve d sabitler, V ise çıkış çözeltili hacmini göstermektedir.

$$V = V_B \text{ olduğunda } Y = Y_B,$$

$$V = V_E \text{ olduğunda } Y = Y_E \text{ ve } \left(\frac{\partial Y}{\partial V} \right)_{V_E} = 0,$$

ve

$$V = V_i \text{ olduğunda (dönüm noktası), } \left(-\frac{\partial^2 Y}{\partial V^2} \right)_{V_i} = 0$$

sınır koşulları polinomda yerleştirilirse;

$$Y_B = a + bV_B + cV_B^2 + dV_B^3$$

$$Y_E = a + bV_E + cV_E^2 + dV_E^3$$

$$b + 2cV_E + 3dV_E^2 = 0$$

$$2c + 6dV_i = 0$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlilerden;

$$a = Y_B - bV_B - cV_B^2 - dV_B^3$$

$$b = 3dV_E (2V_i - V_E)$$

$$c = -3dV_i$$

$$d = \frac{Y_B - Y_E}{[3V_E(2V_i - V_E)(V_B - V_E) - 3V_i(V_B^2 - V_E^2) + V_B^3 - V_E^3]}$$

Bu sabitler genel polinom ifadesine yerleştirilirse, salıverme eğrilerine uyduğu varsayılan kuramsal salıverme eğrisi elde edilir.

Ek 2. K ü t l e A k t a r ı m B ö l g e s i Y a k l a ş ı m ı
(Michales, 1952) (Lukchis, 1973)

İyon değiştirici materyaller için değiştirilen bi-
leğenin yatak bölgesi içindeki derişiminin % 95 ten % 5'e in-
diği bölge kütle aktarım bölgesi olarak tanımlanır.

Bu yaklaşımda kütle aktarım bölgesinin sabit bir U
hızı ile yatakta hareket ettiği kabul edilir. Eşdeğer denge
bölgesi boyu (EDBB),

$$EDBB = U \cdot \theta_B$$

ifadesi ile verilir. Kütle aktarım bölgesi boyu (KABB),

$$KABB = U(\theta_E - \theta_B)$$

şeklindedir. Toplam yatak boyu, L_0 ,

$$L_0 = U \cdot \theta_s$$

şeklindedir. θ_s , stokiyometrik dengeye ulaşma süresidir. Kul-
lanılmayan yatak boyu,

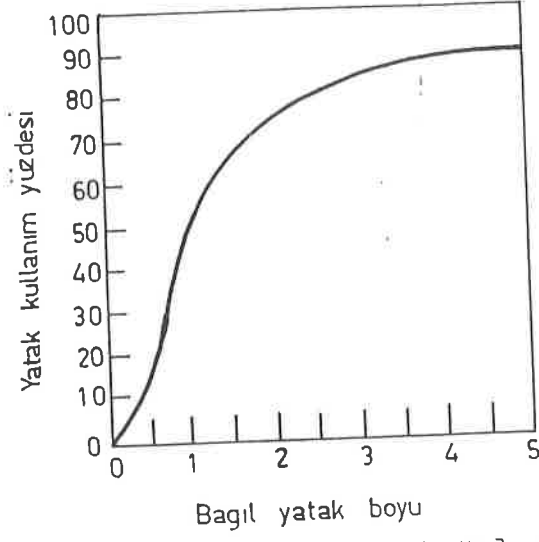
$$KYB = L_0 - EDBB = U(\theta_s - \theta_B)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bağıl yatak boyu ise

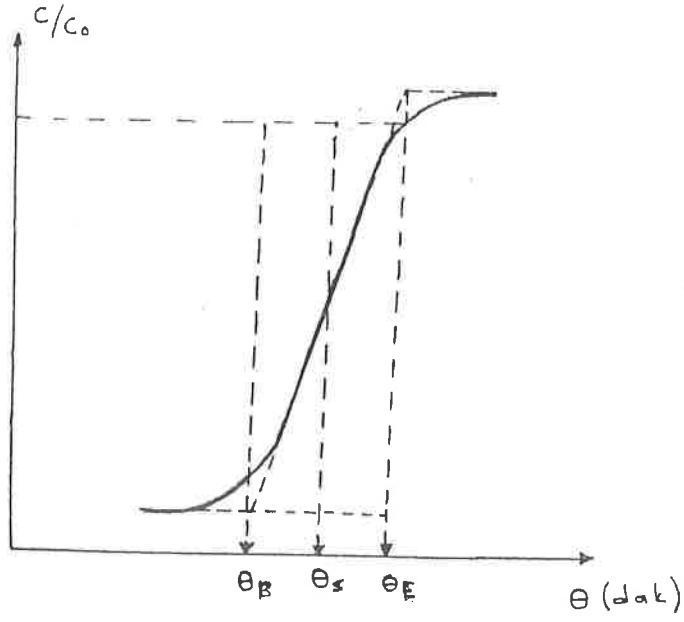
$$BYB = \frac{L_0}{KABB}$$

şeklindedir.

Genellikle bağıl yatak boyunun 1,5 - 3 değerleri
ekonomiktir.

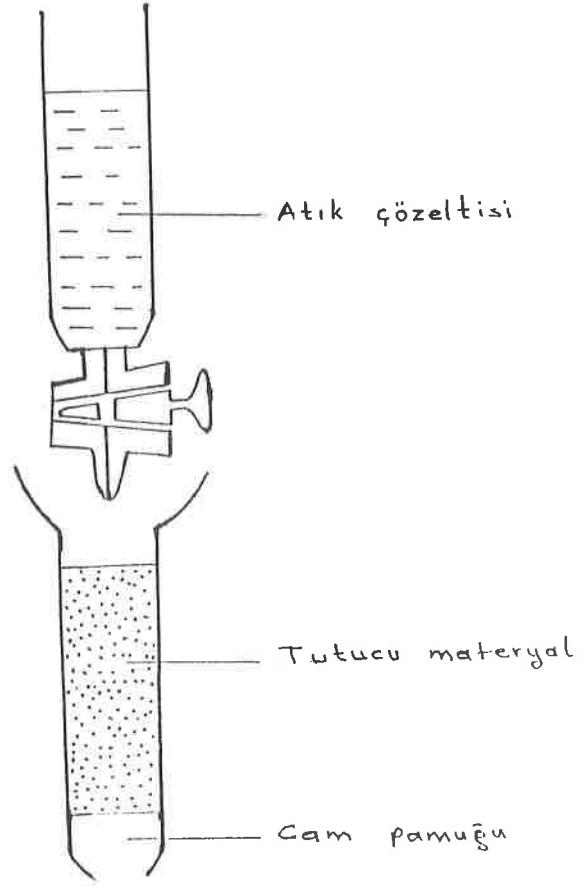


Yatak kullanım yüzdesinin bağıl yatak boyuna
bağıllığı



Stokiyometrik dengeye ulaşma süresinin bulunması

Ek A. İyon Değiştirici Kolon Sistemi.



K A Y N A K L A R

1. AMES, I.L., Jr, 1960 The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, Am. Miner. , 45 (5 ve 6) 689-700
 1961 The Cation Sieve Properties of The Open Zeolites Chabazite, Mordenite, Erionite and Clinoptilolite, Am. Miner., 46 (9 ve 10) 1120-1131.
2. AYRES, J.A., 1951 Treatment of Radioactive Waste by Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. 43 (7) 1526-1531.
3. BACON, R.C., 1936. A Study of The Laws Governing The Cation-Exchanging Properties of A Precipitated Aluminum Silicate, J.Phys.Chem., 40. 747-761.
4. BEAUDET, C., CREMER, J., MAERE, De. C., 1969. Les échangeurs d'ions ABEDEM et leur intérêt au point de Vue duretraitement des combustibles, Atompraxis, 15 (3) 165.
5. BRINDLEY , G.W., V, 1980 Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, BRINDLEY, G.W. ve BROWMN, G. (ed), Mineralogical Society, London.S. 125-195.
6. BURNS, R.H., 1960. Radioactive Wates; Their Treatment and Disposal, COLLINS, J. (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York S. 113-139.
7. DANIELS, F. ve ALBERTY, R.A., 1955. Physical Chemistry, John Wiley and Sons, New York (1971 s.).
8. FOX, C.H., 1965. Radioactive Wates, Atomic Energy Commision, U.S.A., (44 S.).
9. GINELL, W.S., MARTIN, J, J., HATCH, L.P., 1954. Ultimate Disposal of Radioactive Wates, Nucleonics 12 (12)14-18.

10. GRIM, R.E., 1942. Modern Concepts of Clay Minerals, J. Geol. 50 (3) 225-275.

..... 1953. Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Co., New York. (384 S.).

11. HENDRICKS, S.B., 1942. Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays, J. Geol., 50 (3) 276-290.

12. IAEA, 1965. The Management of Radioactive Wastes Produced by Radioisotope Users, Safety Series No. 12, IAEA, Vienna (585).

..... 1967. Operation and Control of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes, Technical Report Series, No. 78 IAEA, Vienna (147s.).

..... 1972. Use of Local Minerals in The Treatment of Radioactive Wastes, Technical Report Series, No. 136, IAEA, Vienna (113s.).

13. JACOBS, D.G., 1962. Cesium Exchange Properties of Vermiculite, Nucl. Sci. Eng., 12 (2) 285-292.

14. KOURIM, VOJTECH, O., 1974. Methods of Fission Product Separation from liquid Radioactive Wastes. Atomic Energy Review 12 (2) 215-273.

15. KRESSMAN, T.R.E., 1950. Ion Exchange Resin Membranes and Resin-Impregnated Filter Paper, Nature, London, 165 (4197) 566.

16. KUNIN, R., 1958. Ion Exchange Resin, 2nd. Ed., John Wiley and Sons; Inc., New York (466 s.).

17. KUNIN, R., MCGARVEY, F. X. 1955. Ion Exchange, Ind. Eng. Chem., 47 565-575.

18. LACY, W. J., 1954. Decontamination of Radioactively Contaminated. Water by Slurrying With Clay, Ind. Eng. Chem. 46 (5) 1061-1065.
19. LUCKHIS, G.M., 1973. Part I: Desing by Mass Transfer-Zonè Concept, Chem. Eng. 80 (June 11) 111-116.
20. MICHAELS, A.S., 1952 Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange, Industrial and Engineering Chemistry, 44 (8) 1922-1930.
21. OLPHEN, H. van ve FRIPAT, J.J., 1979 . Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic minerals, Pergamon Pres. (346 s.).
22. PAULING, L., 1927. The Sizes of Ions and Structure of Ionic Crystals, J.Am.Chem. Soc. 49 (3) 765-790.
23. ROBINSON, B.P., 1962. Ion-Exchange Minerals and Disposal of Radioactive Wates- A Survey of Literature, U.S. Geol. Survey, Water-Supply Paper 1516, Washington, (131 s.)
24. RODGER, W.A., FINEMAN, P., 1951. A Complete Waste Disposal System for Radiochemical Laboratory, Nuclonics 9 (6) 50-61
25. SMITH, J Van R. ROBB, W. ve JACOBS, J.J., 1959. Cation Exchange on Amonium Molybdophosphate-I, J.Inorg.Mucl. Chem. 12 104-112.
26. ŞENEL, S. ve ŞENVAR, C., 1981 Decontamination of Radioactive Wates by Ion Exchange, Chim. Acta Turc., 9 (1) 149-161

27. TAMURA, T., 1964. Selective Sorption Reactions of Cesium with Soil Minerals, Nuclear Safety 5 262-268.

28. TAMURA, T. ve JACOBS, D.G., 1960. Structural Implications on Cesium Sorption, Health Physics 2 391-398.

29. Van der MARTEL, H.W. ve BEUTELSPACHER, H., 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam, (396s.).

30. WAHLBERG, J.S. ve FISHMAN, N.J., 1962. Adsorption of Cesium on Clay Minerals, Geol. Survey Bulletin 1140-A, U.S. Government Printing Office, Washington (30 s.).

T E Ő E K K Ü R

Yüksek lisans öğrenimim süresince, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç.Dn.Gülten ÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın deneysel kısmının yapılabilmesi için gerekli her olanağı sağlayan ve çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi yetkililerine içten teşekkürü borç bilirim.

İstanbulda bulunduğum süre içinde, çalışmalarımı yakından izlayarak değerli bilgileriyle çalışmalarına büyük katkıda bulunan Prof. Dr. Envare ÜNSEREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ö Z G E Ç M İ Ş

1961 yılında Diyarbakır ilinin Çınar ilçesi, Bağacık köyünde doğdum, İlkokulu Bağacık' ilkokulunda, orta okulu Çınar ortaokulunda okudum. Lise öğrenimimi, 1975-1976 döneminde Diyarbakır Ziya Gökalp lisesinde, 1976-1978 döneminde İstanbul Kartal lisesinde sürdürdüm. 1982 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesini bitirdim.

1982-1983 öğretim yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim dalının açtığı yüksek lisans sınavını kazandım. Aynı yıl Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'nun Yüksek Lisans Yurt İçi Burs sınavında başarı göstererek bursyer olmaya hak kazandım. Halen aynı enstitüde öğrenime devam ediyorum.