

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER

İLE

TORYUM ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Cansu ENDES

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 03.08.2017

Bornova-İZMİR

2017

Sayın Cansu ENDES tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak sunulan “Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile Toryum Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 03.08.2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Raportör Üye : Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

Üye : Doç. Dr. Cem GÖK

İmza



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile Toryum Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

03 / 08 / 2017

İmzası



Adı-Soyadı

Cansu ENDES

ÖZET**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER İLE TORYUM
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

ENDES, Cansu

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

Ağustos 2017, 73 sayfa

Günümüzde giderek artan enerji krizi ile birlikte nükleer güç önem kazanmaktadır. Bu nedenle uranyum ve toryum nükleer yakıt olarak dikkat çekmektedir. Yerkabuğunda toryumun uranyumdan daha fazla bulunması nedeniyle toryum yakıt çevrimine dayalı reaktör türleri gelişme aşamasındadır. Yüksek yanma oranı, radyasyon ve kimyasal kararlılığı, uranyuma göre daha yüksek termal iletkenliği, düşük fabrikasyon giderleri, minör aktinitlerin ve plütonyumun daha az üretimi toryumu nükleer yakıt olarak avantajlı bir duruma getirmektedir. Ayrıca, dünya toryum rezervinin önemli bir kısmı (380 000 ton ThO₂) ülkemizde Eskişehir Sivrihisar'da bulunmaktadır. Bu nedenle toryum ile yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Toryum yakıt çevrimi kullanıldığında oluşan radyoaktif atıklardan toryumun ayrılması toksisitesi ve uzun yarı ömrü nedeniyle önemlidir. Dolayısıyla, toryumun radyoaktif sıvı atıklardan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi, çöktürme ve adsorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyonun önemi ise, büyük hacimli çözeltilerden iz miktardaki elementlerin ayrılabilmesidir. Adsorpsiyon uygulamalarında birçok adsorban türü (biyosorbentler, sentetik sorbentler, aktif karbon, kompozit materyaller, elyaf türleri, kil, zeolit vb.) kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler, ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından keşfedildikten sonra birçok kullanım alanı bulmuştur. Adsorpsiyon da bunlardan bir tanesidir.

Karbon nanotüpler; poröz yapıları, geniş yüzey alanları, düşük yoğunluk, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu için çok büyük bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle, nükleer atık gideriminde karbon nanotüplerin kullanılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, nükleer atık yönetiminde çok duvarlı karbon nanotüplerin efektif bir adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi ve ayrıca toryumu atık çözeltilerden geri kazanmak üzere çok duvarlı karbon nanotüpler ile adsorpsiyonunun incelenerek optimum koşulların belirlenmesidir. Çalışmada adsorban olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin HNO₃ ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve toryum adsorpsiyonuna etki eden parametreler (pH, başlangıç toryum konsantrasyonu, sıcaklık ve çalkalama süresi) incelenmiştir. Çalışmada, geleneksel olarak kullanılan her bir değişkenin ayrı ayrı incelenmesi yerine “deneysel tasarım” metodu kullanılmıştır ve toryum adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 4, başlangıç toryum konsantrasyonu 100 mg.L⁻¹, sıcaklık 25°C ve çalkalama süresi 15 dakika olarak saptanmıştır. Bu koşullarda gerçekleştirilen 10 ayrı deneme sonucunda optimum alım kapasitesi 65,75 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) incelenmiş, en yüksek R² değeri (R²=0,95) Freundlich izoterminde elde edilmiştir. Termodinamik özellikler (standart entalpi değişimi, standart entropi değişimi, Gibbs standart serbest enerji değişimi) incelendiğinde prosesin endotermik karakterli ve istemli gerçekleştiği bulunmuştur. Psuedo ikinci dereceden hız denkleminin toryumun çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonuna uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Toryum, Karbon Nanotüp, Yüzey Yanıt Yöntemi

ABSTRACT**INVESTIGATION OF THORIUM ADSORPTION WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES**

ENDES, Cansu

Msc Thesis, Institute of Nuclear Sciences

Supervisor : Ass. Prof. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

August 2017, 73 pages

In this day and time, nuclear power is becoming increasingly important with the growing energy crisis. Therefore, uranium and thorium draw attention as nuclear fuel. Reactor types that based on the thorium fuel cycle are under development due to the presence of thorium in the earth's crust more than uranium. High combustion rate, radiation and chemical stability, higher thermal conductivity than uranium, less production of minor actinides and plutonium and low fabrication costs properties of thorium makes up it as nuclear fuel in an advantageous situation. In addition, a significant proportion of world reserves of thorium (380000 tonnes ThO_2) is located in Eskisehir in Turkey. Hence, researches done with thorium gain importance.

Thorium removal from radioactive wastes, that occur when thorium fuel cycle is used, is important because of toxicity and long half-life of it. Therefore, various methods are applied for removal of thorium from liquid wastes, such as liquid-liquid extraction, ion exchange, precipitation and adsorption. Among of these, the importance of adsorption is the separation of the elements in trace amounts from a large volume of solution. Many types of adsorbents (biosorbents, synthetic sorbents, activated carbon, composite materials, fiber types, clay, zeolite etc.) are used in adsorption applications. Carbon nanotubes have found many usage areas after the discovery in 1991 by Iijima.

Carbon nanotubes have great potential for the adsorption of metal ions from aqueous solutions because of their porous structure, large surface area, low density, high mechanical, thermal and chemical stability. For these reasons, researches done related to the usage of carbon nanotubes as an adsorbent material become important.

The scope of this study is to examine the utility of multi-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in nuclear waste management and to determine optimum conditions by examining the adsorption of multi-walled carbon nanotubes to recover from thorium waste solutions. In this study, carbon nanotubes used as adsorbent, which modified with HNO_3 , and parameters affecting the adsorption of thorium (pH, initial thorium concentration, temperature and contact time) were examined. Furthermore, instead of individually observing each variable, “experimental design” technique was used and optimum conditions for thorium adsorption were determined as pH 4, initial thorium concentration 100 mg.L^{-1} , temperature 25°C , shaking time 15 minute. Optimum uptake capacity was calculated to be 65.75 mg.g^{-1} in 10 different tests performed under these conditions. Adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) were investigated and the highest R^2 value ($R^2 = 0.95$) was obtained at the Freundlich isotherm. When the thermodynamic properties (standard enthalpy change, standard entropy change, Gibbs standard free energy change) were examined, it was found that the process was endothermic and voluntary. It has been determined that the pseudo second-order velocity equation is suitable for adsorption of thionium on multi-walled carbon nanotubes.

Keywords: Adsorption; Thorium; Carbon Nanotubes; Response Surface Methodology

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince kıymetli bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen, bana her zaman her konuda destek olan, çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI'ye büyük bir minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmam boyunca bilgi, öneri ve tecrübelerinden sıkça yararlandığım, üzerimde çok emeği olan çok değerli hocam Sayın Mahmoud Ali Asker ASLANI'ye en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman saygı ve sevgi ile hatırlayacağım, yüksek lisans eğitimim süresince kendilerinden çok şey öğrendiğim saygı değer hocalarım E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Meral ERAL, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL ve E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Fatma YURT ONARAN'a teşekkür ederim.

Çalışmam süresince, yardım ve desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Şenol SERT ve Dok. Öğr. Gülçi ÖZEVCI'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başlamak için beni cesaretlendiren ve bugünlere gelmemi sağlayan, babama; tüm eğitim hayatım boyunca benimle bir çalışan, her zaman yanımda olan anneme; bana her kararında her zaman destek olan ablama; yoğun eğitim hayatım süresince benimle bir okuyan, yorulan, her zaman bana destek olan ve olacağını bildiğim nişanlıma ve beni kendi kızı gibi büyüten, her zaman yanımda olan ve artık yanımda olamasa da benimle olduğunu ve her zaman benimle olacağını bildiğim Halam Oya ENDES'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Nükleer Enerji ve Önemi	4
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi	8
2.3 Toryum	11
2.3.1 Toryum izotopları	12
2.3.2 Metalik toryum	13
2.3.2.1 Kullanımı	13
2.3.2.2 Fazları	13
2.3.2.3 Yoğunluk ve ısıl genleşme.	13
2.3.2.4 Kimyasal reaktivite	13

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4 Toryum Kaynakları	14
2.4.1 Toryumlu mineraller	14
2.4.2 Dünya toryum rezervleri	15
2.5 Toryumla Çalışan Reaktörler	16
2.6 Nükleer Atık İdaresi	18
2.7 Adsorpsiyon	19
2.7.1 Adsorpsiyonun tarihçesi	19
2.7.2 Adsorpsiyon tanımı ve türleri	21
2.7.3 Adsorpsiyona etki eden parametreler	22
2.7.4 Adsorpsiyon izotermi	24
2.7.4.1 Adsorpsiyon izoterm çeşitleri	25
2.8 Karbon Nanotüpler	31
2.8.1 Karbon nanotüplerin üretimi	32
2.8.2 Karbon nanotüplerin saflaştırılması ve modifikasyonu	34
2.8.3 Karbon nanotüplerin özellikleri ve uygulama alanları	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1 Materyal ve Kullanılan Cihazlar.....	37
3.2 Deneysel Yöntem.....	37
3.2.1 Karbon nanotüplerin modifikasyonu	37
3.2.2 Toryum tayini	39
3.2.3 Karbon nanotüplerin karakterizasyonu.....	40
3.2.4 Deneysel tasarım yöntemi.....	42
3.2.4.1 Tam faktöriyel deney tasarımı	43
3.2.4.2 Merkezi kompozit tasarım	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1 Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Hazırlanması.....	46
4.2 Toryum Ön Alım Denemeleri.....	46
4.3 Toryum Adsorpsiyonuna Etki Eden Bağımsız Değişkenlerin İncelenmesi	47
4.4 Deneysel Tasarım Sonuçları	48
4.4.1 pH etkisi.....	50
4.4.2 Başlangıç toryum konsantrasyonu etkisi	51
4.4.3 Sıcaklık etkisi.....	52

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5 İkili Etkileşimler	52
4.5.1 pH ve sıcaklık etkisi.....	52
4.5.2 Başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH etkisi.....	53
4.5.3 Başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	53
4.5.4 Toryum alımında standart sapma.....	54
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği	55
4.7 Adsorpsiyon İzotermi	56
4.8 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi	60
4.9 Matriks İyonların Toryum Adsorpsiyonuna Etkisi	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR DİZİNİ	66
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Dünya 2011 yılı birincil enerji kullanımı	4
Şekil 2.2 Dünya enerji tüketimi, 1990-2040 (katrilyon Btu).....	5
Şekil 2.3 Filyon tepkimesi ve zincirleme tepkime şematik görünüm	8
Şekil 2.4 Açık yakıt çevrimi	9
Şekil 2.5 Kapalı yakıt çevrimi	10
Şekil 2.6 Toryumun monazit- kristal hali ve toriyanit.....	11
Şekil 2.7 Adsorpsiyon izotermi	25
Şekil 2.8 Tip I adsorpsiyon izotermi.....	25
Şekil 2.9 Tip II adsorpsiyon izotermi	26
Şekil 2.10 Tip III adsorpsiyon izotermi	26
Şekil 2.11 Tip IV adsorpsiyon izotermi.....	27
Şekil 2.12 Tip V adsorpsiyon izotermi	27
Şekil 2.13 Tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT).....	32
Şekil 2.14 Kimyasal buhar çökeltim yöntemi.....	33
Şekil 2.15 Ark boşalım yöntemi	33
Şekil 2.16 Lazer aşındırma yöntemi	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.17 Modifikasyon işlemi şematik görünümü	35
Şekil 3.1 Modifikasyon işlemi akış şeması	38
Şekil 3.2 ICP-OES sistemi şematik görünüm	40
Şekil 3.3 Ham ve modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin FTIR spektroskopisi	41
Şekil 3.4 L ^k Tam faktöriyel deney tasarımı örnekleri	44
Şekil 3.5 Merkezi kompozit deneysel tasarım örnekleri	45
Şekil 4.1 ÇDKNT ile toryum adsorpsiyonunda sürenin etkisi sonucu alım kapasiteleri	47
Şekil 4.2 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi	50
Şekil 4.3 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda [Th] konsantrasyonu etkisi	51
Şekil 4.4 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	52
Şekil 4.5 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda pH ve sıcaklığın etkisi	53
Şekil 4.6 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH'nin etkisi	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.7 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda başlangıç toryum konsantasyonu ve sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 4.8 Toryumun ÇDKNT'lere adsorpsiyonu için psuedo ikinci dereceden kinetik grafiği.....	55
Şekil 4.9 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir izotermi	56
Şekil 4.10 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.....	57
Şekil 4.11 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda D-R izotermi	59
Şekil 4.12 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ değerleri.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Dünya çapında çeşitli enerji kaynakları kullanımı sonucu meydana gelen atmosferik kirlilik ve katı atıklar (milyon ton).....	5
Çizelge 2.2 Ülkelerin nükleer reaktör sayıları ve elektrik üretim miktarı	6
Çizelge 2.3Toryum izotopları ve özellikleri	12
Çizelge 2.4Toryum metalinin fazları	13
Çizelge 2.5 Toryumlu mineraller	15
Çizelge 2.6 Dünya toryum rezervi	15
Çizelge 2.7 Farklı deneysel ve güç reaktörlerinde toryum kullanımı	17
Çizelge 2.8 Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) tarafından önerilen sınıflandırma	19
Çizelge 2.9 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyon	22
Çizelge 2.10 Farklı türde modifiye edilmiş karbon nanotüpler ile farklı iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları.....	36
Çizelge 3.1 Ham ve modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin BET yüzey alanı ve porözite analizi	41
Çizelge 4.1 ÇDKNT'ler ile toryum adsorpsiyonunda sürenin etkisi	46
Çizelge 4.2 Bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları	48

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.3 Üç bağımsız değişken ile CCD modeline göre belirlenen deney tasarımı	48
Çizelge 4.4 Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi	49
Çizelge 4.5 Toryumun ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri	60
Çizelge 4.6 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda termodinamik veriler	61
Çizelge 4.7 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda farklı iyonların etkisi.....	62

1. GİRİŞ

Günümüzde, enerji talebinin fosil enerji kaynakları ile elde edilmesi sonucu sera gazlarının salımıyla çevre sorunları büyük derecede artmış bulunmaktadır. Gelişmiş bir enerji politikasına sahip olmak politik ve ekonomik açıdan önemli olduğu kadar sürdürülebilir enerji politikasına sahip olmak da gerek çevre gerekse insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Birincil enerji kaynakları ve nükleer teknoloji, enerji üretim kapasitesi ve çevresel etkiler açısından karşılaştırıldığında, nükleer teknoloji yüksek miktarda üretim kapasitesine sahip olması ve aynı zamanda CO₂ emisyonunu azaltması, SO₂, NO_x gazlarının salınımını önlemesi sebebiyle temiz ve güvenilir enerji kaynağı olarak nitelendirilmektedir. Bu sebeple, gelişen ve gelişmekte olan ülkeler açısından nükleer teknolojiye sahip olmak stratejik bir önem taşımaktadır (Kaya, 2012).

Nükleer çağın başlangıcından bu yana, toryum alternatif nükleer yakıt kaynağı olarak kabul edilmektedir. Toryum, dünyanın yer kabuğunda uranyumdan daha fazla bulunması ve uranyum ile karşılaştırıldığında bazı üstün kimyasal ve nükleer özelliklere sahip olması ile avantajlı duruma gelmektedir. Bu nedenle, toryum yakıt çevrimine dayalı nükleer reaktörler geliştirilme aşamasında olup, toryum ile yapılan çalışmalar hem bu sebepler hem de gelecekte uranyum kaynaklarının yetersiz kalması endişesi ile birlikte önem kazanmıştır. Fakat, günümüzde nükleer yakıt olarak toryuma talebin az olması ve aynı zamanda bol miktarda uranyum kaynağı bulunması nedeniyle uranyum madeni fiyatları düşüktür. Bu nedenle, madenlerden toryum çıkarımı ise ekonomik olmayan bir proses olarak değerlendirilmiş olup, nadir toprak elementlerinin yan ürünü olarak çıkarılmaktadır. Gelecekte, uranyum kaynaklarının azalması ile toryuma olan talebin artmasıyla ekonomik hale geleceği düşünülmektedir.

Nükleer teknolojinin, birçok ülke tarafından enerji üretimi, tıp, endüstri ve araştırma alanlarında kullanılması sonucu radyoaktif atıklar meydana gelmektedir. Bu nedenle, gelişmiş enerji politikasına sahip olan bir ülke aynı zamanda gelişmiş bir atık politikasına da sahip olmalıdır. Nükleer atık idaresinde temel amaç, radyoaktif atığı biyosfere karışarak canlı yaşamına ulaşmasını önleyecek biçimde izole etmektir.

Radyoaktif atıklar, yüz binlerce yıl boyunca, tehlikeli düzeydeki radyoaktiviteyi korumaktadır. Derin jeolojik depolama radyoaktif atığın en güvenli şekilde izole edilmesini sağlar. Bu amaçla, çoklu bariyer sistemi, uzun vadeli jeolojik depolamada nükleer atıkların izolasyonu için önemli bir yere sahiptir (Colón et.al., 2011).

Gelişmekte olan teknoloji ile birlikte, radyoaktif atığın biyosfere göç potansiyelini önlemek amacıyla, çoklu bariyer konseptleri ve bunların doğal bariyerler ile potansiyel etkileşimleri, nükleer atığın biyosferden binlerce yıl izolasyonu ve mühendislik bariyerleri üzerine yapılan araştırmalar önem kazanmıştır (Ewing et.al., 2016). Bu amaçla, hem çoklu bariyer sistemlerindeki mühendislik bariyerlerinde hem de toryum yakıt çevrimi süresince oluşan toryum içeren atık çözeltilerden toryumu uzaklaştırmak amacıyla bu çalışmada nanotüpler üzerine toryum adsorpsiyonu incelenmiştir.

Uzun ömürlü radyonüklidlerin nükleer atıklardan uzaklaştırılması, nükleer atık yönetiminde önemli bir konudur. Toryum, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bir radyonüklittir. Nükleer yakıt üretiminde toryumun fisil madde kaynağı olarak kullanılması ve ayrıca nükleer yakıtın yeniden işlenmesi bu elementin çevrede konstantre olmasına sebep olabilir. Çevredeki toryum metal iyonunun varlığı, toksisitesi ve insan üzerindeki sağlık etkileri nedeniyle önemli bir endişe kaynağıdır. Toryum nitrat canlı organizmalara girdiğinde çoğunlukla karaciğer, dalak ve kemik iliğine yerleşmekte ve hidroksit formunda çökmektedir. Biyosfere toryum salınımını kontrol etmek için, bazı atık işleme prosesleri gerçekleştirilmelidir. Sulu çözeltilerden toryumu uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, ekstraksiyon, elektro flotasyon, iyon değişimi, ters ozmoz ve adsorpsiyon gibi bir dizi teknik geliştirilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda, sulu çözeltiden radyonüklidlerin (toryum gibi) adsorbe edilmesi yoluyla ayrıştırma/ön konsantrasyon, nükleer-radyasyon kimyası ve çevresel-atık işleme kimyasında etkili ve kullanışlı bir tekniktir (Deb et.al., 2013). Büyük hacimli çözeltilerden eser miktardaki elementlerin ayrılmasında adsorpsiyon etkin bir proses olarak belirtilmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında aktif karbon, biyosorbentler ve sentetik sorbentler, çeşitli reçineler, kompozit materyaller, kil, zeolit olmak üzere birçok adsorban türü kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, nanoyapıdaki materyallerin, özellikle karbon nanotüplerin adsorpsiyon çalışmalarında uygulanmasına ilgi artmış bulunmaktadır. Kristal karbon materyali olan karbon nanotüpler, fulleren uçları ile grafen tabakalarının tüp haline getirilmiş bir şekli olarak düşünülebilir (Deb et.al., 2013).

Geniş yüzey alanı, düşük yoğunluk, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları, gözenekli ve içi boş yapıları nedeniyle, karbon nanotüpler sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorbe edilmesi için büyük bir potansiyel sergilemekte ve bu nedenle gerek nükleer atık giderimi amacıyla çoklu bariyer sistemlerindeki mühendislik bariyerlerinde dolgu malzemesi olarak kullanımı, gerekse radyoaktif maddelerin atık çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla umut verici bir malzeme olarak düşünülmektedir.

Karbon nanotüplerin farklı türde modifikasyon işlemleri sonucu metal iyonları ve radyonüklit adsorpsiyonunda kullanılması konusunda bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları Zn(II) (Tajik et.al., 2011), Co(II) (Tajik et.al., 2011), Hg(II) (El-Sheikh et.al., 2011), Pb(II) (Li et.al., 2011), Cd(II) (Li et.al., 2003), Th(IV) (Chen et.al., 2007; Deb et.al., 2013; Wang et.al., 2011) ve U'un (Deb et.al., 2012; Fafous and Dawoud, 2012) çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonu ile ilgilidir.

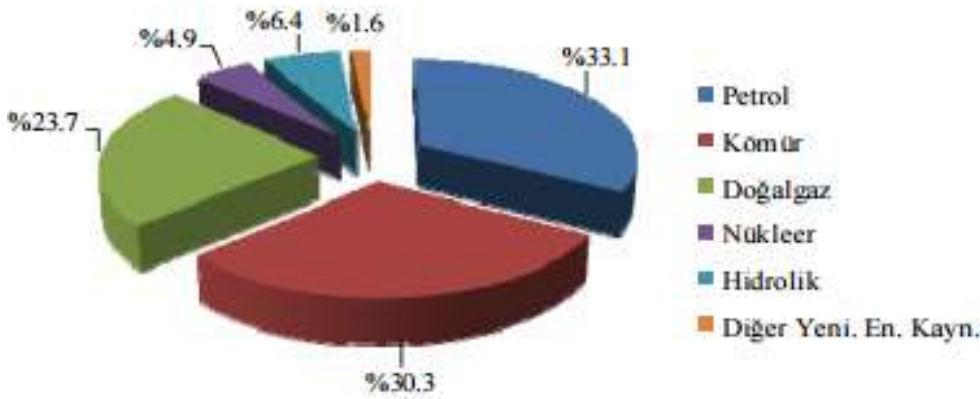
Bu çalışmada, nitrik asit ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine toryum adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

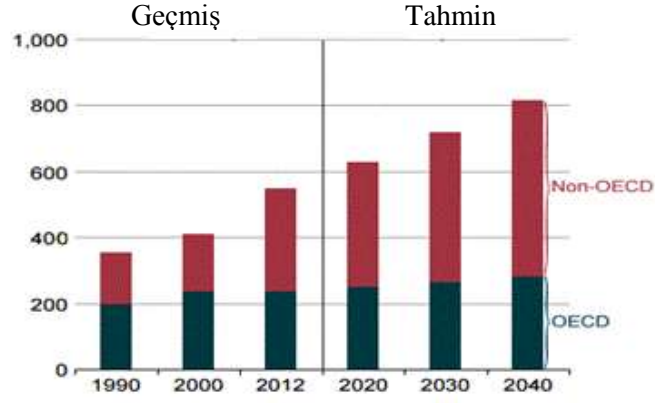
2.1 Nükleer Enerji ve Önemi

Enerji, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için ekonomik, sosyal ve politik açıdan stratejik bir öneme sahiptir. Ekonomik açıdan güçlü ve politik açıdan dünyada daha fazla söz sahibi olmak isteyen ülkelerin dışa bağımlılıklarını azaltmak için sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmeleri ve dolayısıyla enerji politikalarını geliştirmeleri gerekmektedir.

Günden güne artan enerji talebi ile birlikte mevcut enerji kaynaklarının giderek azalması ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerin gelecek nesillere yaşanabilir bir dünya bırakma amacı üzerinde oluşturduğu endişeler nedeniyle alternatif enerji kaynakları arayışı önem kazanmıştır (Kaya, 2012). Bu bağlamda, nükleer enerji temiz, güvenilir ve yüksek enerji potansiyeline sahip olması ile dikkat çekmektedir. Nükleer enerji, atmosferi kirleten ve sera gazı etkisine katkıda bulunan fosil yakıtların (kömür, petrol, doğal gaz) önemli bir bölümünün yerini alabilecek tek enerji kaynağıdır (Koç ve Şenel, 2013).



Şekil 2.1 Dünya 2011 yılı birincil enerji kullanımı (Koç ve Şenel, 2013)



Şekil 2.2 Dünya enerji tüketimi, 1990-2040 (katrilyon Btu) (U.S. Energy Information Administration, 2016)

Çevre sorunları özellikle sera gazı emisyonları ile ilgili olarak iklim değişiklikleri ve bunun insan yaşamına etkisi nedeniyle 90'lı yıllardan itibaren oldukça önem kazanmıştır (Majumdar, 2012). Birincil enerji kaynaklarının kullanımı sonucu atmosfere NO_x , SO_2 , CO_2 vb. gazları salınmasına karşın nükleer enerjinin kullanımı CO_2 emisyonunu önlemektedir (Kaya, 2012). Çizelge 2.1'de bazı fosil yakıtlar ile nükleer enerji kullanımı sonucu meydana gelen çevresel kirlilikler karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1 Dünya çapında çeşitli enerji kaynakları kullanımı sonucu meydana gelen atmosferik kirlilik ve katı atıklar (milyon ton) (Javidkia et.al., 2011)

Kaynak	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Katı Atık
Kömür	100	20'den fazla	3	9000	300'den fazla
Doğal Gaz	0,5'ten az	2	5	4000	Önemsiz
Petrol	40	10	200	9000	15
Nükleer Enerji	0	0	0	0	0.04

Nükleer enerji, temiz enerji alternatifi olmasının yanı sıra pek çok kullanım alanına sahiptir. Nükleer tıp, endüstri, araştırma, silah yapımında ve en önemli olarak elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde dünyada birçok ülke elektrik ihtiyacını nükleer santraller ile karşılamaktadır (World Nuclear Association, 2017). Çizelge 2.2 (World Nuclear Association, 2017)'de nükleer santrallere sahip ülkelerdeki reaktör sayısı ve elde ettikleri elektrik üretimi verilmiştir.

Çizelge 2.2 Ülkelerin nükleer reaktör sayıları ve elektrik üretim miktarı (World Nuclear Association, 2017)

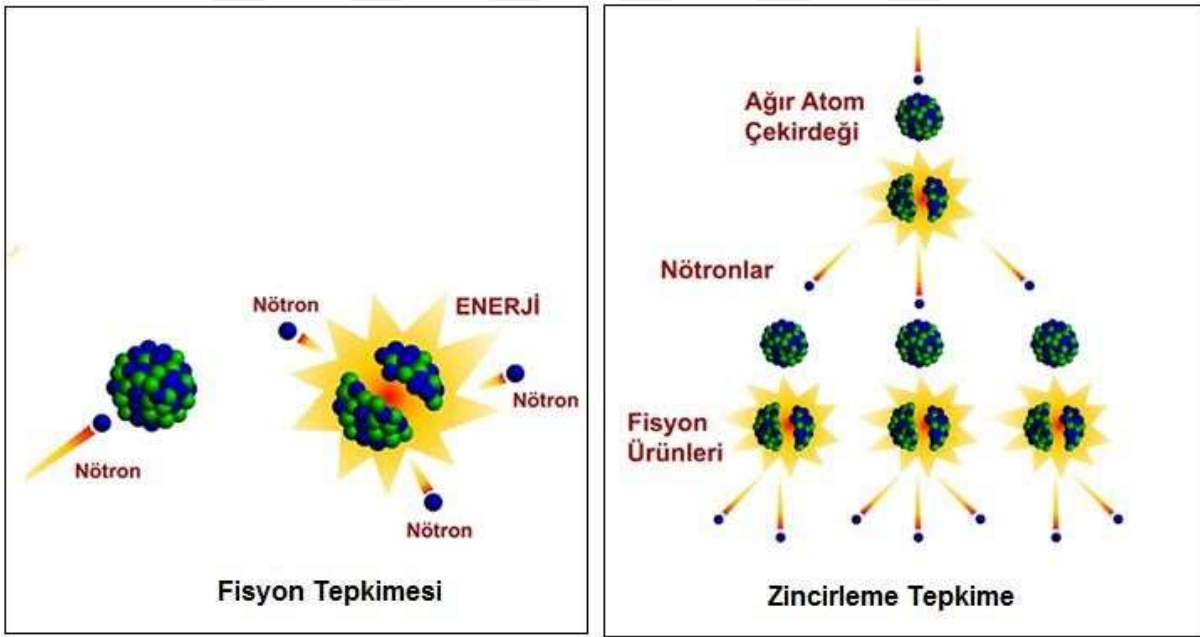
Ülke	Nükleer Elektrik Üretimi 2015		Çalışır Durumdaki Nükleer Reaktörler 1 Ocak 2017	
	Milyar kW	% e	No.	MWe net
Arjantin	6,5	4,8	3	1627
Ermenistan	2,6	34,5	1	376
Bangladeş	0	0	0	0
Beyaz Rusya	0	0	0	0
Belçika	24,8	37,5	7	5943
Brezilya	13,9	2,8	2	1901
Bulgaristan	14,7	31,3	2	1926
Kanada	95,6	16,6	19	13553
Şili	0	0	0	0
Çin	161,2	3	35	31617
Çek Cumhuriyeti	25,3	32,5	6	3904
Mısır	0	0	0	0
Finlandiya	22,3	33,7	4	2764
Fransa	419	76,3	58	63130
Almanya	86,8	14,1	8	10728
Macaristan	15,0	52,7	4	1889
Hindistan	34,6	3,5	22	6219
Endonezya	0	0	0	0
İran	3,2	1,3	1	915
İsrail	0	0	0	0

Çizelge 2.2 Ülkelerin nükleer reaktör sayıları ve elektrik üretim miktarı (devam) (World Nuclear Association, 2017)

Ülke	Nükleer Elektrik Üretimi		Çalışır Durumdaki Nükleer Reaktörler	
	2015		1 Ocak 2017	
	Milyar kW's	% e	No.	MWe net
İtalya	0	0	0	0
Japonya	4,3	0,5	43	40480
Kore DPR (Kuzey)	0	0	0	0
Kore RO (Güney)	157,2	31,7	25	23017
Litvanya	0	0	0	0
Malezya	0	0	0	0
Meksika	11,2	6,8	2	1600
Hollanda	3,9	3,7	1	485
Pakistan	4,3	4,4	4	1040
Romanya	10,7	17,3	2	1310
Rusya	182,8	18,6	35	26865
Suudi Arabistan	0	0	0	0
Slovakya	14,1	55,9	4	1816
Slovenya	5,4	38	1	696
Güney Afrika	11	4,7	2	1830
İspanya	54,8	20,3	7	7121
İsveç	54,5	34,3	9	8849
İsviçre	22,2	33,5	5	3333
Türkiye	0	0	0	0
Ukrayna	82,4	56,5	15	13107
Birleşik Arap Emirlikleri	0	0	0	0
Birleşik Krallık	63,9	18,9	15	8883
Amerika Birleşik Devletleri	798	19,5	99	99535
DÜNYA	2,441	c 11,5	447	391,386
	Milyar kWh	% e	No.	MWe
	NÜKLEER ELEKTRİK ÜRETİMİ		ÇALIŞIR DURUMDAKİ REAKTÖRLER	

2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi

Nükleer enerji ya da nükleer fisyon sırasında salınan enerji, dünya elektriğinin yaklaşık yüzde 11'ini üretmektedir. Nükleer fisyon, atomlar nötronlar ile temas ettiklerinde ısı ve radyasyon biçiminde bir enerji (yani sıra başka nötronlar) yayarak parçalanırlar. Açığa çıkan nötronlar, diğer atomları parçalayarak bir zincir reaksiyonu yaratırlar. Kendiliğinden devam eden bu proses bir nükleer santralin reaktör çekirdeğinde gerçekleşir (Melton et.al, 2015). Fisyon, bir çekirdek tepkimesidir. Kimyasal tepkimeler, çekirdek tepkimeleri ile tepkime sonucu oluşan enerji miktarı açısından karşılaştırıldığında çekirdek tepkimelerinde yaklaşık bir milyon kat daha fazla enerji açığa çıkmaktadır (TAEK, 2017).



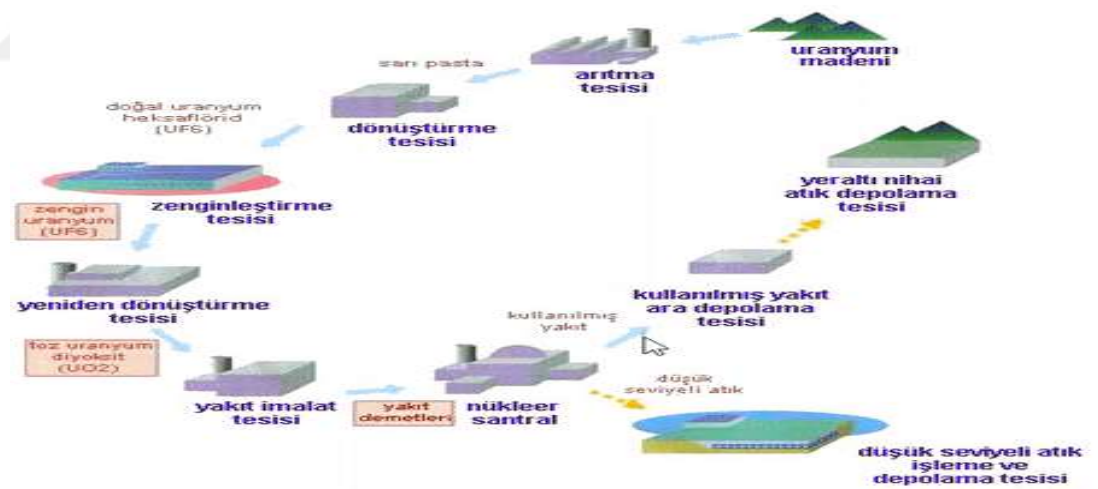
Şekil 2.3 Fisyon tepkimesi ve zincirleme tepkime şematik görünüm (Nükleer Akademi, 2017)

Nükleer yakıt çevrimi; cevherin madenden çıkartılmasından başlayan, yakıt haline getirilip reaktörlerde kullanımı ile devam eden ve son aşama olarak tekrar işleme ya da nihai depolanmasına kadar olan süreci kapsayan işlemlerin tümüne birden denmektedir. Nükleer yakıt çevrimi, açık ve kapalı yakıt çevrimi olarak ikiye ayrılmaktadır.

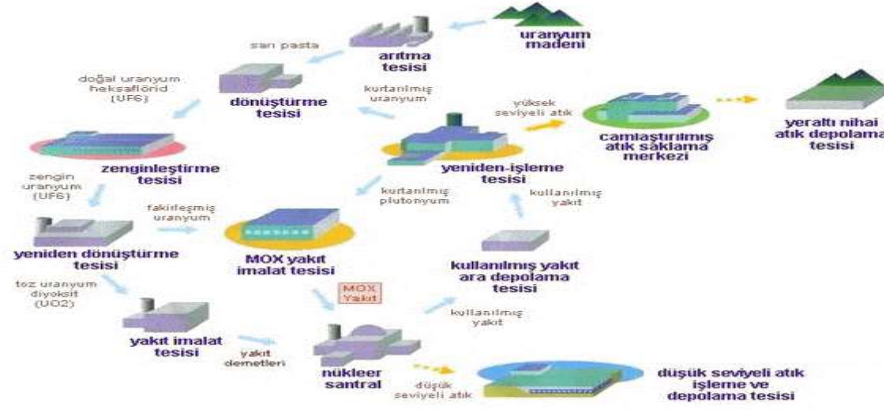
Açık yakıt çevrimi ve kapalı yakıt çevrimi arasındaki temel fark tekrar (yeniden) işleme prosesidir. Açık yakıt çevriminde; kullanılmış yakıt tekrar işleme aşaması gerçekleştirilmeden geçici ve nihai depolama tesislerinde saklanmaktadır (Nükleer Enerji Dünyası, 2017)..

Günümüzde, uranyum madeni fiyatları düşük olduğundan, tekrar işleme prosesi gibi yüksek maliyetler gerektiren tesislere ihtiyaç duyulmamaktadır. Buna rağmen, kullanılmış yakıtta bulunan yanmamış uranyum ve oluşan plütonyum gibi değerli malzemeleri geri kazanmak amacıyla birçok ülke tarafından tercih edilmektedir.

Kapalı yakıt çevriminde ise; kullanılmış yakıt içerisinde bulunan yanmamış uranyum ve tepkime sonucu oluşan plütonyum tekrar yakıt olarak kullanılmak amacıyla yeniden işlenmektedir. Gelecekte, maden kaynaklarının azalmasına bağlı olarak uranyum cevheri fiyatlarının artacağı düşünüldüğünde ekonomik bir yakıt çevrimi olacağı beklenmektedir (Nükleer Enerji Dünyası, 2017).



Şekil 2.4 Açık yakıt çevrimi (Nükleer Enerji Dünyası, 2017)



Şekil 2.5 Kapalı yakıt çevrimi (Nükleer Enerji Dünyası, 2017)

Günümüzde kullanılan tüm ticari güç reaktörleri, kritikliği sabitlemek ve güç çıkışını sağlamak için gerekli olan fisyon nötronlarını sağlayan temel fisil nüklid U-235'in bulunduğu uranyum-plütonyum (U-Pu) yakıt döngüsüne dayanmaktadır. Uranyum-plütonyum yakıt döngüsü, ticari reaktörlerde kullanılan tek yakıt çevrimidir. Toryum yakıt döngüsü, U-Pu yakıt döngüsüne bir alternatiftir. Toryum, Dünya'nın yerkabuğunda oldukça yaygın olup, pek çok yerde ekonomik olarak ulaşılabilecek maden yataklarında bulunmaktadır. Doğal toryum tamamen fertil olan Th-232 izotopundan oluşmaktadır. Th-232 nötronla ışınlanması sonucu fisil bir çekirdek olan U-233'e dönüşür (National Nuclear Laboratory, 2012).

Uranyum ve toryum yakıt çevrimleri karşılaştırıldığında;

- ✓ yerkabuğunda toryumun uranyumdan daha fazla bulunması,
- ✓ yüksek yanma oranı,
- ✓ radyasyon ve kimyasal kararlılığı,
- ✓ uranyuma göre daha yüksek termal iletkenliği,
- ✓ düşük fabrikasyon giderleri,
- ✓ minör aktinitlerin ve plütonyumun daha az üretimi toryumu nükleer yakıt olarak avantajlı bir duruma getirmektedir.

2.3 Toryum

Toryum, 1829 yılında İsveçli kimyacı Jöns Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Önceleri “Torina” ya da “Torya” adını taşıyan bu mineralin ismi savaş tanrısı olarak bilinen Thor’dan gelmektedir. 1885 yılında, Weisbach tarafından toryum oksitin ısıtıldığı zaman akkor haline geçip parlak bir ışık verdiği görülmesiyle gaz ve kerosen lambalarında kullanılan başlıklar geliştirilmiştir. 1898 yılında ise Marie Curie tarafından radyoaktifliği keşfedilmiştir.

Atom numarası 90, atom ağırlığı ise 232,0381 akb, erime noktası 1750°C, kaynama noktası 4785°C, yoğunluğu ise 11,72 g/cm³tür. Yerkabuğunun %0,0007’sini oluşturan toryum, periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesidir. Gümüş beyaz bir renge sahip olan toryum, oksitlenmesi sonucu önce gri sonrasında ise siyah renge dönüşmektir (TAEK, 2015).



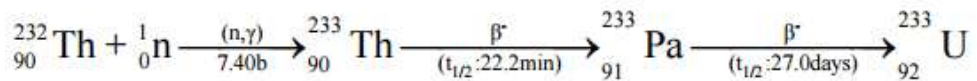
Monazit - Kristal Hali



Thorianite (ThO₂)

Şekil 2.6 Toryumun monazit- kristal hali ve torianit (TAEK, 2015)

Toryum, Th-232 izotopunun nötron yakalama ve iki ardışık β parçalanması sonucu bölünebilir bir çekirdek olan U-233’e dönüştürülebilir olmasından dolayı nükleer teknolojide önemli bir yere sahiptir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir :



2.3.1 Toryum izotopları

Uranyumdan arınmış cevherlerden rafine edilen toryumun tamamına yakın bir kısmı Th-232 izotopu ve bu izotopun yaklaşık $1/10^{10}$ kadarı da kendi radyoaktif bozunma zinciri (4n serisi) tarafından üretilen Th-228 izotopudur. Cevher genelde olduğu gibi uranyum içeriyorsa, U-235 ile başlayan (4n + 3) bozunma zincirinin ürünleri olan Th-231'in ve Th-227'nin neredeyse saptanamayan konsantrasyonları mevcuttur.

Ayrıca, başlangıcı U-238 olan (4n + 2) bozunma zincirinden kaynaklanan Th-230'un yanı sıra daha az miktarda Th-234 de bulunmaktadır. Th-229 izotopu ise, (4n + 1) bozunma serisinde insan yapımı U-233'ten türeyen ilk üründür (Morss et.al., 2006). Çizelge 2.3 (Morss et.al., 2006)'te önemli toryum izotopları nükleer özellikleriyle birlikte listelenmiştir.

Çizelge 2.3 Toryum izotopları ve özellikleri (Morss et.al., 2006)

Atom Ağırlığı	Yarı Ömür	Bozunma Türü	Bozunma Enerjisi (Mev)
227	18,68 gün	α	α 6,038 (%25) 5,978 (%23) γ 0,236
228	1,9116 yıl	α	α 5,423 (%72.7) 5,341 (%26.7) γ 0,084
229	7340 yıl	α	α 4,901 (%11) 4,845 (%56) γ 0,194
230	$7,538 \times 10^4$ yıl	α	α 4,687 (%76.3) 4,621 (%23.4) γ 0,068
231	25,52 saat	β^-	β^- 0,302 γ 0,068
232	$1,405 \times 10^{10}$ yıl > 1×10^{21} yıl	α SF	α 4,016 (%77) 3,957 (%23)
233	22,3 dakika	β^-	β^- 1,23 γ 0,086
234	24,10 gün	β^-	β^- 0,198 γ 0,093

2.3.2 Metalik toryum

2.3.2.1 Kullanımı: Toryum atom yoğunluğu, toryum metalinde herhangi bir toryum bileşiminde olduğundan daha yüksek olduğu için, en yüksek nükleer reaktivite veya en yüksek yoğunluk istendiğinde metalik formu tercih edilmektedir (Benedict et.al.,1986).

2.3.2.2 Fazları: Toryum metalinin fazları ve geçiş sıcaklıkları Çizelge 2.4 (Benedict et.al.,1986)'te listelenmiştir.

Çizelge 2.4Toryum metalinin fazları (Benedict et.al.,1986)

Geçiş Sıcaklığı (°C)	Faz	Kristal Sistem
1360 ± 10	Katı α	Yüzey merkezli kübik
1750 ± 10	Katı β	Hacim merkezli kübik
4702 (1 atm)	Sıvı	
	Buhar	

2.3.2.3 Yoğunluk ve ısıl genleşme: X-ışını ölçümlerine göre toryumun 25°C'deki teorik yoğunluğu 11,72 g/cm³, kalıp metalin yoğunluğu ise 11,5 ile 11,6 g/cm³ aralığındadır. Toryum, kübik sistemde kristalleştiğinden, her yöne eşit olarak genişler ve termal çevrimde uranyum kadar fazla bozulmaya maruz kalmaz. Bu sebeple ve toryumdaki alfa-beta geçiş sıcaklığı uranyumdakinden çok daha yüksek olduğu için, toryum metal reaktör yakıtının uranyum metalinden daha iyi boyutsal kararlılığı vardır (Benedict et.al.,1986).

2.3.2.4 Kimyasal reaktivite: Oda sıcaklığında toryum metali havayla etkileşimi sonucu yavaş yavaş donuklaşmaktadır. Yapışık bir oksit film ile daha fazla etkileşim önlenemez. 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda etkileşimin arttığı gözlenir ve temel ürün ThO₂'dir. 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda toryum hidrojen ile reaksiyona girer ve ThH₂ ve Th₄H₁₅ oluşur. 670°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda nitrojenle reaksiyona girerek ThN oluşturur. 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda ise, toryum metali, koruyucu bir oksit filmin oluşması nedeniyle yavaş yavaş suyla korozyona uğrar. 178°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda film parçalanmakta ve oksidasyon hızlanmaktadır.

315°C’de ağırlık kayıp oranı 56 mg/(cm².s) civarındadır. Bu nedenlerle, toryumun metal su soğutmalı güç reaktörleri için uygun bir yakıt malzemesi olduğu düşünülmemektedir. Toryum metali 500°C’ye kadar olan sıcaklıklarda sodyum ile etkileşmediğinden sodyum soğutmalı reaktörlerde soğutucu ile uygundur (Benedict et.al.,1986).

2.4 Toryum Kaynakları

2.4.1 Toryumlu mineraller

Toryum, genel olarak düşünülenden çok daha geniş bir dağılıma sahiptir. Doğada tetravalent haldedir ve genellikle U(IV), Zr(IV) , Hf(IV) ve Ce(IV) gibi nispeten iyonik yarıçaplarda bulunan üç değerlikli nadir toprak elementleri ile birlikte bulunmaktadır (Morss et.al., 2006).

ThO₂ ve UO₂ izotopları nedeniyle katı hal çözeltileri oluşturulabilir ve uranyum içeriğine bağlı olarak karışımlara, thorianite (75-100 mol% ThO₂), uranothorite (25-75 mol% ThO₂), thorian uraninite (15-25 mol% ThO₂) ve uraninite (0-15 mol% ThO₂) isimleri verilmektedir.

Yüksek toryum içeriğine sahip ikinci bir mineral, elementin başlangıçta keşfedildiği, torit, ThSiO₄'dür. ThSiO₄'ün her iki modifikasyonunda da, yük telafisi için , SiO₄⁴⁻ için PO₄³⁻'ün yerine geçmesi, Th⁺⁴'ün üç değerli nadir toprak iyonlarıyla değiştirilmesi ile birlikte sıklıkla görülür. Ayrıca, SiO₄⁴⁻ iyonları, Th(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x}'e göre OH⁻ gruplarıyla yer değiştirerek “Thorogummite” olarak adlandırılan yeni bir minerale dönüşmesine yol açabilir .

Bununla birlikte, Çizelge 2.5 (Morss et.al., 2006) 'te verilen tüm minerallerde, toryum küçük bileşenler olarak görülür. Bu minerallerden, monazit önemli ticari ilgiye sahiptir. Çünkü tüm dünya boyunca dağılmış haldedir ve bazı maden yatakları çok geniştir. Monazit doğada sarı-kahverengi kum şeklinde bulunan yüksek özgül ağırlıklı bir fosfattır (Morss et.al., 2006).

Çizelge 2.5 Toryumlu mineraller (Morss et.al., 2006)

Mineral	Toryum %
Ampangabeite	1,8
Brannerite	0,26 – 4,4
Calciosamarskite	1,9 – 2,9
Eschynite	9,9 – 15,4
Euxenite	4,3e kadar
Fergusonite	0,7 – 2,5
Formanite	1,1
Khlopinite	1,9
Polycrase	4,7ye kadar
Priorité	0,5 – 14,9
Samarskite	3,7ye kadar
Thorianite	45,3 – 87,9
Allahite	3,2ye kadar
Cheralite	25,9 – 27,7
Huttonite	71,6
Monazite	26ya kadar
Pilbarite	27,4
Thorite	25,2 – 62,7
Thorogummite	18,2 – 50,8
Tscheffkinit	18,4e kadar
Xenotime	2,2ye kadar

2.4.2 Dünya toryum rezervleri

Çizelge 2.6 (Morss et.al., 2006)'da önemli miktarda toryum rezervine sahip olan ülkeler listelenmiştir. Dünya toryum rezervinin önemli bir kısmı (380 000 ton ThO₂) ülkemizde Eskişehir Sivrihisar'da bulunmaktadır. Günümüzde toryuma olan talebin düşük olması sebebiyle toryum nadir toprak elementlerinin bir yan ürünü olarak çıkarılmaktadır

Çizelge 2.6 Dünya toryum rezervi (Morss et.al., 2006)

Ülke	Ton
Hindistan	846000
Brezilya	632000
Avustralya	595000
ABD	595000
Mısır	380000
Türkiye	380000
Venezuela	300000
Kanada	172000
Rusya	155000
Güney Afrika	148000

Çizelge 2.7 Dünya toryum rezervi (devam) (Morss et.al., 2006)

Ülke	Ton
Çin	100000
Norveç	87000
Danimarka	86000
Finlandiya	60000
İsveç	50000
Kazakistan	50000
Diğer	1725000
Toplam	6361000

2.5 Toryumla Çalışan Reaktörler

1960'lı ve 70'li yıllarda, toryum nükleer yakıtının gelişimi dünya çapında büyük ilgi görmüştür. Toryumun mevcut reaktörlerin her türünde pratik olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir. Bunların arasında, prototip Yüksek Sıcaklık Reaktörleri (HTR'ler), Hafif Su Reaktörü (LWR'ler) ve Erimiş Tuz Reaktörleri (MSR'ler) olmak üzere çok ilginç gelişmelere yol açan büyük miktarda çalışmalar yapılmıştır. LWR'ler dışındaki birçok reaktör tipi, toryumu kullanmayı denemiş, bunların arasında en göze çarpan ilk gaz soğutmalı grafit moderatörlü reaktörü ve Almanya'daki ilk çakıl yatağı reaktörüdür. Çizelge 2.7 (Research Council of Norway, 2008), deneysel reaktörlerin ve nükleer yakıt olarak toryumu kullanan güç reaktörlerinin genel bir görünümünü vermektedir (Research Council of Norway, 2008).

Çizelge 2.8 Farklı deneysel ve güç reaktörlerinde toryum kullanımı (Research Council of Norway, 2008)

İsim ve Ülke	Tür	Güç	Yakıt	Çalışma Süresi
AVR, Almanya	HTGR Deneysel (Çakıltaşı yataklı reaktör)	15 MW _e	Th & U-235, Kaplanmış yakıt parçacıkları, Oksit ve dikarbürler	1967-1988
THTR, Almanya	HTGR Güç	300 MW _e	Th & U-235, Kaplanmış yakıt parçacıkları, Oksit ve dikarbürler	1985-1989
Lingen, Almanya	BWR Işınlama testi	60 MW _e	(Th, Pu)O ₂ Test yakıtı , Peletler	1973'te feshedildi
Dragon, İngiltere OECD-Euratom ayrıca İsveç, Norveç & İsviçre	HTGR Deneysel	20 MW _{th}	Th & U-235, Kaplanmış yakıt parçacıkları, Oksit ve dikarbürler	1966-1973
Peach Bottom, ABD	HTGR Deneysel	40 MW _e	Th & U-235, Kaplanmış yakıt parçacıkları, Oksit ve dikarbürler	1966-1972
Fort St Vrain, ABD	HTGR Güç	330 MW _e	Th & U-235, Kaplanmış yakıt parçacıkları, Oksit ve dikarbürler	1976-1989
MSRE ORNL, ABD	MSBR	7,5 MW _{th}	U-233 Erimiş Florürler	1964-1969
Borax IV & Elk River Reaktörleri, ABD	BWRs	2,4 MW _e 24 MW _e	Th & U-235, Okside peletler	1963-1968
Shippingport & Indian Point, ABD	LWBR PWR	100 MW _e 285 MW _e	Th & U-235, Okside peletler	1977-1982 1962-1980
SUSPOP/KSTR KEMA, Holland	Sulu Homojen Süspansiyon	1 MW _e	Th & Zenginleştirilmiş Uranyum, Okside peletler	1974-1977
NRU & NRX, Kanada	MTR		Th & U-235 test yakıtı	Az sayıda yakıt elemanının radyasyon testi

2.6 Nükleer Atık İdaresi

Nükleer enerji, çok az miktarda yakıttan elde edilen çok miktarda enerjiyle karakterizedir. Atık miktarı buna karşılık çok küçüktür. Bununla birlikte, atıkların çoğu radyoaktiftir ve bu nedenle dikkatle tehlikeli atık olarak yönetilmelidir. Radyoaktif atıklar, insanları ve çevreyi korumak için farklı türde yönetim gerektiren çeşitli materyalleri içerir. Atıkların içindeki radyoaktivite miktarına ve türüne göre genel olarak düşük seviye, orta seviye ve yüksek seviye atıklar olarak sınıflandırılmaktadırlar (World Nuclear Association, 2012)..

Atıkları yönetmede bir diğer faktör, tehlikeli kalma ihtimalidir. Bu, içindeki radyoaktif izotopların çeşitlerine ve özellikle bu izotopların her birinin yarı-ömür özelliklerine bağlıdır. Çeşitli radyoaktif izotoplar saniye, dakika, saat, gün ve hatta milyarlarca yıl arasında değişen yarılanma ömrüne sahiptir. Radyoaktiflik zamanla birlikte azalır, çünkü bu izotoplar kararlı, radyoaktif olmayan elementlere dönüşürler.

Radyoaktif atık yönetiminde temel amaç, atığın çevreye ve canlı yaşamına ulaşmasını önleyecek biçimde izole etmektir. Radyoaktif atıkların yönetiminde üç genel ilke uygulanmaktadır:

- Konsantre etme ve sınırlama,
- Seyreltme ve ayırma,
- Erteleme ve bozunum

İlk ikisi radyoaktif olmayan atıkların yönetiminde de kullanılmaktadır. Atık ya konsantre edilir ve daha sonra izole edilir ya da kabul edilebilir seviyelere seyreltilir ve daha sonra ortamdan boşaltılır. Erteleme ve bozunum ancak radyoaktif atık yönetiminde kullanılır; bu, atıkların depolandığı ve içindeki radyoizotopların bozunması ile doğal olarak radyoaktivitesinin düşmesine izin verildiği anlamına gelmektedir (World Nuclear Association, 2012).

Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA)'nın tanımına göre radyoaktif atık, izin verilmiş düzeylerden daha fazla radyoaktivite içeren ya da radyonüklidler ile kontamine olmuş ya da bu radyonüklidleri içeren maddelerdir. Çizelge 2.8 (IAEA, 2017)'de Uluslararası Atom Enerji Ajansı tarafından kabul edilen radyoaktif atık sınıflandırması gösterilmektedir.

Çizelge 2.9 Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) tarafından önerilen sınıflandırma (IAEA, 2017)

Atık Tipi	Tanımı
Serbest atık	Çok az radyoaktif materyal içerir ve radyoaktif olarak düşünülemeyecek düzeydedir. Geleneksel yöntemler kullanılır.
Düşük düzeyli atık	Aktivite düzeyleri tolere edilebilir seviyenin üstünde olan atıklardır. Yeterince radyoaktif madde içeren düşük düzey atıklardan kişileri korumak için plastik eldivenler kullanılmalıdır. İşleme ve taşıma sırasında zırhlamaya gerek yoktur.
Kısa ömürlü orta düzeyli atık	Bozunması için birkaç yıla kadar depolanan, elden çıkarma, kullanma ve deşarj için kontrolden muaf olan atıktır. Temelde araştırma ve medikal amaçlı kullanılan kısa yarı ömürlü radyonüklidleri içermektedir.
Uzun ömürlü orta düzeyli atık	Orta seviyeli atıklar genellikle ihmal edilebilir düzeyde ısı oluşmasına sebep olmakta, fakat çevresindekileri korumak için zırh kullanımını gerektirecek kadar da ısı yaymaktadır. Genellikle yarılanma süresi 30 yıldan fazla olan radyonüklidlerin oluşturduğu atık kısa ömürlü atık limitlerini geçer.
Yüksek düzeyli atık	Yüksek konsantrasyonda hem kısa hem de uzun ömürlü radyonüklid içeren atık için hem soğutma hem de zırhlama gereklidir. Atığın bir metre kübünden 2 kW'dan daha fazla ısı yayılmaktadır.

2.7 Adsorpsiyon

2.7.1 Adsorpsiyonun tarihçesi

Adsorpsiyonun ilk bilinen kullanımı milattan önce 3750 yılında, bronz üretimi amacıyla bakır, çinko ve kalay cevherlerini azaltmak için odun kömürü kullanan Mısırlılar ve Sümerler tarafından yapılmıştır. Milattan önce 1150 civarında, Mısırlılar odun kömürünü tıbbi amaçlarla kullanırken, M.Ö. 460 civarında, Hippocrates ve Pliny, çeşitli enfeksiyonları tedavi etmek için odun kömürü kullanımını başlatmıştır.

Aynı yıllar içerisinde Fenikeliler ise, içme sularını arıtmak için kömür filtrelerini kullanmışlardır. Bu örnekler, çevresel amaçlar için adsorpsiyonun ilk kullanımı olmuştur (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Adsorpsiyonun bu erken uygulamaları, sistematik bir çalışmaya değil, sezgiye dayanmaktadır. Adsorpsiyon ile bağlantılı ilk nicel gözlemler 1773 yılında Scheele tarafından yapılmıştır. F.Fontana 1777 yılında, odun kömürü ve killerden gaz alımı üzerine yaptığı deneyleri rapor etmiştir. Bununla birlikte, modern adsorpsiyon uygulaması Lowitz'e atfedilmektedir. Lowitz, 1788'de tartarik asit solüsyonlarının renksizleştirilmesi için odun kömürü kullanmıştır. Bir sonraki sistematik çalışmalar Saussre tarafından 1814 yılında yayınlanmış ve her türlü gazın bir takım gözenekli maddeler tarafından alınabileceği ve bu sürece, ısı çıkarımının eşlik ettiği sonucuna varmıştır (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006)..

"Adsorpsiyon" terimi ilk defa H.Kayser tarafından 1881'de kullanılmıştır. 1903'te Tswett, seçici adsorpsiyonu inceleyen ilk kişi olmuştur. Silika malzemeler kullanarak klorofil ve diğer bitki pigmentlerinin ayrılmasını araştırmıştır. Tswett tarafından önerilen bu teknik "kolon katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisi" olarak adlandırılmıştır. Bununla birlikte, 1914 yılına kadar adsorpsiyon izoterm verilerinin yorumlanmasına olanak tanıyan hiçbir sağlam teori mevcut değildir. Freundlich denkleminin kullanılmasına rağmen, teorik bir gerekçe yoktur. Bu gerçekte van Bemmelen tarafından 1888'de önerilen ampirik bir denklemdir. Fakat denklem bugün Freundlich denklemi olarak bilinmektedir, çünkü Freundlich buna büyük önem vermiş ve kullanımını yaygınlaştırmıştır. Langmuir, 1918'de enerjik olarak homojen yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyon konusundaki açık bir kavramı ortaya atan ve kinetik çalışmaları temel alan benzer bir denklem türeten ilk kişidir (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

2.7.2 Adsorpsiyon tanımı ve türleri

"Sorspsiyon" terimi, bir maddenin katıların, sıvıların veya mezomorfların dış yüzeyinden olduğu kadar gözenekli katıların veya sıvıların iç yüzeyinden yakalanmasını tanımlamak için kullanılır. Bağlanma tipine bağlı olarak, sorspsiyon aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- a) Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel sorspsiyonda (fizisorpsiyon) hiçbir elektron değişimi gözlenmez; bunun yerine, uygun enerji alanları arasındaki moleküller arası çekim yerleri oluşur ve dolayısıyla katılan moleküllerin elektronik özelliklerinden bağımsızdır. Fizisorpsiyon, buharlaşmanın ısılarıyla karşılaştırılabilen etkileşim enerjileri ile karakterize edilir. Adsorbat, nispeten zayıf van der Waals kuvvetleri ile yüzeye tutulur ve yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon ısısı ile birçok katman oluşturulabilir. Fizisorpsiyon için adsorpsiyon ısısı en fazla birkaç kcal/mol'dur ve bu nedenle bu tür adsorpsiyon yalnızca 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).
- b) Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal sorspsiyon (kemisorpsiyon), spesifik yüzey alanları ile çözünen moleküller arasında elektron değişimini gerektirir ve bunun sonucunda bir kimyasal bağ oluşturulur. Kemisorpsiyon, yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşim enerjileri ile kimyasal bağların kuvveti ile karşılaştırılabilir (onlarca kcal/mol) ve dolayısıyla fizisorpsiyona kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha güçlü ve daha kararlıdır. Genellikle yalnızca tek bir molekül tabakası adsorbe edilebilir (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Fiziksel ve kimyasal sorspsiyonun en önemli özellikleri Çizelge 2.9 (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006)'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.10 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyon (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006)

	Kimyasal Sorpsiyon	Fiziksel Sorpsiyon
Adsorpsiyonun meydana geldiği sıcaklık aralığı	Neredeyse sınırsız; Bununla birlikte, belirli bir molekül etkili bir şekilde küçük bir aralıkta adsorbe olabilir	Gaz yoğunlaşma noktasının civarında veya altında
Adsorpsiyon entalpisi	Geniş aralığa sahip, kimyasal bağ gücü ile ilgili Genellikle 40-80 kJ/mol	Moleküler kütle ve polarite gibi faktörlerle ilgili Genellikle 5-40 kJ/mol
Adsorpsiyonun doğası	Genellikle çözülme ile ilgili ve geri döndürülemez	Çözülme görülmez ve geri döndürülebilir
Doygunluk	Tek bir tabaka ile sınırlı	Çok katmanlı alım mümkün

2.7.3 Adsorpsiyona etki eden parametreler

- Yüzey alanı
- Adsorbatın doğası
- Çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH)
- Sıcaklık
- Karışık çözeltiler ve
- Adsorbanın niteliği
- Yüzey Alanı : Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve dolayısıyla adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için mevcut olan kısmı olarak tanımlanabilir. Böylece katı adsorbanın birim ağırlığı başına gerçekleştirilen adsorpsiyon miktarı, eğer katı daha ince bölünürse ve daha gözenekli ise daha fazladır. Aktif karbon gibi gözenekli malzemeler için büyük parçaların daha küçük parçalara ayrılması, bazı durumlarda karbondaki bazı küçük, kapalı kanalları açmaya yarayabilir ve daha sonra adsorpsiyon için kullanılabilir hale gelebilir (Gregg and Sing, 1982).

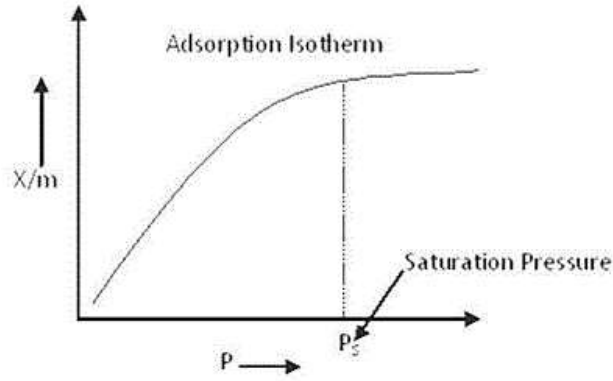
- Adsorbatın Doğası : Adsorpsiyon, çözücünün çözünürlüğündeki azalma ile artar. Çözücünün çözünürlüğü büyük ölçüde adsorpsiyon dengesini kontrol eden bir faktördür. Landelius kuralı, bir çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi ile adsorpsiyonun olduğu solvent içindeki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki beklenebileceğini belirtmektedir. Adsorpsiyon, çözücünün çözünürlüğünde azalma ile artmaktadır. Çözünürlük arttıkça çözünen-çözücü bağımlı güçlendirir ve adsorpsiyon derecesi küçülür (Gregg and Sing, 1982).
- Çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH) : Adsorpsiyonun gerçekleştiği bir solüsyonun pH değeri, adsorpsiyonun derecesini etkiler. Çünkü, hidrojen ve hidroksit iyonları oldukça kuvvetle adsorbe edilir, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Endüstride karşılaşılan renk vericilerinin çoğunluğu negatif yüküdür ve normalde karbonlar çözeltinin asitliği arttıkça daha fazla renk giderme sağlarlar, bu da adsorbanın kendisinin pH'si, sıvının pH'sini etkileyebileceğinden önemli bir faktördür (Gregg and Sing, 1982).
- Sıcaklık : Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığı oldukça önemli bir etkidir. Endotermik ve ekzotermik adsorpsiyon gerçekleşmesine bağlı olarak sıcaklığın değişken etkisi gözlenmektedir. Endotermik proseslerde, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artarken; ekzotermik proseslerde adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Li et.al., 2008).
- Karışık Çözeltiler : Suların ve atık suların arıtılması için adsorpsiyon uygulanmasında, sıklıkla adsorbe edilecek malzeme, tek bir bileşik yerine birçok bileşik karışımı olmaktadır. Bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu arttırabilir, nispeten tek bir madde gibi hareket edebilirler veya bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu arttırabilir, nispeten bağımsız olarak hareket edebilir veya birbirlerine müdahale edebilirler. Karışık çözeltilerde, her çözünen bir şekilde diğerinin adsorpsiyonu ile tamamlanır.

Rekabetteki karşılıklı inhibisyon derecesi, adsorbe edilen moleküllerin nispi büyüklüğü, adsorpsiyon özellikleri ile ilgili benzerlikler ve çözünenlerin nispi konsantrasyonları ile ilişkilendirilmelidir. Karışımdaki diğer çözünen maddelerin varlığı, birinci maddenin adsorpsiyonlarını olumsuz şekilde etkiler ve bu materyalin hızlı bir şekilde ilerlemesine yol açar (Gregg and Sing, 1982).

- *Adsorbanın Niteliği* : Adsorbanın fiziko-kimyasal niteliği adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde derin etkiler yapabilir. Yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüzey alanı genişledikçe adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Daha fazla gözenek hacmine ve tanecikli yapıya sahip olan adsorban daha yüksek adsorpsiyon verimi göstermektedir (Gregg and Sing, 1982).

2.7.4 Adsorpsiyon izotermi

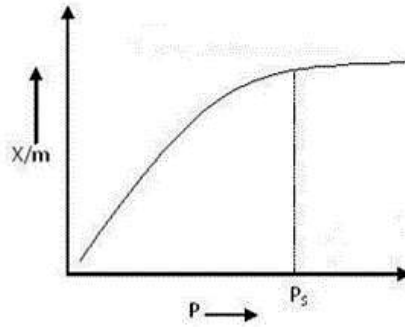
Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon biliminin temel kavramıdır. Adsorpsiyon, genellikle, adsorban üzerindeki adsorblanan madde (adsorbat) miktarının sabit sıcaklıkta ki basınç (gaz ise) veya konsantrasyonun (sıvı ise) fonksiyonu olan adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Kısa bir tanımla ifade edilecek olursa; adsorplanan madde miktarının basınç veya konsantrasyon ile değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, belirli bir sıcaklıktaki akışkan fazdaki konsantrasyon ile adsorban partiküllerindeki konsantrasyon arasındaki denge ilişkisidir. Adsorbe edilen miktar, hemen hemen her zaman, farklı malzemelerin karşılaştırılmasına izin vermek için adsorbanın kütlesi ile normalleştirilmektedir (Module 5, 2017).



Şekil 2.7 Adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

2.7.4.1 Adsorpsiyon izoterm çeşitleri

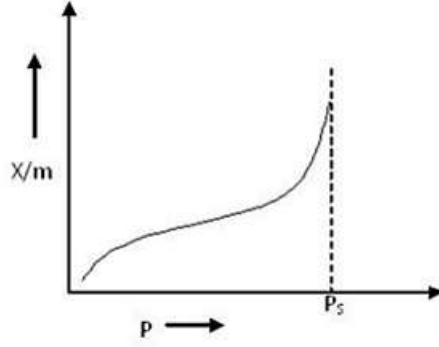
- **Tip I Adsorpsiyon İzotermi** : Aşağıdaki grafik tek tabaka adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafik Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak kolayca açıklanabilir. Tip-I adsorpsiyonuna örnek olarak, -1800°C 'ye yakın bir sıcaklıkta odun kömürü üzerindeki Azot (N_2) veya Hidrojen (H) 'nin adsorplanması örnek gösterilebilir (Gregg and Sing, 1982).



Şekil 2.8 Tip I adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

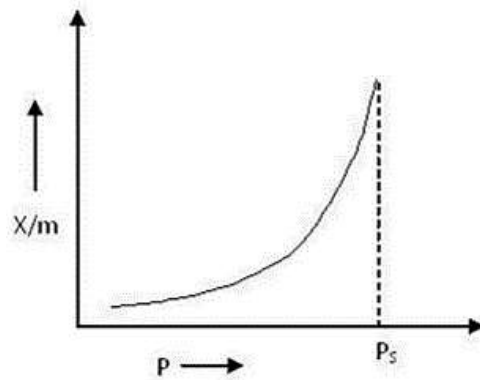
- **Tip II Adsorpsiyon İzotermi** : Tip II Adsorpsiyon izotermi, Langmuir adsorpsiyon modelinden büyük sapma göstermektedir. İzotermdeki orta düz bölge tek tabaka oluşumuna karşılık gelir.

Tip-II adsorpsiyonuna örnek olarak, -1950°C 'de demir (Fe) katalizörü üzerinde adsorbe edilen azot (N_2 (g)) ve -1950°C 'de silika jel üzerinde adsoplanan azot (N_2 (g)) örnek verilebilir (Gregg and Sing, 1982).



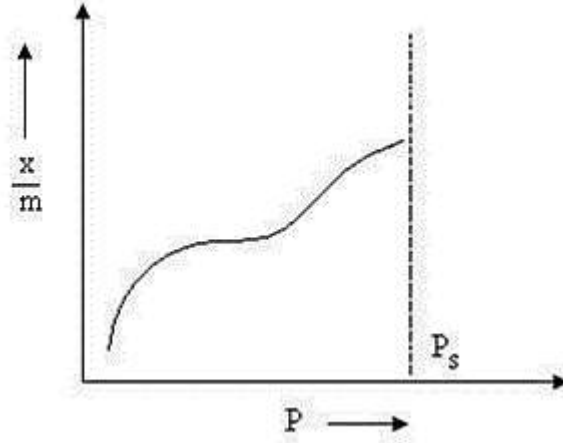
Şekil 2.9 Tip II adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

- **Tip III Adsorpsiyon İzotermi** : Daha düşük basınçta grafiğin alanı Tip II'ye oldukça benzerdir. Bu, tek tabakanın ardından çok tabakalı adsorpsiyonun oluşumunu açıklar. İzotermdeki orta düz bölge tek tabaka oluşumuna karşılık gelir. Doymuluk seviyesi, doymuş buhar basıncının altında bir basınca ulaşır. Bu, gazın doymuş basıncın (P_s) altındaki basınçtaki adsorbentın küçük kılcal gözeneklerinde yoğunlaşması ihtimaline dayanarak açıklanabilir (Gregg and Sing, 1982).



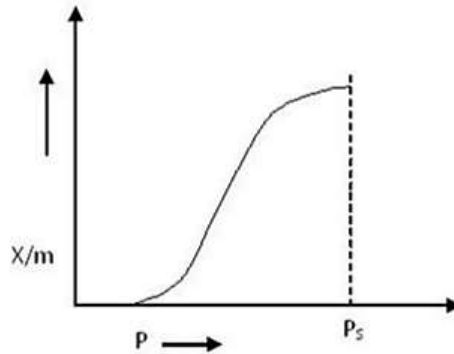
Şekil 2.10 Tip III adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

- Tip IV Adsorpsiyon İzotermi : Daha düşük basınçta grafiğin alanı Tip II'ye oldukça benzerdir. İzotermdeki orta düz bölge tek tabaka oluşumuna karşılık gelir. Doymuluk seviyesi, gazın doyum basıncının (P_s) altındaki bir basınca ulaşır. Tip 4 adsorpsiyon izotermine örnek, 500°C 'deki benzenin demir oksit üzerine adsorpsiyonu ve benzenin 500°C 'de silika jel üzerinde adsorpsiyonudur (Gregg and Sing, 1982).



Şekil 2.11 Tip IV adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

- Tip V Adsorpsiyon İzotermi : Tip V grafiğinin açıklaması Tip IV'e benzer. Tip V adsorpsiyon örneği, 1000°C 'de kömür üzerinde su (buharların) adsorpsiyonudur. Tip IV ve V, gazın kılcal yoğunlaşması olgusunu gösterir (Gregg and Sing, 1982).



Şekil 2.12 Tip V adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982)

Langmuir İzotermi

Bir katıdaki gazların adsorpsiyonunu tanımlayan en yaygın kullanılan denklem 1918'de Langmuir'in geliştirdiği teoremdir. Denklemün türetilmesindeki başlıca varsayımlar şöyledir :

- Bir gaz molekülü, tek bir adsorpsiyon alanına adsorbe edilir.
- Emilen bir molekül komşu bölgedeki molekülü etkilemez.
- Bölgeler, gaz molekülleri tarafından ayırt edilemez.
- Adsorpsiyon açık bir yüzeydedir ve adsorpsiyon bölgelerine gaz girişine karşı herhangi bir direnç yoktur.

Açık bir yüzey varsayımı Langmuir teorisindeki zorluklardan bir tanesidir. Çünkü, kömürdeki oyuklara yol açan mikro gözenek boğazları binlerce molekül çapı uzunluğunda ve sadece birkaç molekül çapı genişliğinde olabilir (Suzuki, 1990).

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi aşağıdaki gibidir :

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Lineerleştirilmiş denklem ise şu şekildedir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}}$$

Burada, C_e =Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg.L^{-1})

q_e = 1 gram adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg.g^{-1})

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L.mg^{-1})

Langmuir'in varsayımlarının çoğu hatalıdır. Birçok katı maddenin yüzeyi homojen değildir ve desorpsiyon hızı adsorbe edilen molekülün konumuna bağlıdır. Adsorplanan komşu moleküller arasındaki çekim kuvveti genellikle önemli bir etkiye sahiptir. Adsorplanan moleküllerin yüzeyin üzerinde hareket ettiğine dair birçok kanıt bulunmaktadır. Bu hareketlilik fiziksel olarak adsorbe edilen moleküller için kimyasal olarak adsorbe edilenlerden daha büyüktür. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyon için kullanılmakta olup, çok tabakalı adsorpsiyonu açıklayamamaktadır (Levine, 2009).

Freundlich İzotermi

Adsorban yüzeyinde adsorbe edilen miktarın üstel bir fonksiyonu olan denklem, Freundlich izotermi olarak tanımlanmaktadır. Freundlich izotermi, katı üzerinde farklı türde adsorpsiyon bölgelerini kabul edecek ve her tür farklı adsorpsiyon ısısına sahip olacak şekilde, Langmuir varsayımlarını modifiye edilerek türetilmiştir.

Freundlich izotermi çok yüksek basınçlarda geçerli değildir, ancak ara basınçlar için Langmuir izoterminden daha doğrudur. Freundlich denklemi genellikle, sulu çözeltilerden katı üzerine çözünen maddenin adsorpsiyonu için uygulanmaktadır (Levine, 2009).

Freundlich İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir :

$$\frac{x}{m} = kP^{1/n}$$

$$\log x/m = \log k + 1/n \log P$$

Burada, m = Adsorban kütlesi

x = Adsorban kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı (mg.g⁻¹)

P = Adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n = Sabitler

Bu denkleme göre, $\log X/m$ 'in $\log P$ 'ye karşı değişiminin grafik çizimi ile k ve n sabitleri bulunmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log k$ 'yı ve eğimi ise $1/n$ 'i vermektedir.

Dubinin-Radushkievich İzotermi (D-R İzotermi)

Mikropor gözenek hacimlerinin dolması ile meydana gelen adsorpsiyon teorisi (TVFM teorisi) Dubinin ve Radushkievich tarafından önerilmiştir, ancak bu yaklaşım, Eucken ve Polanyi'nin getirdiği potansiyel adsorpsiyon teorisinden kaynaklanmıştır. Varsayımlarına göre, çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmekte ve bu nedenle bu izoterm, Langmuir teorisi gibi iki boyutlu olarak ele alınamamaktadır. D-R izotermi, Langmuir ve BET izotermelerinin aksine, gazların fiziksel adsorpsiyonunu açıklamak için tanımlanmış bir model sürecine dayanmaz. Daha çok adsorpsiyon enerjilerinin değerlendirilmesine dayanmaktadır (Dabrowski, 2001).

D-R İzoterm denklemi, $X = X_m \exp(-K\varepsilon^2)$ olarak verilmektedir.

Lineer hale getirmek için her iki tarafın logaritması alındığında,

$$\ln X = \ln X_m - K\varepsilon^2$$

ifadesi elde edilir.

Burada, X = Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mol.g^{-1})

X_m = Adsorpsiyon kapasitesi (mol.g^{-1})

K = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)

Adsorpsiyon prosesinde etkili olan reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sağlayan ortalama sorpsiyon enerjisi (E), bir mol maddenin katı yüzeyine tutunması sırasındaki serbest enerji değişimi olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki ifade ile hesaplanmaktadır (Sarıkaya, 1997):

$$E = (-2K)^{-1/2}$$

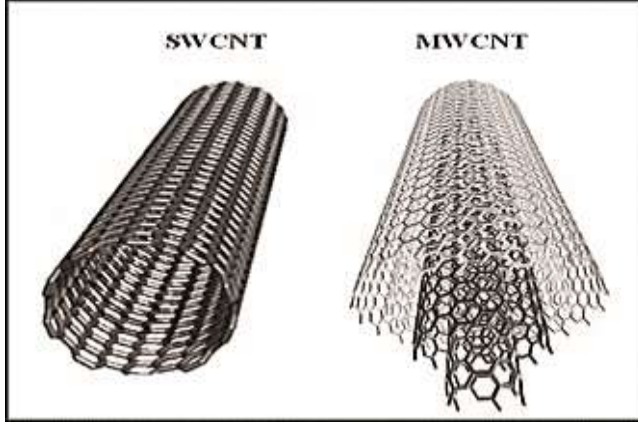
Adsorpsiyon prosesinde;

- $E < 8$ ise, fiziksel adsorpsiyon,
- $8 < E < 16$ ise, iyon değişimi,
- $16 < E$ ise, kimyasal adsorpsiyon etkindir.

2.8 Karbon Nanotüpler

1991'de Iijima ve arkadaşları tarafından keşfedildiğinden bu yana, karbon nanotüpler tüm dünyadaki birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Uzunlukları (birkaç mikrona kadar) ve küçük çapları (birkaç nanometre) geniş bir en boy oranına neden olur. Fullerenlerin yaklaşık bir boyutlu formu olarak görülebirlirler. Karbon nanotüpler (KNT), karbon allotropların fulleren ailesine aittir. Bunlar, sp^2 hibridize karbon atomlarının bir altıgen düzeninden oluşan silindirik moleküllerdir. Karbon nanotüpler, nanometre ölçekli çap ve uzunluklara sahip, karbon atomlarından meydana gelmiş içi boş tüp şeklinde bir malzeme olarak da tanımlanmaktadır (Yellampalli, 2011).

Karbon nanotüpler, tek duvarlı veya çok duvarlı grafen levhaların kesintisiz silindirlere yuvarlanmasıyla oluşturulmuş iki türe ayrılmaktadır. Bu silindirik yapıların iki şekli tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olarak adlandırılmaktadır (Yellampalli, 2011). şekil 2.14 (Chavan et.al., 2012) tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp yapısını göstermektedir.



Şekil 2.13 Tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) (Chavan et.al., 2012)

Tek duvarlı karbon nanotüp, yaklaşık 1-2 nm çapında, tek bir grafen tabakasının fulleren uçları ile kendi etrafında döndürülmüş halidir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise, farklı çaplara sahip tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmesi ile oluşan formdur.

2.8.1 Karbon nanotüplerin üretimi

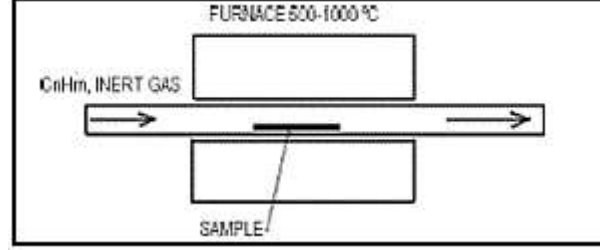
Karbon nanotüpler, kimyasal buhar çökelişi (CVD), ark boşalımı ve lazer buharlaştırma olmak üzere üç ana yöntemle üretilmektedir.

- Kimyasal Buhar Çökelişi (CVD) : Bu yöntemde, nanotüplerin büyüme prosesi bir katalizör maddesinin bir boru fırın içerisinde yüksek sıcaklıklara ısıtılmasını içermekte ve belirli bir süre boyunca tüp reaktöründen bir hidrokarbon gazının akmasını olanak sağlamaktadır. Karbon nanotüplerin CVD yöntemi ile üretiminde temel parametreler şunlardır:

- 1) hidrokarbon (gaz akış hızı),
- 2) katalizörler,
- 3) sıcaklık (termik çevrimler)

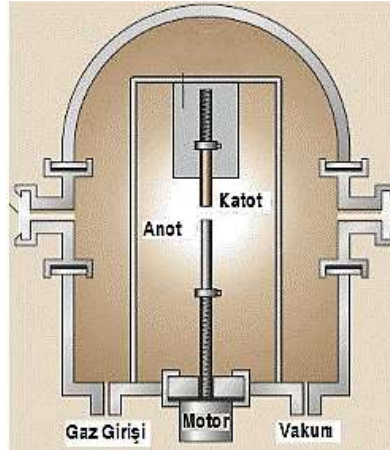
Kullanılan tipik aktif katalizör türleri, silika veya diğer malzemeler gibi destek (substrat) üzerinde oluşturulan geçiş metal nanopartikülleridir. Bu yöntemle yetiştirilen karbon nanotüpler, elektronik uygulaması için avantajlı olan daha iyi bir dizilime sahiplerdir (Kulkarni and Khot, 2010).

Bununla birlikte, bu yöntemle üretilen karbon nanotüpler, elektronikte uygulanması için bir engel olan yüksek kusur yoğunluğuna sahiptir ve yöntem yavaştır. Bu nedenle çok sayıda tüp üretilmemektedir (Kulkarni and Khot, 2010).



Şekil 2.14 Kimyasal buhar çökeltim yöntemi (Khare and Bose, 2005)

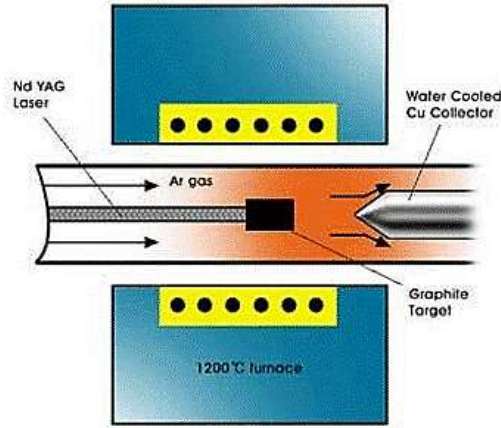
- Ark Boşalım: Bu tekniğin temel ilkesi, indirgenmiş inert gaz atmosferi altında bir katalizör varlığında karbonu buharlaştırmaktır. Bu yöntem, elektrotlar ve karbon kaynağı olarak işlev gören iki grafit çubuk kullanır. Bu süreçte oluşan CNT'ler katotun merkezi bölgesine çöker. Katotun merkezi bölgesini çevreleyen bölgede oluşan safsızlıklardan (nanoparçacıklar, fullerenerler, amorf karbon gibi) kurtulmak için CNT'lerin saflaştırılması bu durumda önemlidir (Kulkarni and Khot, 2010).



Şekil 2.15 Ark boşalım yöntemi (Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012)

- Lazer Aşındırma : Bu tekniğin arkasındaki temel ilke, ark deşarj tekniğiyle aynıdır. Bu tekniğin deneysel kurulumu, bir fırının içindeki kuvars tüpünden oluşur. Bu tüp, bir vakum sistemine ve inert gaz deposuna bağlıdır.

Lazer ışını, kuvars tüpünün merkezine yerleştirilen karbon hedefine çarpmak için bir vakum flanşı üzerinde tutulan özel bir pencereden geçerek, inert gaz akışı ile tüpün diğer ucuna yerleştirilen su soğutmalı metalik toplayıcıya doğru taşınan atomik bir kümeye dönüşür. CNT'ler diğer nanoyapılarla birlikte toplayıcı yüzey üzerine çöker (Kulkarni and Khot, 2010).



Şekil 2.16 Lazer aşındırma yöntemi (Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012)

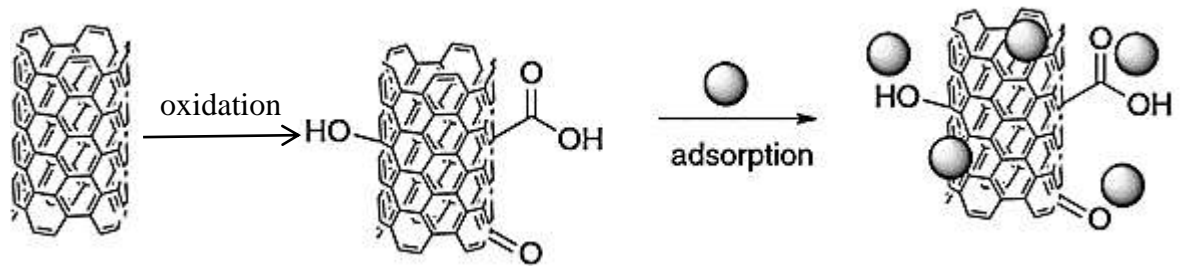
2.8.2 Karbon nanotüplerin saflaştırılması ve modifikasyonu

Bir önceki bölümde bahsedilmiş olan yöntemlerle sentezlenen KNT'ler kaçınılmaz olarak karbonlu safsızlıkları ve metal katalizör parçacıklarını içerir ve safsızlıkların miktarı genelde KNT çapının azalmasıyla birlikte artmaktadır. Karbon içerikli safsızlıklar genellikle amorf karbon, fullerenler ve karbon nanopartikülleri içermektedir. Ark boşaltma ve lazer aşındırma yöntemlerinde karbon kaynağı grafit çubuklarının buharlaştırılmasından geldiğinden, bazı buharlaştırılmamış olarak kalan grafit parçacıkları son üründe safsızlık olarak sıklıkla bulunmaktadır. Buna ek olarak, yine bu yöntemlerle, kapalı metal partikülleri olan grafitik çokyüzlüler yüksek sıcaklıkta sentezlenen karbon nanotüpler ile birlikte bulunmaktadır. Sonuç olarak, geniş potansiyel uygulamaları yerine getirmek ve KNT'lerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmak için, sentezlenen KNT'lerin yüksek verimle arıtılması oldukça önemlidir (Hou et.al., 2008).

KNT'lerin saflaştırma yöntemleri temel olarak kimyasal, fiziksel ve her ikisinin birleşimi olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Kimyasal yöntem, temelde seçici oksidasyon fikrine dayanmaktadır.

Sentezlenen KNT'ler ile birlikte bulunan karbonlu safsızlıklar ağırlıklı olarak amorf karbon ve karbon nano partiküllerdir. KNT'lerle karşılaştırıldığında, bu safsızlıklar genellikle daha yüksek oksidasyon aktivitesine sahiptir. Amorf karbon tarafından gösterilen yüksek oksidatif aktivite, daha sarkık bağların ve kolayca okside olma eğilimli yapısal kusurların varlığına bağlıdır; Bu nedenle, kimyasal oksidasyon saflaştırması, karbon niteliğindeki safsızlıkların KNT'lerden daha hızlı bir oranda okside olduğu seçici oksidasyon aşındırma fikrine dayanmaktadır (Hou et.al., 2008).

Kimyasal yöntem, oksidasyona bağlı olarak KNT'lerin yapısını daima etkileyerek karbon nanotüpler üzerinde oksijenli fonksiyonel grupların (-OH, -CO ve -COOH) oluşmasına neden olur. Şekil 18 (Hou et.al., 2008)'de modifikasyon işlemi sonucu yüzeyde fonksiyonel grupların oluşumunun şematik görünümü verilmiştir. Yüzeyde fonksiyonel grupların oluşması, karbon nanotüplerin modifikasyonu ve çözünürlüğü için etkili bir yöntem olmuştur (Hou et.al., 2008). Bu bağlamda, karbon nanotüplerin modifikasyonu ile gerçekleştirilen bazı çalışmalar aşağıdaki tablolarda listelenmiştir.



Şekil 2.17 Modifikasyon işlemi şematik görünümü (Hou et.al., 2008)

Çizelge 2.11 Farklı türde modifiye edilmiş karbon nanotüpler ile farklı iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları

Analit	Modifiye Türü	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Zn(II)	PAN*	12,5	Tajik and Taher, 2011
Co (II)		0,75	Afzali and Mostafavi, 2008
Au(III)	NBHAE**	75	Shampur and Mostafavi, 2009
Mn (II)		7,5	
Hg(II)	HNO ₃	3,83	El-Sheikh et.al., 2011
Pb(II)		17	Li et.al., 2011
Cd (II)	H ₂ O ₂	2,6	Li et.al., 2003
	HNO ₃	5,1	
	KMnO ₄	11	
Sr ^{***}	HNO ₃	26	Kütahyalı Aslani et.al.,2014
U ^{***}	HNO ₃	43,91	Çevirim, 2013
Th ^{***}	HNO ₃	65,75	Bu çalışma

* PAN: Poliakrilonitril

**NBHAE: N,N'-bis(2-hidroksibenziliden)- 2,2_(aminotiyofenol) etan

***Bu çalışmalarda nitrik asitle modifiye edilerek üretilen aynı ÇDKNT'ler kullanılmıştır.

2.8.3 Karbon nanotüplerin özellikleri ve uygulama alanları

Karbon nanotüpler;

- poröz yapı,
- büyük yüzey alanı,
- düşük yoğunluk,
- yüksek kimyasal depolama kapasitesi,
- yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık

gibi sahip olduğu benzersiz özellikleri nedeniyle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu için çok büyük bir potansiyele sahiptir.

Karbon nanotüpler, ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından keşfedildikten sonra birçok kullanım alanı bulmuştur. Karbon nanotüpler, iletken plastikler, gaz depolama, yapısal kompozit malzemeler, mikro ve nano elektronik, radar emici kaplama, ultra kondansatörler, zararlı gazlar için biyosensörler, piller, tıbbi görüntüleme ekipmanları gibi hemen hemen tüm alanlarda kullanılabilen malzemelerdir (Belloni et.al.,2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal ve Kullanılan Cihazlar

Çalışmada, 20-30 nm dış ve 5–10 nm iç çap, 0,5-200 µm uzunluk ve 40-600 m²/g yüzey alanına sahip çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) adsorban olarak kullanılmış ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan 1000 mg/L ana stok çözeltisi Th(NO₃)₄.5H₂O (Merck) deiyonize su ile çözülerek hazırlanmıştır. Denemelerde kullanılan çözeltiler istenilen miktarda ana stok çözeltisinden seyreltilerek elde edilmiştir.

Sulu çözeltilerin istenilen pH düzeyi sodyum asetat ve nitrik asit kullanılarak ayarlanmış olup, pH ölçümlerinde Metrohm 645 pH metre kullanılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu pH = 4, pH = 7 ve pH = 9 tampon çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Belirlenen deney setine göre gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için GFL 1086 sıcaklık kontrollü termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.

Toryum tayini için analizler Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES model induktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

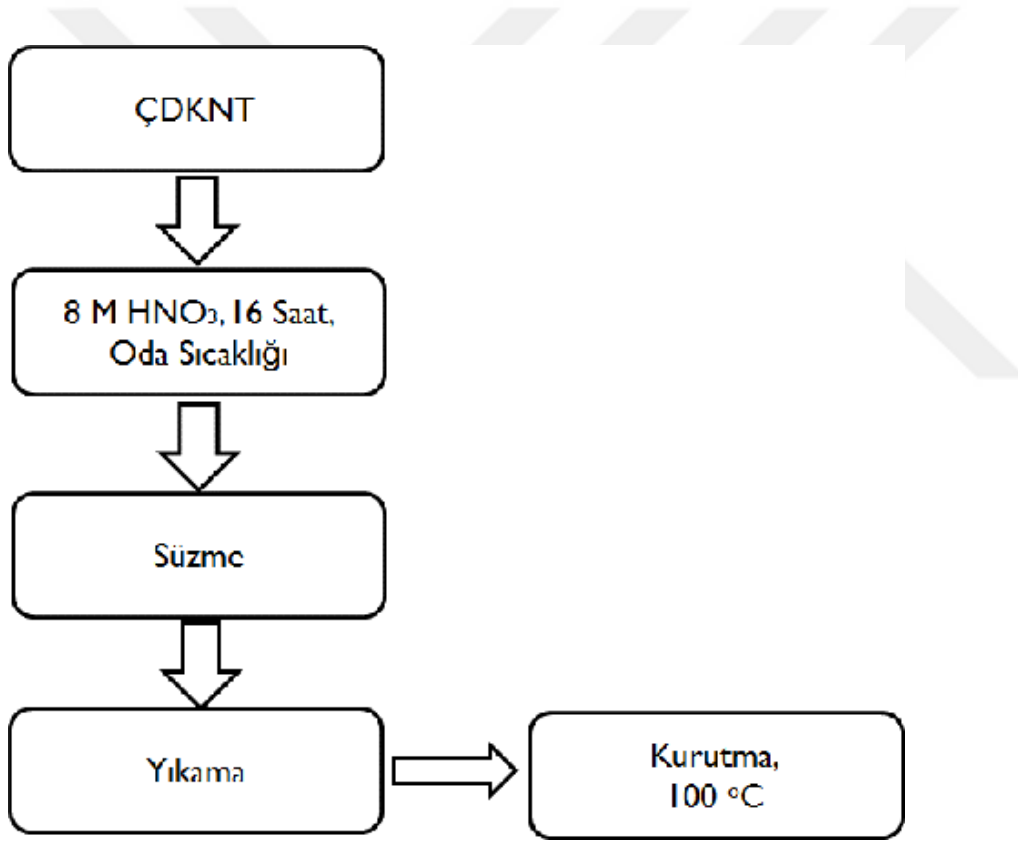
3.2 Deneysel Yöntem

3.2.1 Karbon nanotüplerin modifikasyonu

Karbon nanotüpler, ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından keşfedildikten sonra birçok kullanım alanı bulmuştur. Adsorpsiyon da bunlardan bir tanesidir. Karbon nanotüpler; poröz yapıları, geniş yüzey alanları, düşük yoğunluk, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu için çok büyük bir potansiyele sahiptir.

Literatürde karşılaşılan çalışmalarda modifikasyon işlemi sonucunda yüzeyde fonksiyonel grupların oluşması ile adsorpsiyon kapasitesinde önemli derece artış gözlenmiştir.

Çalışmada, ÇDKNT-NA olarak adlandırılan nitrik asit ile çok duvarlı karbon nanotüplerin modifikasyonu için, Belloni ve arkadaşları (2009)'nın çalışması göz önüne alınarak adsorban 8M'lık HNO_3 'de 16 saat bekletilerek modifiye edilmiştir. Süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra, modifiye edilmiş adsorban nötr duruma gelinceye kadar saf su ile yıkanmış ve kurutma işlemi 100°C 'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de modifikasyon işlemi akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Modifikasyon işlemi akış şeması

3.2.2 Toryum tayini

İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi

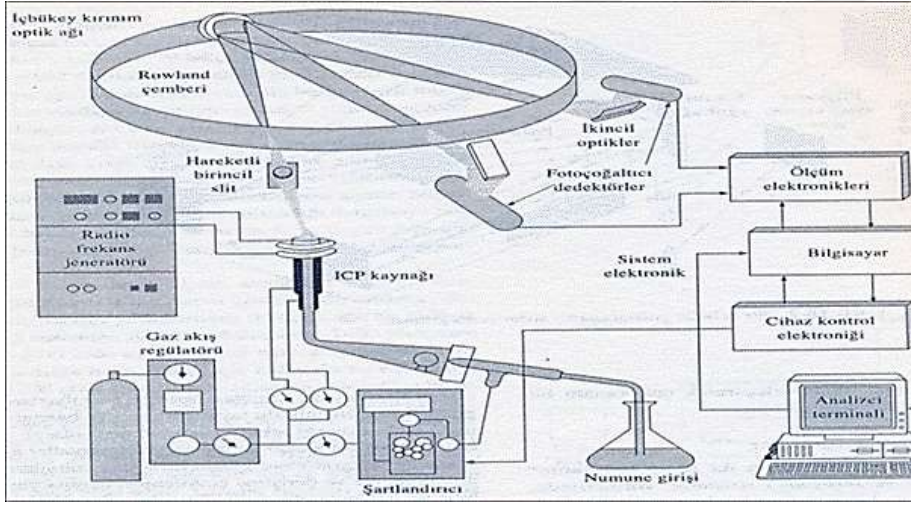
ICP/OES, sayısız örnek türünde eser elementlerin belirlenmesi için en güçlü ve popüler analitik araçlardan biridir. Temelde, bir radyofrekans deşarjında uyarılan atomlardan ve iyonlardan fotonların emisyonuna dayanmaktadır.

Örnek çözeltisi bir aerosol haline dönüştürülür ve plazmanın merkezi kanalına yönlendirilir. İndüktif olarak bağlanmış plazma (ICP) çekirdeğinde yaklaşık 10 000 K'lık bir sıcaklığa sahiptir, bu nedenle aerosol hızla buharlaşır (Goitom, 2006).

Analit elementleri, gaz halindeki serbest atomlar olarak salınır. Plazmadaki daha fazla çarpışma uyarısı atomlara ek enerji vererek uyarılmış durumlara çıkmasını sağlar. Atomları iyonlara dönüştürmek ve daha sonra iyonları uyarılmış duruma yükseltmek için genellikle yeterli enerji kullanılır. Hem atomik hem de iyonik uyarılan durum türleri bir fotonun emisyonuyla taban durumuna geçebilir. Bu fotonların, atomlar veya iyonlar için nicelenmiş enerji düzeyi yapısı tarafından belirlenen karakteristik enerjileri vardır. Toplam foton sayısı, örnekteki orijinal element konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Goitom, 2006).

Bir ICP/OES sistemi ile ilişkili enstrümantasyon oldukça basittir. ICP tarafından yayılan fotonların bir kısmı bir lens veya içbükey bir ayna ile toplanır. Bu odaklama optiği, bir monokromatör gibi bir dalga boyu seçim cihazının giriş deliğine ICP'nin bir görüntüsünü oluşturur. Monokromatörden çıkan özel dalga boyu, bir fotodetektör ile bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Sinyal, detektör elektroniği ile çoğaltılır ve işlenir, daha sonra bir kişisel bilgisayar tarafından görüntülenir ve saklanır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, ICP/OES daha yüksek bir atomizasyon sıcaklığına ve 70 elemente kadar eşzamanlı saptama yapma doğal kabiliyetine sahiptir (Goitom, 2006). ICP-OES cihazının bazı önemli avantajları şöyledir :

- ✓ Yüksek sıcaklık (7000-8000 K)
- ✓ Yüksek elektron yoğunluğu (10^{14} - 10^{16} cm³)
- ✓ Birçok element için önemli ölçüde iyonlaşma derecesi
- ✓ Eşzamanlı çok element kabiliyeti (70'in üzerinde element)
- ✓ Düşük arka plan emisyonu ve nispeten düşük kimyasal etkileşim
- ✓ Üstün doğruluk ve hassasiyet sağlayan yüksek kararlılık
- ✓ Çoğu element için mükemmel tespit limitleri ($0,1$ - 100 ng mL⁻¹)
- ✓ Geniş doğrusal çalışma aralığı (LDR) (dört ila altı sıra büyüklüğü)
- ✓ Refrakter elementlere uygulanabilirlik
- ✓ Uygun maliyetli analizler

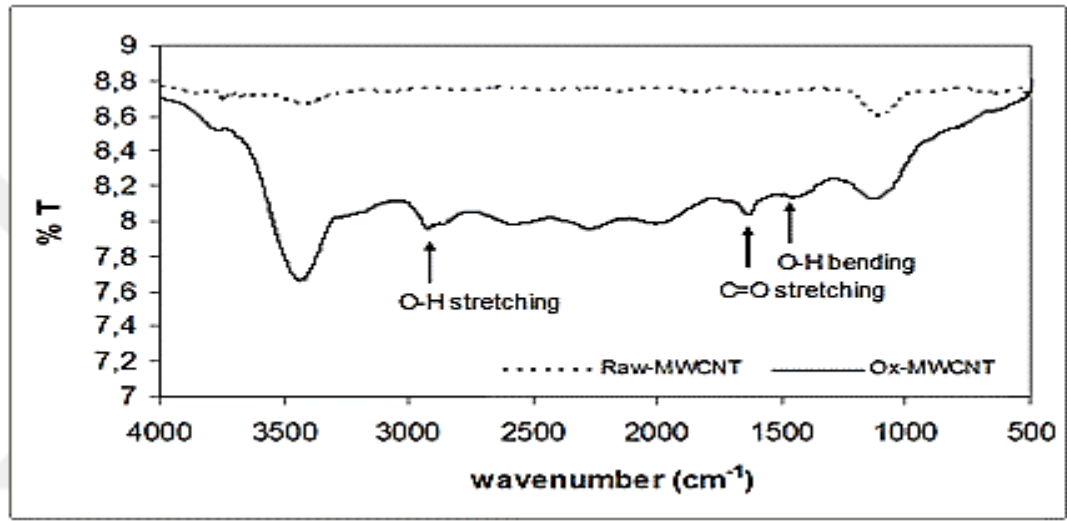


Şekil 3.2 ICP-OES sistemi şematik görünümü (Hou and Jones, 2000)

3.2.3 Karbon nanotüplerin karakterizasyonu

FTIR spektroskopisi modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının incelenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. BET yüzey alanı ve porözite gibi fiziksel özelliklerin anlaşılması, uygun adsorban üretme ve kullanılabilirliğinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, Kütahyalı ve arkadaşları (2014)'nin çalışmasında üretilmiş olan nitrik asit ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler kullanılmış olup FTIR analizi sonucu Şekil 3.3'te verilmiştir. Çalışmamızda, Şekil 3.3'ten de görüldüğü üzere modifikasyon işleminin hidroksil grupları gibi (-OH germe: 3430 cm^{-1} , -OH bükme 1430 cm^{-1} , ayrıca 1615 cm^{-1} 'deki bant -COO gerilmesine karşılık gelmektedir) ÇDKNT'lerin yüzeyinde fonksiyonel grupları oluşturduğu belirlenmiştir. BET yüzey alanı ve porözite analizleri ise Çizelge 3.1'de listelenmiştir.



Şekil 3.3 Ham ve modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin FTIR spektroskopisi (Kütahyalı Aslani et.al., 2014)

Çizelge 3.1 Ham ve modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin BET yüzey alanı ve porözite analizi (Kütahyalı Aslani et.al., 2014)

	Ham ÇDKNT	Modifiye Edilmiş ÇDKNT
BET yüzey alanı (m^2/g)	$121,1154 \pm 0.7598$	$124,6402 \pm 0.8399$
t-Plot Mikropor Alanı (m^2/g)	10,1340	7,4196
t-Plot mikropor Hacmi (cm^3/g)	0,003965	0,002624
BJH Adsorpsiyon ortalama por çapı ($4V/A$) (Å)	20,395	20,643

3.2.4 Deneysel tasarım yöntemi

Optimizasyon teorisinde, bir deney, sonuç verilerindeki değişimlerin nedenlerini belirlemek için girdi değişkenlerinin belirli bir kurala göre değiştirildiği bir dizi testtir. Montgomery'e (1996) göre;

"Deneyler araştırmanın hemen hemen her alanında yapılır ve proseslerin ve sistemlerin performansını incelemek için kullanılır. [...] Proses, bazı girdileri bir veya daha fazla gözlemlenebilir yanıtı olan bir çıktıya dönüştüren makineler, yöntemler, insanlar ve diğer kaynaklardan oluşan bir kombinasyondur. Proses değişkenlerinin bazıları kontrol edilebilirken diğer değişkenler kontrol edilemez, ancak bir test amacıyla kontrol edilebilirler. Deneyin hedefleri şunları içerir: yanıtı hangi değişkenlerin en çok etkilediğini belirleme, yanıtın neredeyse her zaman arzu edilen en iyi değere yakın olmasını sağlayacak şekilde denetim içinde nerelerde bulunacağını belirleme, böylece yanıtta değişkenlik küçük, kontrol edilemeyen değişkenlerin etkisi en aza indirilir."

Deneyleerin amacı aslında optimizasyondur. Deneysel tasarım, gerçekleştirilecek deneyleerin seçiminde etkili bir şekilde yol göstermek için kullanılan teknikler için verilen addır. Genellikle, deneysel hata içeren veriler dahil edilir ve sonuçlar hataya göre önemli ölçüde etkilenebilir. Bu nedenle, verileri uygun istatistiksel yöntemlerle analiz etmek daha iyidir (Cavazzuti, 2013).

Deneysel tasarımdaki istatistiksel yöntemlerin temel prensipleri tekrarlama, randomizasyon ve bloke etme yöntemidir. Tekrarlama, daha kesin bir sonuç (örnek ortalama değeri) elde etmek ve deney hatasını (örnek standart sapmayı) tahmin etmek için deneyin tekrarlanmasıdır. Randomizasyon, denemenin gerçekleştirileceği rastgele sırayı belirtir.

Bu şekilde, bir setteki bir koşul ne önceki setin koşuluna ne de sonraki setin koşuluna bağlı olmaktadır. Bloklama, bilinen bir sistematik sapma etkisinin izole edilmesini ve ana etkilerin gizlenmesini önlemeyi amaçlamaktadır. Bu durum, denemeleri birbirine benzer gruplar halinde düzenleyerek başarılıdır. Bu şekilde, değişkenlik kaynakları azaltılır ve hassaslık geliştirilir (Cavazzuti, 2013).

İstatistiksel deneysel tasarım, DOE'nin altında yatan temel fikirlerle birlikte 1920'lerde Sir Ronald Aylmer Fisher'in eserlerinden doğmuştur. Fisher, modern istatistik biliminin temellerini oluşturan istatistikçidir. İstatistiksel deneysel tasarımın ikinci dönemi, 1951'de Box and Wilson'un fikri endüstriyel deneylere uygulayan ve RSM'yi (Responce Surface Methodology / Yüzey Yanıt Yöntemi) geliştiren çalışmasıyla başlamıştır.

1980'lerde Genichi Taguchi'nin çalışmaları, çok tartışmalı olmasına rağmen, istatistiksel deneysel tasarımı popüler hale getirme konusunda belirgin bir etkiye sahiptir ve kalite gelişimi açısından sahip olabileceği önemi vurgulamıştır (Cavazzuti, 2013).

Deneysel tasarım gerçekleştirmek için problemin tanımlanması ve deney tasarımcısı tarafından faktörler veya parametreler olarak adlandırılan değişkenlerin seçilmesi gereklidir. Bir tasarım alanı veya ilgilenilen bölge tanımlanmalıdır, yani her değişken için bir değişkenlik aralığı belirlenmelidir.

Değişkenlerin DOE'de varsayabileceği değerlerin sayısı kısıtlıdır ve genellikle küçüktür. DOE tekniği ve seviye sayısı, verilebilecek deney sayısına göre seçilmelidir. Terim seviyeleri ile, bir değişkenin kendi ayrıştırmasına göre varsayabileceği farklı değerlerin sayısı anlamına gelir. Düzeylerin sayısı genellikle tüm değişkenler için aynıdır, ancak bazı DOE teknikleri, her değişken için düzey sayısının farklı olmasına izin verir. Deneysel tasarımda, gerçekleştirilecek deneylerin amaç fonksiyonu ve kümesine sırasıyla yanıt değişkeni (response variable) ve örnek alanı (sample space) denmektedir (Cavazzuti, 2013).

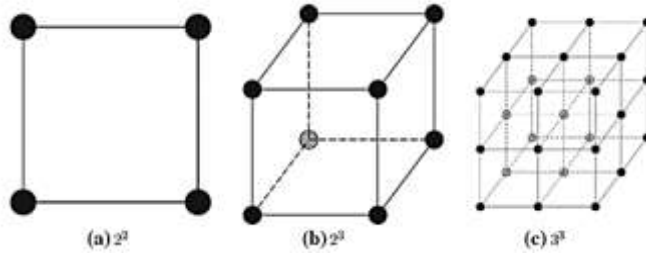
3.2.4.1 Tam faktöriyel deney tasarımı

Tam faktöriyel, muhtemelen deneysel tasarımın en yaygın ve anlaşılması kolay stratejisidir. Bu tasarımda, parametreler ve o parametrelere ait tüm değişken seviyeler bir kombinasyon halinde denenmektedir. En basit form olan 2 seviyeli tam faktöriyel tasarımda, k tane faktör ve her faktör başına $L = 2$ seviye bulunmaktadır. Bu iki seviye, yüksek (high) "h" ve düşük (low) "l" olmak üzere

ya da aynı anlamı içeren “+1” ve “-1” olarak adlandırılmaktadır (Cavazzuti, 2013).

Literatürde tasarım alanının merkez noktasının da örneklere eklendiği tam faktöriyel tasarımlarla karşılaşılabilir. Merkezi nokta, tüm parametrelerin düşük ve yüksek seviyeleri arasındaki ortalama bir değere sahip ve 2^k tam faktöriyel tablolarda "m" (ortalama değer) veya "0" ile gösterilmekte olan kısımdır (Cavazzuti, 2013).

Tam faktöriyel deney tasarımlarında, uygulanacak deney sayısı 2 seviyeli deneylerde 2^k , 3 seviyeli deneylerde ise 3^k ile hesaplanmaktadır. Bu durumda, 3 parametrenin ($k=3$) inceleneceği 2 seviyeli deneylerde uygulanacak deney sayısı 2^3 yani 8 olacaktır.



Şekil 3.4 L^k Tam faktöriyel deney tasarımı örnekleri (Cavazzuti, 2013)

Tam faktöriyel tasarımların avantajı, verilerin çok verimli bir şekilde kullanılması ve parametrelerin etkilerinin karıştırılmamasıdır, böylece ana ve etkileşim etkilerini net bir şekilde değerlendirmek mümkündür (Cavazzuti, 2013).

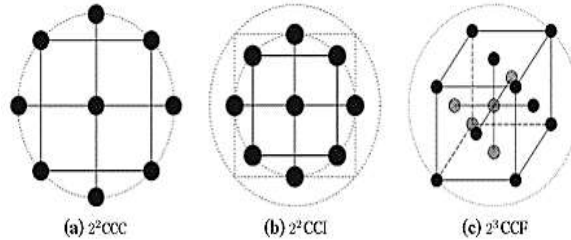
3.2.4.2 Merkezi kompozit tasarım

Merkezi kompozit tasarımı, merkez ve eksen noktalarının eklendiği bir tam faktöriyel tasarımdır. İkinci dereceden bir model merkezi kompozit tasarımlarla (CCD) verimli bir şekilde oluşturulabilmektedir (Cavazzuti, 2013).

Bu tasarımda deney sayısı, $N = 2^k + 2k + 1$ denklemi ile bulunmaktadır. 2^k , faktöriyel noktaları, $2k$ eksen noktalarını ve 1 ise merkezi noktaları

göstermektedir. Merkezi nokta ile her bir tam faktöriyel örnek arasındaki uzaklık 1'e normalleştirilirse eksen noktalarının merkez noktadan uzaklığı farklı şekillerde seçilebilir :

- Eğer 1'e ayarlanırsa, tüm örnekler merkez noktanın merkezinde (merkezi kompozit sınırlandırılmış veya CCC) ortalanmış bir hiperküre üzerine yerleştirilir. Yöntem, her bir faktör için beş seviyeyi gerektirir (Cavazzuti, 2013).
- Eğer $\frac{\sqrt{k}}{k}$ değerine ayarlanırsa, parametrenin değeri 2^k tam faktöriyel (merkezi kompozit yüzlü veya CCF) seviyesinde kalır. Yöntem, her bir faktör için üç seviyeyi gerektirir (Cavazzuti, 2013).
- Sınırlandırılmış merkezi kompozit gibi bir örnekleme isteniyorsa ancak seviyeler için belirtilen sınırlar ihlal edilemezse, CCC tasarımı tüm örneklerin merkez noktadan $\frac{\sqrt{k}}{k}$ 'ya eşit uzaklığa sahip olması için ölçeklenebilir (merkezi kompozit yazılı veya CCI). Yöntem, her bir faktör için beş seviyeyi gerektirir (Cavazzuti, 2013).
- Eğer mesafe, $\frac{\sqrt{k}}{k}$ dan küçük (tasarım alanının içindeki eksen noktaları), ya da 1'den küçük (hiperkürenin içindeki eksen noktaları) ya da 1'den büyük (hiperkürenin dışındaki eksen noktaları) gibi herhangi başka bir değere ayarlanırsa, merkezi kompozit ölçekli (CCS)'den bahsedilir. Yöntem, her bir faktör için beş seviyeyi gerektirir. Şekil 3.5, merkezi kompozit deneysel tasarımların birkaç grafiksel örneğini göstermektedir (Cavazzuti, 2013).



Şekil 3.5 Merkezi kompozit deneysel tasarım örnekleri (Cavazzuti, 2013)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Hazırlanması

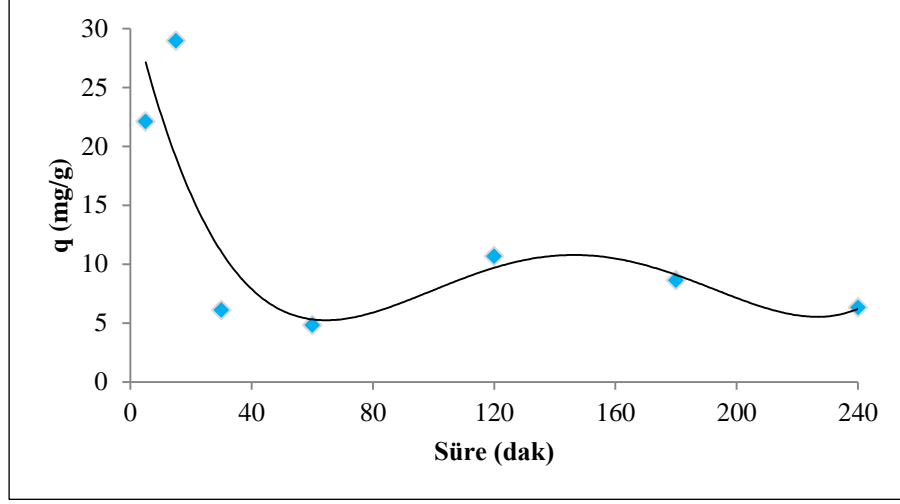
Çok duvarlı karbon nanotüpler ile toryum adsorpsiyonunun incelenmesini amaçlayan çalışmamızda, modifikasyon işlemi HNO_3 ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç toryum konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi adsorpsiyona etki eden parametreler incelenerek optimum koşullar saptanmış ve sonuçlar niteliğinde toryum adsorpsiyonunda çok duvarlı karbon nanotüplerin adsorban olarak kullanımı yorumlanmıştır.

4.2 Toryum Ön Alım Denemeleri

Çok duvarlı karbon nanotüpler ile toryum adsorpsiyonunda sürenin etkisinin incelenmesi amacıyla 5 dakika ile 240 dakika arasında denemeler gerçekleştirilmiştir. Cam tüplerde 50 mg/L'lik pH'si 3 olan 10 ml toryum çözeltileri 0,005 g modifiye ÇDKNT'ler üzerine eklenerek 30°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda örnekler süzülerek, çözeltide kalan toryum miktarı ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanmış olan alım kapasiteleri (q), dağılım katsayıları (K_d) ve adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.1'de listelenmiş, Şekil 4.1'de grafik ile gösterilmiştir. Ön denemeler ile gerçekleştirilmiş olan toryum adsorpsiyonuna sürenin etkisinin incelenmesi sonucu 15 dakika temas süresi optimum süre olarak saptanmış olup deneysel tasarım yönteminde belirlenen deney setindeki denemeler bu sonuca göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 ÇDKNT'ler ile toryum adsorpsiyonunda sürenin etkisi

Süre (dakika)	q (mg/g)	K_d (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
5	22,10	790,15	28,29
15	28,93	1205,28	38,46
30	6,11	170,08	7,97
60	4,82	132,26	6,54
120	10,66	317,44	13,89
180	8,63	250,50	11,71
240	6,30	176,08	8,23



Şekil 4.1ÇDKNT ile toryum adsorpsiyonunda sürenin etkisi sonucu alım kapasiteleri

Alım kapasitesi q , dağılım katsayısı K_d ve adsorpsiyon verimi aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır :

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{mg/g})$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{mg/L})$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Burada;

C_0 : Başlangıç toryum konsantrasyonu (mg.L^{-1})

C_e : Denge durumundaki toryum konsantrasyonu (mg.L^{-1})

V : Çözelti hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

4.3 Toryum Adsorpsiyonuna Etki Eden Bağımsız Değişkenlerin İncelenmesi

Modifiye edilmiş ÇDKNT örneği için toryum alım denemeleri merkez noktalarda 6 tekrar ile üç farklı bağımsız değişkenin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada incelenen değişken aralıkları ve seviyeleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çizelge 4.3, “Merkezi Kompozit Tasarımı” modeli ile belirlenen 20 adet denemenin koşullarını özetleyerek göstermektedir.

Çizelge 4.2 Bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları

Parametreler	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Sıcaklık (°C)	14	20	30	40	46
[Th] (mg/L)	1,26	25	62,5	100	123,7
pH	1,36	2	3	4	4,63

Çizelge 4.3 Üç bağımsız değişken ile CCD modeline göre belirlenen deney tasarımı

Deneme No	Sıcaklık(°C)	[Th] (mg/L)	pH	Deneme No	Sıcaklık(°C)	[Th] (mg/L)	pH
1	-1	-1	-1	11	0	0	0
2	-1	+1	+1	12	0	0	0
3	+1	-1	+1	13	0	0	$-\alpha$
4	+1	+1	-1	14	0	0	$+\alpha$
5	0	0	0	15	0	$-\alpha$	0
6	0	0	0	16	0	$+\alpha$	0
7	-1	-1	+1	17	$-\alpha$	0	0
8	-1	+1	-1	18	$+\alpha$	0	0
9	+1	-1	-1	19	0	0	0
10	+1	+1	+1	20	0	0	0

4.4 Deneysel Tasarım Sonuçları

İkinci dereceden polinomal eşitlik esas alınarak HNO₃ ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine toryum adsorpsiyonuna başlangıç toryum konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi analiz edilmiştir. Yapılan çalışmanın istatistiksel analizleri %95 güven aralığı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

Optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir. Denklemden a_0 kesişme terimini, a_i lineer etkileri, a_{ii} ikinci dereceden etkileri, a_{ij} ise incelenen parametreler arasındaki ikili etkileşimleri göstermektedir.

$$y_i = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_{ii}^2 + \sum a_{ij} X_i X_j$$

Çizelge 4.4 Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi

Kaynak	DF	Seq SS	Ortalama	Adj MS	F	P
Regresyon	9	5947,27	5947,27	660,808	93,91	0
Lineer	3	5057,76	144,73	48,242	6,86	0,009
pH	1	3611,92	62,9	62,898	8,94	0,014
[Th]	1	1425,79	0,29	0,288	0,04	0,844
Sıc.	1	20,05	112,36	112,364	15,97	0,003
Kare	3	421,69	440,54	146,847	20,87	0
pH*pH	1	79,02	76,96	76,956	10,94	0,008
[Th]*[Th]	1	255,4	226,54	226,543	32,2	0
Sıc.*Sıc.	1	87,27	92,52	92,515	13,15	0,005
Etkileşim	3	467,82	467,82	155,94	22,16	0
pH*[Th]	1	431,9	433,48	433,479	61,6	0
pH*Sıc.	1	29,58	29,81	29,811	4,24	0,067
[Th]*Sıc.	1	6,34	6,34	6,341	0,9	0,365
Artık Değerler	10	70,37	70,37	7,037		
Uygunluk Eksikliği (Lack-of-Fit)	5	61,38	61,38	12,275	6,83	0,027
Hata	5	8,99	8,99	1,798		
Toplam	19	6017,64				

Regresyon analizi sonuçlarında dikkat edilmesi gereken iki nokta vardır. Bunlardan ilki olan P değerinin $< 0,05$ olması o etkenin anlamlı olarak kabul edildiğini göstermektedir. Belirtilen $0,05$ değerinden daha büyük değerlere sahip olan P değerleri ise bize etkisini incelemiş olduğumuz parametrenin anlamsız olduğunu, yani yapılan çalışma üzerine etkisi olmadığını belirtmektedir. Diğer bir önemli nokta olan uygunluk eksikliği (Lack-of-fit) değerinin $0,01$ 'den daha büyük bir değere sahip olması ise bize uygulamış olduğumuz Merkezi Kompozit Tasarımı modelinin uygunluğunu göstermektedir.

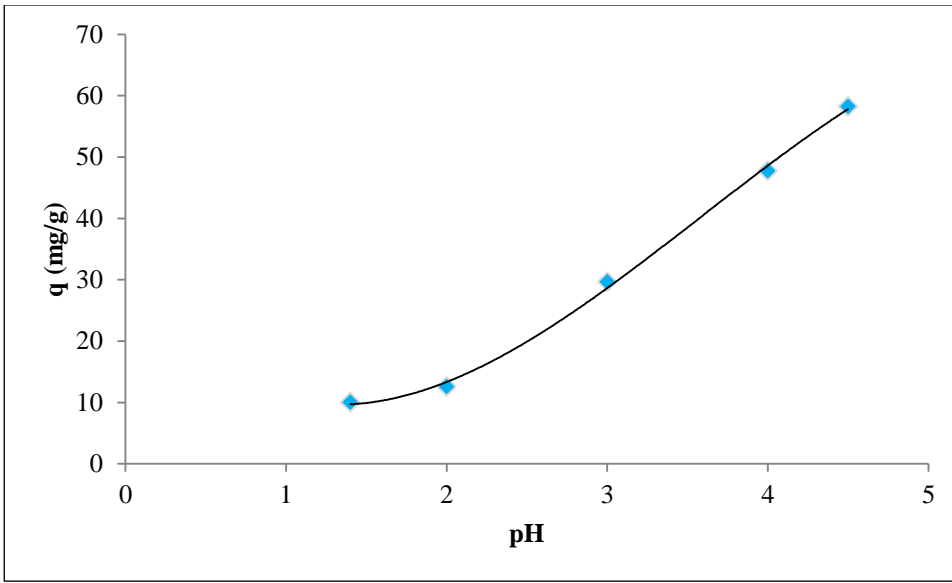
Katsayılar kullanılarak oluşturulan ve optimum koşulların saptanmasında ve cevap yüzey grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan ikinci dereceden polinomal denklem aşağıda gösterilmiştir.

$$Y \left(\frac{mg}{g} \right) = 52,87 - 17,14 \times pH - 0,028 \times [Th] - 2,21 \times Sıc. + 2,58 \times pH^2 - 0,0035 \times [Th]^2 - 0,027 \times Sıc.^2 + 0,22 \times pH \times [Th] + 0,19 \times pH \times Sıc. + 0,003 \times [Th] \times Sıc$$

$$R^2 (adj.) = 97,78 \%$$

4.4.1 pH etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'si, yüzey yükü, metal türleri ve yüzey metal bağlanma bölgelerini etkilemesi açısından adsorpsiyon çalışmaları sırasında dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Bu nedenle, pH'nin ÇDKNT'ler tarafından toryum adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla denemeler 1,36 – 4,63 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda pH'nin etkisi gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

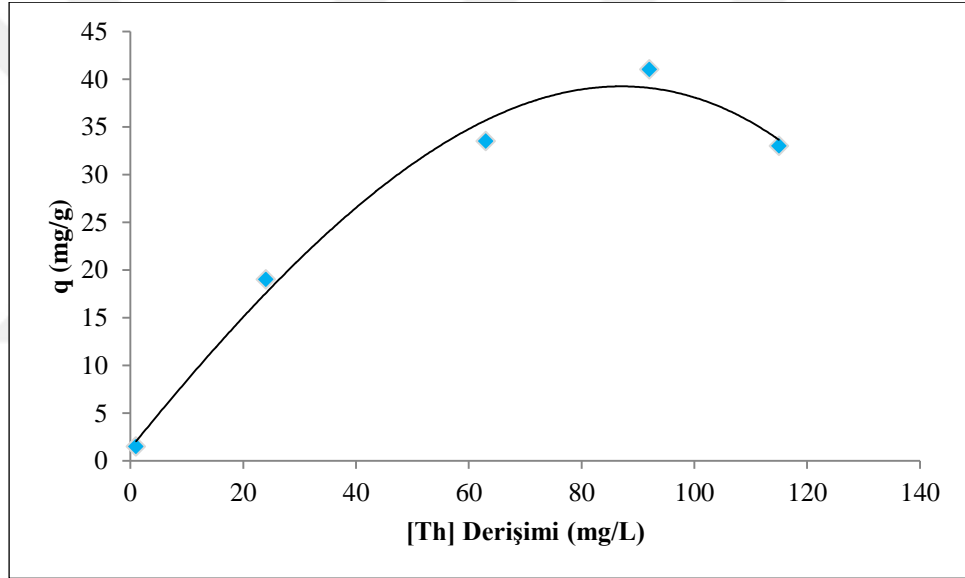
Çalışmada, regresyon analizi sonucu modifiye ÇDKNT üzerine toryum adsorpsiyonunda pH etkisi ($P = 0,014$) anlamlı ($P < 0,05$) bulunmuştur. Grafikten de görüldüğü üzere pH arttıkça toryum alım kapasitesi artmaktadır. Bu durum, pH artışı ile modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerindeki toryum adsorpsiyonunun artışı adsorbanın yüzey yükü ve fonksiyonel grupların ayrışması açısından yüzey özellikleri ile ilgili olduğu yorumlanabilir (Wang, et.al., 2013). Ayrıca, serbest toryum iyonu pH 3'ün altında baskın olmasına karşın, pH 3 ile 4.5 arasında 1:1 ve 1:2 hidroksi kompleksler baskındır. pH 4.5'in üstünde ise $\text{Th}(\text{OH})_4$ major komplekstir (Langmuir, 1980).

Düşük pH'lerde alım kapasitesi düşüktür, çünkü modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerindeki fonksiyonel gruplar protonlanmış olmakta ve bu durumda

hidronyum iyonu Th^{+4} ile rekabetçi iyon olarak davranmaktadır. Yüksek pH'lerde ise; deprotonasyon gerçekleştiği için negatif yük yoğunluğu artmasıyla toryum alım kapasitesinde artış gözlenmektedir (Wang, et.al., 2013).

4.4.2 Başlangıç toryum konsantrasyonu etkisi

Değişen konsantrasyonlardaki toryum çözeltileri 10 mL'lik kapaklı cam tüplerde 0,005 g adsorban üzerine eklenerek 15 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çözeltideki başlangıç toryum konsantrasyonuna bağlı olarak modifiye edilmiş ÇDKNT'ler tarafından toryum alım kapasitesi (mg.g^{-1}) adsorpsiyonu Şekil 4.3'de gösterilmektedir.

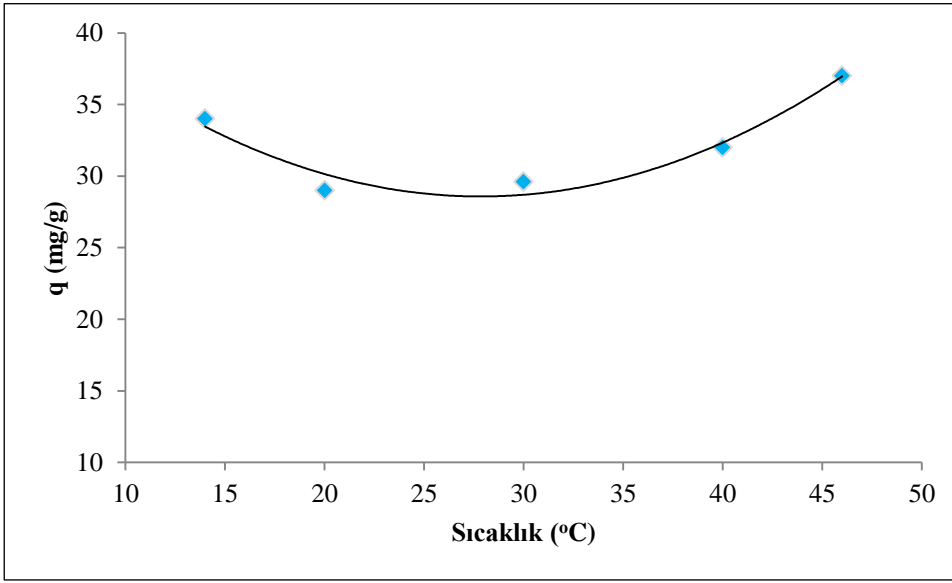


Şekil 4.3Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda [Th] konsantrasyonu etkisi

Grafikte, toryum konsantrasyonundaki artış ile adsorpsiyonun arttığını, maksimuma ulaştığını ve daha sonra azaldığını göstermektedir. Bu, modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu ile ilişkilendirilebilir. Doygunluğa eriştikten sonra artık toryum adsorpsiyonu gerçekleşmemekte, dolayısıyla alım kapasitesi de azalmaktadır (Deb et.al., 2013). Regresyon analizi sonucunda, başlangıç toryum konsantrasyonu etkisi ($P = 0,844$) anlamsız ($P > 0,05$) olarak bulunmuştur.

4.4.3 Sıcaklık etkisi

Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 14°C ile 46°C arasında farklı değerlere sahip denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'te sıcaklığın modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonuna etkisi gösterilmektedir. Çalışmada, regresyon analizi sonucu modifiye ÇDKNT üzerine toryum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($P = 0,003$) anlamlı ($P < 0,05$) bulunmuştur.

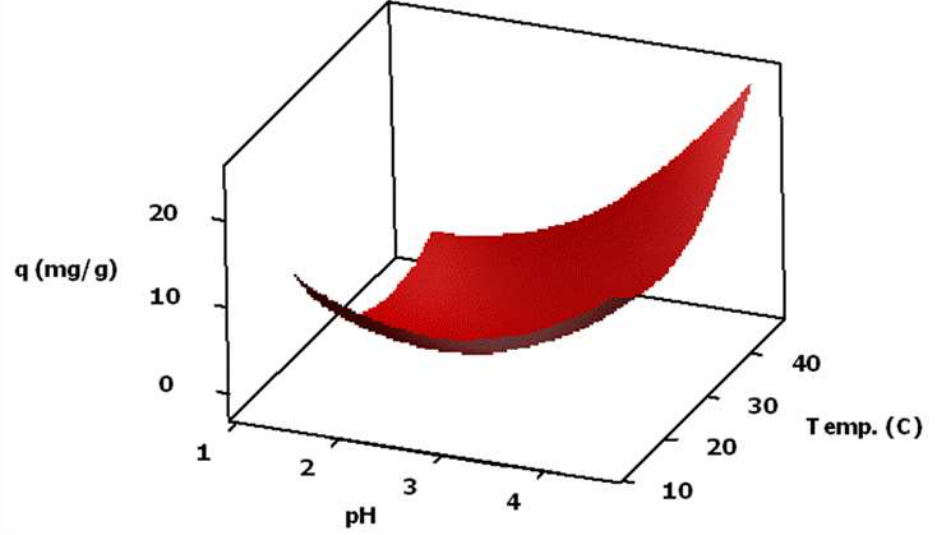


Şekil 4.4 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

4.5 İkili Etkileşimler

4.5.1 pH ve sıcaklık etkisi

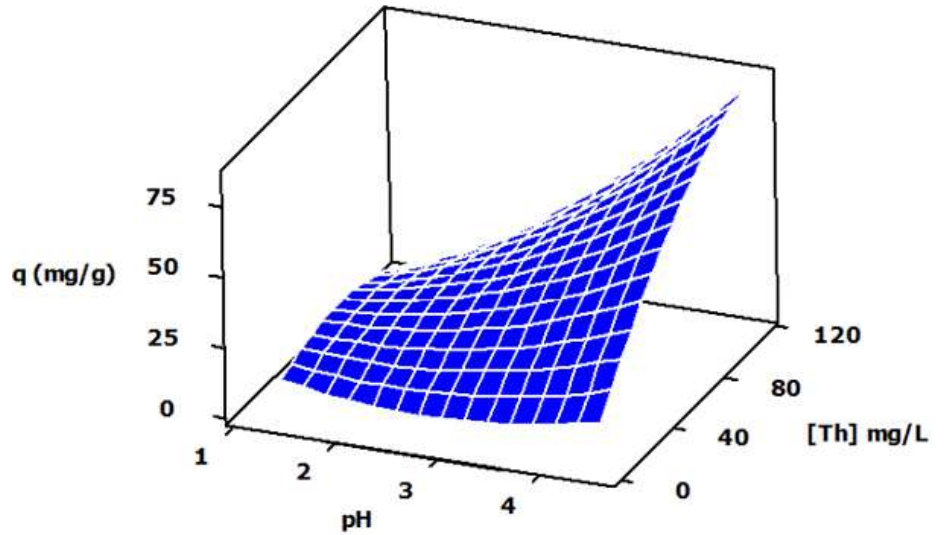
pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkileşimi, regresyon analizi yöntemine göre anlamlı bulunmamıştır ($P < 0,05$; $P = 0,067$). Katsayısının sıfırdan büyük olması (0,19) ise, adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerinde toryum adsorpsiyonunda pH ve sıcaklığın ikili etkisi Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda pH ve sıcaklığın etkisi

4.5.2 Başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH etkisi

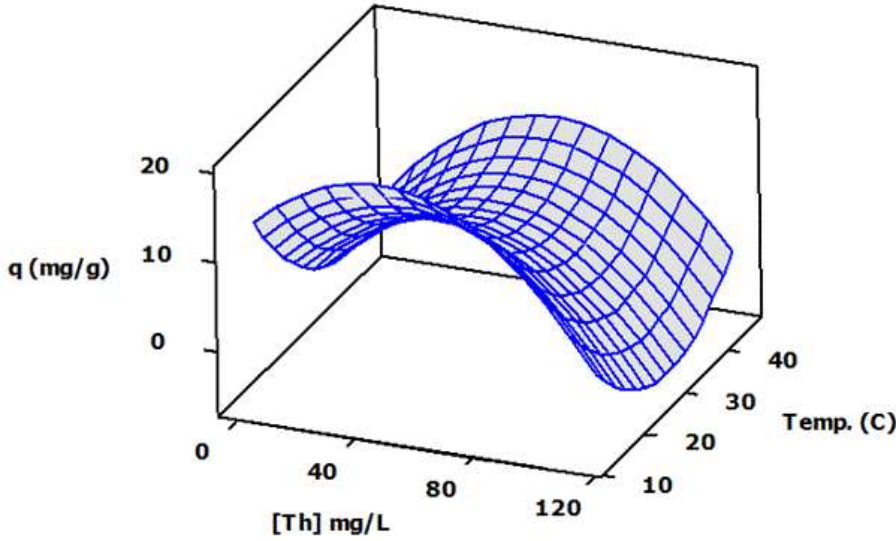
Başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH'nin adsorpsiyona ikili etkileşimi, regresyon analizi yöntemine göre anlamlı bulunmuştur ($P < 0,05$; $P = 0$). Katsayısının sıfırdan büyük olması (0,22) ile, adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğu anlaşılmaktadır. Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerinde toryum adsorpsiyonunda başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH'nin ikili etkisi Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH'nin etkisi

4.5.3 Başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

Regresyon analizi sonucu, başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi anlamlı bulunmamıştır ($P < 0,05$; $P = 0,365$). Adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğu ise katsayısının sıfırdan büyük olması (0,003) ile anlaşılmaktadır. Şekil 4.7’de başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine ikili etkileşimi gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Modifiye edilmiş ÇDKNT’ler üzerine toryum adsorpsiyonunda başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

4.5.4 Toryum alımında standart sapma

Alım denemeleri için elde edilen optimum koşullarda (0,005 g modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp, $[Th]=100$ ppm, $pH=4$, 15 dakika temas süresi, $25^{\circ}C$ sıcaklık) yapılan 10 ayrı deneme sonucu ortalama alım kapasitesi ve buna ilişkin standart sapma hesaplanarak $65,75 \pm 2,23$ $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aynı adsorbanın kullanıldığı stronsiyum ve uranyum adsorpsiyonu üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda alım kapasitesinin sırasıyla 26 $mg.g^{-1}$ ve $43,91$ $mg.g^{-1}$ olarak belirlendiği görülmektedir (Bkz. Çizelge 2.10). Çalışmamız sonucu elde edilen yüksek alım kapasitesi değeri ile modifiye edilmiş ÇDKNT’lerin toryum adsorpsiyonu için daha etkin bir adsorban olduğu saptanmıştır.

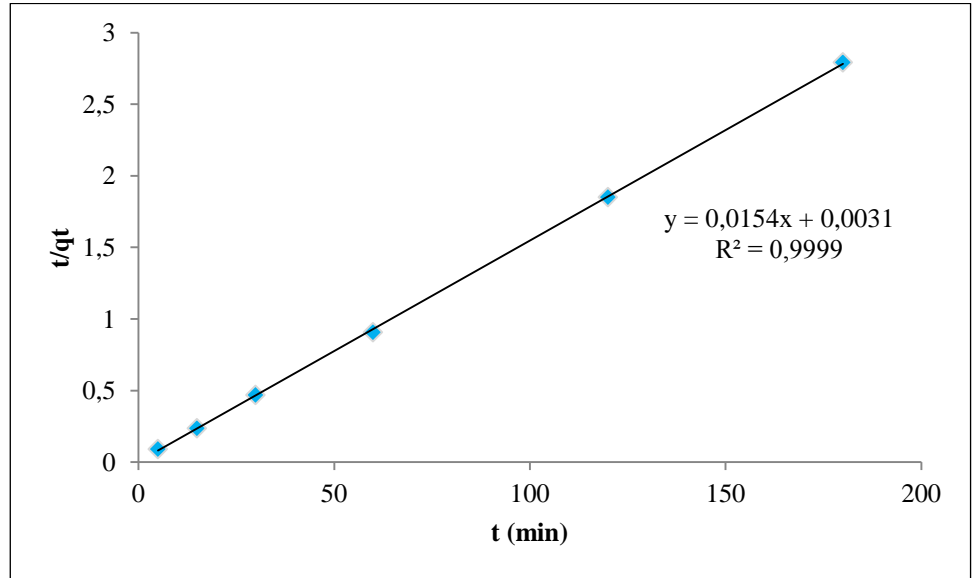
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Toryum-modifiye ÇDKNT sisteminin spesifik hız sabitini belirlemek için, bu çalışmada, aşağıdaki şekilde verilen bir Psuedo ikinci dereceden hız denklemi kullanılmıştır :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Burada q_t herhangi bir zamanda (mg/g) ÇDKNT üzerinde adsorbe edilen toryum miktarı ve K_2 (g/mg.s) adsorpsiyonun pseudo-ikinci derece hız sabitidir.

t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilmesinden elde edilen grafik Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Düz doğru sorpsiyon kinetiğinin psuedo-ikinci dereceden hız eşitliği ($R^2 = 0,9999$) tarafından çok iyi tanımlandığını belirtmektedir. Doğrunun eğiminden ve grafiği kestiği noktadan hesaplanan $q_e = 64,935 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $K_2 = 0,0765 \text{ g.(mg.s)}^{-1}$ değerlerine sahiptir. Bu kinetik, toryumun ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonu için Chen ve ark. (2007) tarafından bulunan değerler ile desteklenmektedir.



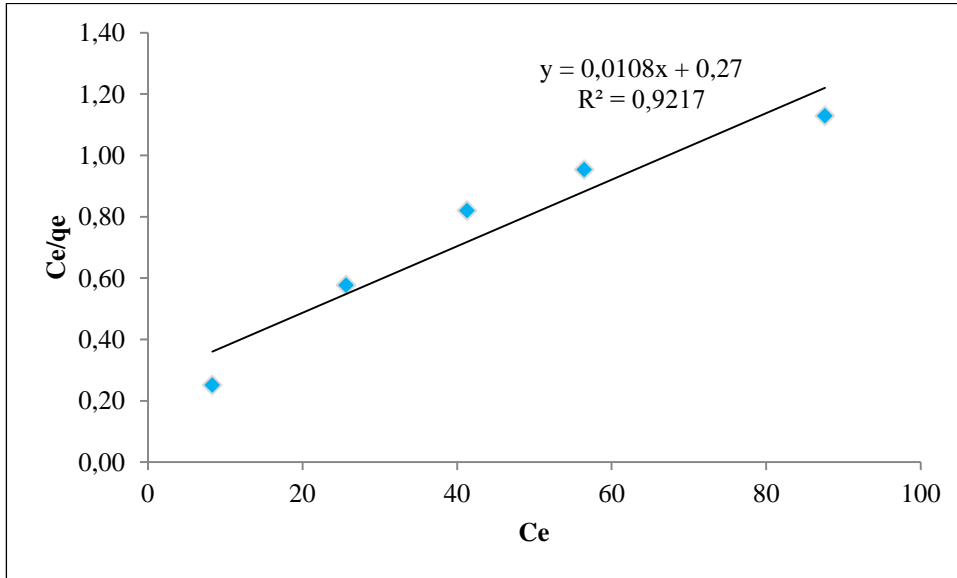
Şekil 4.8 Toryumun ÇDKNT'lere adsorpsiyonu için psuedo ikinci dereceden kinetik grafiği

4.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesinin kimyasal özelliklerini anlamak için Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmıştır. Çalışmada, izoterm modelleri optimum koşullarda, 25 mg.L⁻¹ ile 150 mg.L⁻¹ aralığında değişen toryum konsantrasyonu değerlerinde incelenmiştir. Bir dizi adsorpsiyon prosesine başarılı bir şekilde uygulanan Langmuir denklemi (Langmuir, 1918),

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{n_m} + \frac{1}{bn_m}$$

Burada, C_e : dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L), q_e : 1 gram adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g), n_m ve b sırasıyla bağlanma bölgelerinin toplam sayısı ve adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabitleridir. Şekil 4.9'da Langmuir izotermi gösterilmektedir. Langmuir sabitleri Çizelge 4.5'te listelenmiştir.



Şekil 4.9 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

Şekil 4.9'a göre Langmuir sabiti b , $0,04 \text{ L.mg}^{-1}$ ve n_m ise $92,59 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. R^2 değeri $0,9217$ olarak bulunmuştur ve etkin bir değerdir. Dolayısıyla adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiği yorumu yapılabilir.

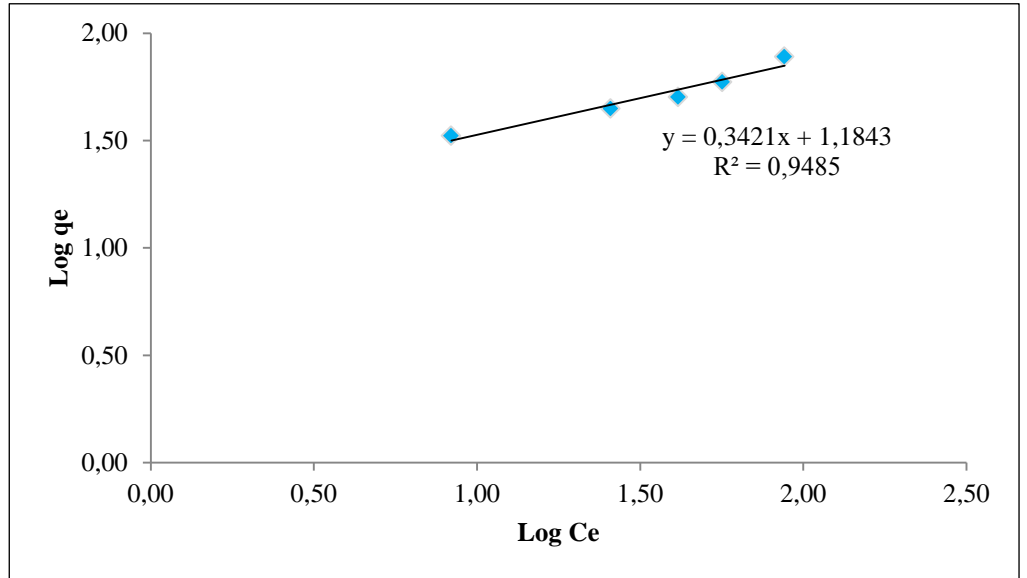
Freundlich modeli, heterojen yüzeylerdeki ideal olmayan ve çok katmanlı sorpsiyon prosesleri için geçerlidir (Kütahyalı et.al., 2014). Bu çalışmada toryumun adsorpsiyonu için uygulanan Freundlich denklemi aşağıdaki gibidir :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Burada K_F ve n sırasıyla sorpsiyon kapasitesi ve sorpsiyon yoğunluğuyla ilgili Freundlich sabitleridir. Eşitliğin doğrusal formda yeniden düzenlenebilmesi ile aşağıdaki denklem elde edilmektedir :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Freundlich izotermi Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

Doğrunun eğiminden ve grafiği kestiği noktadan elde edilen verilere göre hesaplanan Freundlich sabitleri Çizelge 4.5'te listelenmiştir. Freundlich izotermine ait R^2 değerinin 1'e yakın (0,9482) olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon Freundlich izotermi ile açıklanabilmekte ve adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olma ihtimali bulunmaktadır.

Hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinde yüksek değere sahip korelasyon katsayılarına ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum, adsorban olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin çok yüksek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olması ile açıklanmaktadır.

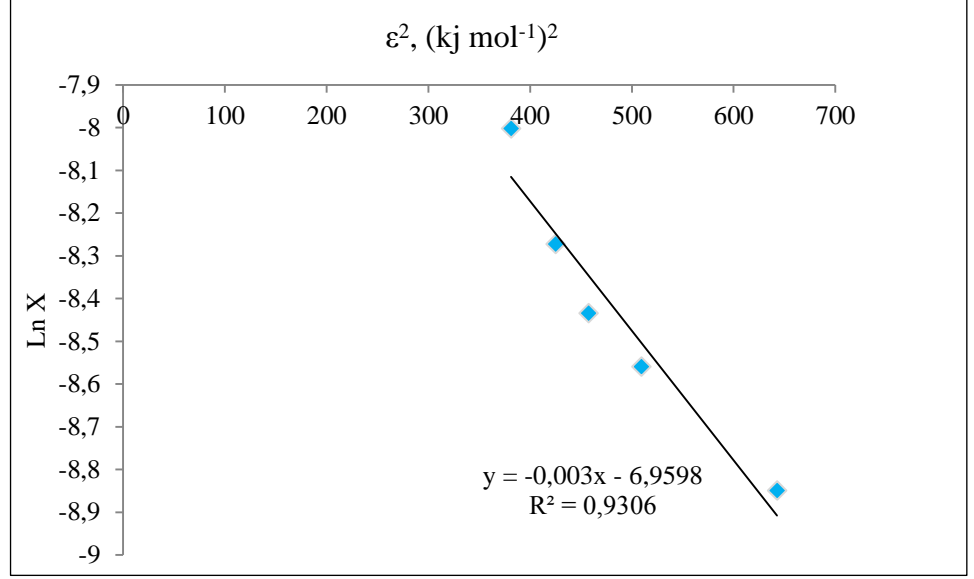
D-R izoterm modeli, düşük konsantrasyon aralıklarında geçerlidir ve hem homojen hem de heterojen yüzeylerde sorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır (Celebi et.al., 2009). D-R izoterm modeli ile ilgili olarak, doğrusallaştırılmış D-R denklemi şu şekilde yazılabilir :

$$\ln X = \ln X_m + K_{D-R} \varepsilon^2$$

Burada X adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen toryum miktarıdır (mol.kg^{-1}), X_m teorik adsorpsiyon kapasitesidir, K_{D-R} adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir ve Polanyi potansiyeli olarak tanımlanan ε , aşağıdaki eşitlik ifade edilmektedir :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Şekil 4.11 iyi bir doğrusallık sergileyen ($R^2 = 0,9306$) D-R izotermi olarak tanımlanan $\ln X$ ile ε^2 arasındaki grafiği göstermektedir. Doğrusal fonksiyonun eğimi ve kesim noktasından hesaplanan sırasıyla, K_{D-R} ve X_m sabitleri, Çizelge 4.5'te listelenmiştir.



Şekil 4.11 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda D-R izotermi

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi, E_{D-R} , çözeltideki bir mol maddenin katı yüzeyine tutunması sırasındaki serbest enerji değişimi olarak tanımlanır. D-R model'e göre, aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir :

$$E_{D-R} = (-2K_{D-R})^{-1/2}$$

Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonuna ait D-R izotermine göre, ortalama adsorpsiyon enerjisi optimum sıcaklık olan 293,15 K için 12,91 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, 8 ile 16 kJ.mol⁻¹ aralığında olması nedeniyle, iyon değişimi mekanizmasının gerçekleştiğini belirtmektedir.

Wang ve ark. (2011) tarafından yapılan modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında, D-R izotermi 293,15 K, 313,15 K ve 333,15 K sıcaklıklarında incelenmiştir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değerleri sırası ile, 9,1 kJ.mol⁻¹, 10 kJ.mol⁻¹ ve 10,4 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda, çok duvarlı karbon nanotüplerin oksidasyonu sonucu yüzeyde fonksiyonel grupların oluşması ile iyon değişimine elverişli hale geldiği çalışmamız ile desteklenmiştir.

Çizelge 4.5 Toryumun ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

İzoterm Tipleri	Katsayılar		
	Langmuir	R^2	n_m (mg.g ⁻¹)
0,9217		92,59	0,04
Freundlich	R^2	K_F (mg.g ⁻¹)	n
	0,9485	15,29	2,93
D-R	R^2	E (kJ.mol ⁻¹)	
	0,9306	12,91	

4.8 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

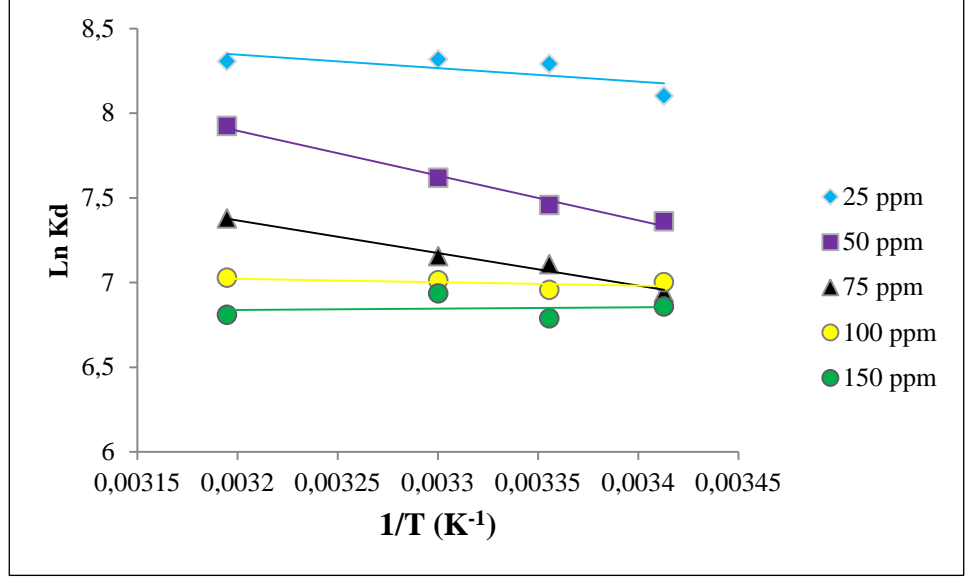
Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH_{ads}^o), standart entropi değişimi (ΔS_{ads}^o) ve Gibbs standart serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}^o) gibi termodinamik veriler incelenmiştir. ΔH^o ve ΔS^o değerleri, $\ln K_d$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen doğrusal çizgisinin sırasıyla eğimi ve kesişim noktasından aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_{ads}^o}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^o}{RT}$$

Burada R evrensel gaz sabitidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG^o ise, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır :

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T\Delta S_{ads}^o$$

Farklı sıcaklıklarda toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonu farklı konsantrasyonlarda (25 ppm, 50ppm, 75 ppm, 100ppm, 150 ppm) incelenmiş olup, $\ln K_d$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Çizelge 4.6'da termodinamik verilere ait sonuçlar listelenmiştir.



Şekil 4.12 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda LnKd ve 1/T değerleri

Çizelge 4.6 Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonunda termodinamik veriler

Derişim	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)			
			293 K	298 K	303 K	313 K
25 ppm	6,57	0,09	-19,92	-20,37	-20,82	-21,73
50 ppm	21,97	0,14	-17,86	-18,54	-19,22	-20,58
75 ppm	15,98	0,11	-16,95	-17,51	-18,07	-19,20
100 ppm	1,63	0,06	-17,00	-17,32	-17,64	-18,28
150 ppm	0,61	0,05	-15,49	-15,76	-16,04	-16,58

Çizelge 4.6'dan görüldüğü üzere, ΔH_{ads}^o 'ın pozitif değerlere sahip olması toryumun modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon prosesinin endotermik yapısını gösterirken, ΔG_{ads}^o 'nin artan sıcaklık ile azalması ise adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta daha elverişli olduğunu ifade etmektedir. ΔS_{ads}^o 'in sahip olduğu pozitif değerler ise katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon prosesi süresince arttığına işaret eder.

4.9 Matriks İyonların Toryum Adsorpsiyonuna Etkisi

Toryumun çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonunda farklı iyonların ve seçiciliğinin etkisini incelemek amacıyla lantan (La), seryum (Ce), toryum (Th) ve ayrıca uranyum (U), toryum (Th) karışımlarını içeren iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen denemeler ICP-OES ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.7’de listelenmiştir.

Çizelge 4.7 Toryumun modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine adsorpsiyonunda farklı iyonların etkisi

Çözelti Karışımı	q (mg.g ⁻¹)			
	La	Ce	Th	U
La-Ce-Th	7,53	11,67	26,31	-
U-Th	-	-	45,9	21,19

Belirlenmiş olan optimum koşullarda alım kapasitesi 65,75 mg.g⁻¹ olarak saptanmıştır. Farklı iyonların etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen denemeler sonucunda Çizelge 4.7’den de görüldüğü üzere farklı iyonların varlığında ÇDKNT’ler üzerine toryum alım kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, modifiye edilmiş ÇDKNT’lerin yüzeyindeki bağlanma bölgeleri için toryum ve diğer iyonlar arasındaki bir rekabet olarak açıklanabilmektedir. Ayrıca, adsorbe edilen diğer iyonların yüzey yüklerini değiştirmesi veya toryumu bağlayan mevcut bölgeleri bloke ederek toryum adsorpsiyonunu etkilemesi ile de yorumlanabilmektedir (Wang, et.al., 2013).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, nitrik asit ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine toryum adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler deneysel tasarım yöntemi ile incelenmiş olup, bu sayede parametreler arası etkileşimler ve sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri ve termodinamik hesaplamalar ile adsorpsiyon mekanizmasını karakterize eden veriler elde edilmiştir.

Deneysel tasarım yönteminde kullanılmak üzere, temas süresinin adsorpsiyona etkisi ön denemeler gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Denemeler gerçekleştirilirken adsorpsiyonu etkileyen diğer parametreler (pH, başlangıç toryum konsantrasyonu, sıcaklık) sabit tutularak optimum çalkalama süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Deneysel tasarım yönteminde üç bağımsız değişkenin (pH, başlangıç toryum konsantrasyonu, sıcaklık) adsorpsiyona etkisinin incelenmesinde bu sonuç kullanılmıştır.

Adsorpsiyon denemeleri kesikli yöntem ile yapılmıştır. Modifiye edilmiş edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp örneği için toryum alım denemeleri merkez noktalarda 6 tekrar ile üç farklı bağımsız değişkenin incelenmesi ile merkezi kompozit tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç toryum konsantrasyonu, pH ve sıcaklık üç bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın istatistiksel analizleri %95 güven aralığı içerisinde gerçekleştirilmiş olup, uygunluk eksikliği (Lack-of-fit) değerinin (0,027), 0,01'den daha büyük bir değere sahip olması uygulamış olan merkezi kompozit tasarımı modelinin uygunluğunu göstermektedir. Regresyon analizi sonucunda, parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimlerinin incelenerek; başlangıç toryum konsantrasyonu ve pH'nin ikili etkileşimi ($P=0$), anlamlı ($P<0,05$), başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklığın ikili etkileşimi ($P=0,365$) anlamsız olarak bulunmuştur. Sıcaklık ve pH'nin ikili etkileşimi ise anlamlılık düzeyine çok yakın bir değerde ($P=0,067$) olması ile birlikte anlamsız olarak belirlenmiştir. Ayrıca, parametrelerin tüm ikili etkileşimlerinin katsayılarının sıfırdan büyük olması ile kümülatif etkisinin pozitif olduğu sonucuna varılmıştır.

Optimum koşullar; 100 ppm başlangıç toryum konsantrasyonu, pH= 4, sıcaklık 25°C, 0,005 g modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp, 15 dakika temas süresi olarak belirlenmiş olup, 10 deneme sonucunda ortalama toryum alım kapasitesi $65,75 \pm 2,23 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Üretilmiş olan aynı adsorbanın kullanıldığı stronsiyum ve uranyum adsorpsiyonu üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda alım kapasitesinin sırasıyla 26 mg.g^{-1} ve $43,91 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirlendiği görülmektedir (Bkz. Çizelge 2.10). Çalışmamız sonucu elde edilen yüksek alım kapasitesi değeri ile modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin toryum adsorpsiyonu için daha etkin bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada, toryum-modifiye ÇDKNT sisteminin spesifik hız sabitini belirlemek için, Psuedo ikinci dereceden hız denklemini kullanılması sonucu çizilen grafikten elde edilen düz doğru, sorpsiyon kinetiğinin psuedo-ikinci dereceden hız eşitliği ($R^2 = 0,9999$) tarafından çok iyi tanımlandığını belirtmektedir. Doğrunun eğiminden ve grafiği kestiği noktadan $q_e = 64,935 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $K_2 = 0,0765 \text{ g.(mg.s)}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi adsorpsiyon prosesini karakterize etmek amacı ile 25-100 mg.L^{-1} toryum konsantrasyonu aralığında incelenmiştir. Freundlich izotermi en yüksek korelasyon katsayısına ($R^2=0,9485$) sahip olması nedeniyle model olarak uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla, çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Freundlich izoterminden düşük olmakta birlikte Langmuir izotermi korelasyon katsayısının ($R^2=0,9217$) etkin bir değere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, adsorban olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin çok yüksek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olması ile açıklanmaktadır.

D-R izotermi incelenmesi sonucu ortalama adsorpsiyon enerjisi 12,91 kJ/mol bulunmuştur. Bu değer, 8 ile 16 kJ/mol aralığında olması nedeniyle, iyon değişiminin etkin adsorpsiyon mekanizması olabileceği sonucuna varılmıştır. Wang ve ark. (2011) tarafından yapılan modifiye edilmiş ÇDKNT'ler üzerine toryum adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında, D-R izotermi hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisine göre (293,15 K'de $9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 313,15 K'de 10 kJ.mol^{-1} ve 333,15 K'de $10,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi

değer aralığında bulunmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda, çok duvarlı karbon nanotüplerin oksidasyonu sonucu yüzeyde fonksiyonel grupların oluşması ile iyon değişimine elverişli hale geldiği çalışmamız ile desteklenmiştir.

İncelenen termodinamik özellikler sonucunda, toryumun modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon prosesinin endotermik yapısını (pozitif ΔH_{ads}^o), toryumun istemli olarak ve kendiliğinden adsorbana tutunduğunu (negatif ΔG_{ads}^o), entropinin (ΔS_{ads}^o) sahip olduğu pozitif değerler ise, katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon prosesi süresince arttığını ortaya koymaktadır.

Termodinamik veriler ile denemeler sonucu bulunan değerler örtüşmekte, dolayısıyla birbirini doğrulamaktadır. Denemeler sonucu elde edilen, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminde gözlenen artış ile, termodinamik özelliklerin incelenmesi sonucu adsorpsiyon prosesinin endotermik yapısının belirlenmesinin birbirini teyit ettiği tespit edilmiştir.

Gerek toryum içeren atık çözeltilerden toryumu uzaklaştırmak gerekse çoklu bariyer sistemlerindeki mühendislik bariyerlerinde dolgu malzemesi olarak kullanımı açısından yapılan tüm çalışmaların sonucunda karbon nanotüplerin umut verici bir malzeme olduğu kanısına varılmıştır.

Adsorpsiyon işleminin kısa sürede gerçekleşmesi ve yüksek toryum alım kapasitesi değerleri çalışmanın en önemli bulgularındandır. Bu çalışmanın sağladığı bilgiler doğrultusunda, farklı radyonüklidlerin adsorpsiyonunun araştırılması ve farklı türde modifikasyon yöntemlerinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi önerilebilir. Ayrıca, radyasyona karşı genellikle kararlı olduğu bilinen karbon nanotüplerin, radyasyona karşı davranışları ve yapısal kararlılıkları incelenmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Afzali, D. and Mostafavi, A.**, 2008, Potential of modified multiwalled carbon nanotubes with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol as a new solid sorbent for the preconcentration of trace amounts of cobalt(II) ion, *Analytical Sciences*, 24: 1135-1139 pp.
- Akar, A. Ve Özmerih, L.**, Toryum, *Madencilik Dergisi*, 13(1): 27-34 s.
- Belloni, F., Kütahyalı, C., Rondinella, V.V and Mangione, A.**, 2009, Can carbon nanotubes play a role in the field of nuclear waste management?, *Environmental Science and Technology*, 43: 1250-1255 pp.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.**, 1986, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008 p.
- Cavazzuti, M.**, 2013, Optimization Methods : From Theory to Design, *Springer*, 262p.
- Celebi, O., Kilikli, A. And Erten, H.N.**, 2009, Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 168: 695-703 pp.
- Chavan, R., Desai, U., Mhatre, P. and Chinchole, R.**, 2012, A Review : Carbon nanotubes, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 13(1): 125-134 pp.
- Chen, C., Li, X., Zhao, D., Tan, X. and Wang, X.**, 2007, Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects*, 302: 449-454 pp.
- Colón, C.F.J, Coporuscio, F.A., Kevy, S.S., Sutton, M., Blink, J.A., Greenberg, H.R., Fratoni, M., Halsey, W.G., Wolery, T.J., Rutqvist, J., Steefel, C.I., Galindez, J., Birkholzer, J. And Liu, H.**, 2011, Disposal systems evaluations and tool development-engineered barrier system (EBS) evaluation, Sandia Report, Sandia National Laboratories, SAND2010-8200.
- Comby, B.**, Environmentalists For Nuclear Energy, TNR Editions, 350 p.
www.comby.org, Union Jack “Books” (Erişim tarihi: 16 Mart 2017).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çevirim, N.**, 2013, Uranyum Adsorpsiyonunun Çok duvarlı Karbon Nanotüp ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, 68s.
- Dabrowski, A.**, 2001, Adsorption-from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224 pp.
- Deb, A.K.S., Ilaiyaraja, P., Ponraju, D. and Venkatraman, B.**, 2012, Diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal of uranium from aqueous solution by adsorption, *Radioanal. Nucl. Chem.*, 291: 877-883 pp.
- Deb, A.K.S., Mohanty, B.N., Ilaiyaraja, P., Sivasubramanian, K. and Venkatraman, B.**, 2013, Adsorptive removal of thorium from aqueous solution using diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Radioanal. Nucl. Chem.*, 295: 1161-1169 pp.
- El-Sheikh, A.H., Al-Degs, Y., Al-As'ad, R.M. and Sweileh, J.A.**, 2011, Effect of oxidation and geometrical dimensions of carbon nanotubes on Hg(II) sorption and preconcentration from real waters, *Desalination*, 270: 214-220 pp.
- Ewing, R.C., Whittleston, R.A. and Yardley, B.W.D.**, 2016, Geological disposal of nuclear waste: A primer, *Elements*, 12(4): 233-237 pp.
- Fasfous, I.I. and Dawoud, J.N.**, 2012, Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 259: 433-440 pp.
- Goitom, D.**, 2006, Fundamental Studies on Direct Injection Nebulisers for Sample Introduction in ICP Spectrometry, Doctoral Thesis, Umea University, 40p.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.**, 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press Limited, Second Edition, San Diego, 303p.
- Hou, P., Liu, C. and Cheng, H.**, 2008, Purification of carbon nanotubes, *Carbon*, 48: 2003-2025 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hou, X. and Jones, B.T.**, 2000, Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 9468–9485 pp.
- IAEA (International Atomic Energy Agency)**, “Radioactive Waste Management”, <http://www.iaea.org/newscenter/focus/radwaste/> (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2017).
- Inglezakis, V. and Pouloupoulos, S.**, 2006, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Athens, 614 p.
- Javidkia, F., Hashemi-Tilehnoee, M. and Zahibi, V.**, 2011, A comparison between fossil and nuclear power plants pollutions and their environmental effects, *Journal of Energy and Power Engineering*, 5: 811-820 pp.
- Kaya, İ.S.**, 2012, Nükleer enerji dünyasında çevre ve insan, *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 1(24): 17-90 s.
- Khare, R. and Bose, S.**, 2005, Carbon nanotube based composites – a review, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 4 (1): 31-46 pp.
- Koç, E. ve Şenel, M.C.**, 2013, Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu-genel değerlendirme, *Mühendis ve Makina*, 54(639): 32-44 s.
- Kulkarni, C. and Khot, A.**, 2010, Carbon nanotubes as interconnects, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48: 305-310.
- Küçükıldırım, B.O. ve Akdoğan Eker, A.**, 2012, Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları, *Mühendis ve Makina*, 53(630): 34-44 s.
- Kütahyalı Aslani, C., Belloni, F., Çetinkaya, B. and Rondinella, V.V.**, 2014, Sorption studies of strontium on carbon nanotubes using the Box–Behnken design, *Radiochim. Acta*, 102(10): 931-940 pp.
- Langmuir D. and Herman, J.S.**, 1980, The mobility of thorium in natural waters at low temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4: 1753-1766 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Langmuir, I.**, 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403 pp.
- Levine, I.N.**, 2009, Physical Chemistry, McGraw Hill, Sixth Edition, New York, 988p.
- Li, J., Chen, S., Sheng, G., Hu, J., Tan, X. and Wang, X.**, 2011, Effect of surfactants on Pb(II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 166: 551-558 pp.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S. and Xia, H.**, 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut Shell chars and activated carbos derived from carbonized coconut Shell chars, *Industrial Crops and Products*, 28: 190-198 pp.
- Li, Y., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C. and Wu, D.**, 2003, A dsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon*, 41: 1057-1062 pp.
- Majumdar, D.**, Nuclear Power in the 21st Century: Status & Trends in Advanced Nuclear Technology Development, Workshop on Nuclear Reaction Data and Nuclear Reactors: Physics, Design and Safety Trieste, 25 February – 28 March 2002.
- Melton, M., Hudson, A. And Ladislaw S.**, 2015, “Energy 101: Introduction to Nuclear”,https://csis-prod.s3.amazonaws.com/s3fs-public/legacy_files/files/publication/150910_nuclear.pdf (Erişim tarihi: 15 Mayıs 2017).
- Module5: “Adsorption” Lecture25,**
nptel.ac.in/courses/103104045/pdf_version/lecture25.pdf (Erişim tarihi: 19 Mart 2017).
- Montgomery, D.C.**, 1996, Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, Fourth Edition, USA, 684 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Morss, L.R., Edelstein, N.M. and Fuger, J.,** 2006, The Chemistry Of The Actinide and Transactinide Elements, Springer, Third Edition, Netherlands, 3442 p.
- National Nuclear Laboratory,** 2012, Comparison of thorium and uranium fuel cycles, *NNL*, 11 (5): 31 p.
- Nükleer Akademi,** <http://nukleerakademi.org/video-nukleer-enerji-santralleri-nasil-calisir/> (Erişim Tarihi: 4 Mayıs 2017).
- Nükleer Enerji Dünyası,** Nükleer Enerjide Yakıt Çevrimleri, <http://www.nukleer.web.tr/yakit-cevrimi/cevrin.html> (Erişim tarihi: 4 Mayıs 2017).
- Research Council of Norway,** 2008, “Thorium As An Energy Source- Opportunities for Norway, <https://www.regjeringen.no/globalassets/upload/oed/rapporter/thoriumreport2008.pdf> (Erişim tarihi: 8 Mayıs 2017).
- Sarıkaya, Y.,** 1997, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1151s.
- Shamspur, T. and Mostafavi, A.,** 2009, Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II), *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1548-1553 pp.
- Suzuki, M.,** 1990, Adsorption Engineering, Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier Science Publishes B.V., Amsterdam, 295p.
- TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu),** 2015, “Toryum Yakıt Çevrimi”, <http://www.taek.gov.tr/haberler/1345-toryum-yakit-cevrimi-bilgi-dokumani.html> (Erişim tarihi: 18 Mart 2017).
- TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu),** “Bölüm 1- Nükleer Enerji”, http://www.taek.gov.tr/ogrenci/bolum1_02.html (Erişim tarihi: 9 Mart 2017).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tajik, S. and Taher, M.A.**, 2011, A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples, *Desalination*, 278(1-3): 57-64 pp.
- Temurçin, K. ve Aliğaoğlu, A.**, 2003, Nükleer enerji ve tartışmalar ışığında Türkiye’de nükleer enerji gerçeği, *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 1(2): 25-39 s.
- U.S. Energy Information Administration**, 2016, “International Energy Outlook 2016”, [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf) (Erişim tarihi: 4 Mayıs 2017).
- Wang, J., Liu, P., Li, Z., Qi, W., Lu, Y. and Wu, W.**, 2013, Th(IV) Adsorption onto oxidized multi-walled carbon nanotubes in the presence of hydroxylated fullerene and carboxylated fullerene, *Materials*, 6: 4168-4185 pp.
- Wang, M., Tao, X. and Song, X.**, 2011, Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption characteristics of Th(IV) on oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Radioanal. Nucl. Chem.*, 288: 859-865 pp.
- World Nuclear Association**, 2012, “Waste Management: Overview”, <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/waste-management-overview.aspx> (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2017).
- World Nuclear Association**, 2017, “World Nuclear Power Reactors & Uranium Requirements”, <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/world-nuclear-power-reactors-and-uranium-requireme.aspx> (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2017).
- Yellampalli, S.**, 2011, Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites, InTech, Croatia, 410 p.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Cansu ENDES

Adres

Onur Mah. Selluka Sok. No: 3 K: 3 D: 3

Balçova/İZMİR

0553 604 66 38

E-Posta: cansuendes@hotmail.com



EĞİTİM: **Yüksek Lisans**, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer

Teknoloji Anabilim Dalı,

2016 – 2017

Lisans Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Kimya Mühendisliği Bölümü.

2008 – 2015

Lise Özel Deniz Koleji (Okul Birinciliği Derecesi)

İlkokul Hakimiyet-i Milliye İ.Ö.O (Okul Birinciliği Derecesi)

İŞ DENEYİMİ: Budin Akarca Mürekkep ve Boya A.Ş. : 06/07/2009-18/09/2009

Sun Chemical Mürekkep Sanayi A.Ş. : 12/08/2013-09/09/2013

Pileryum Tarım ve Gıda Sanayi LTD.ŞTİ : 01/09/2014-26/09/2014

BURS ve 2014/7

ÖDÜLLER: TÜBİTAK 2241-A

Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı

SERTİFİKALAR : ISO 9001 : 2008 (Uygulamalı Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitimi)

ISO 22000

ISO 14001 : 2004

OHSAS 18001

ISO 9001 : 2008 (Uygulamalı Kalite Yönetim Sistemi İç Denetçi Eğitimi)

FAALİYETLER: İzmir Büyükşehir Belediyesi Gönüllü Takımı Abi-Abla-Kardeş Projesi :

2012-2013

DİLLER:	Türkçe, İngilizce
BİLGİSAYAR	MS Ofis Programları (Word, Excel ve PowerPoint)
BİLGİSİ:	MATLAB
	InteliCAD
KİŞİSEL	Doğum tarihi ve yeri:19.08.1990 - İZMİR
BİLGİLER:	Sürücü ehliyeti: B sınıfı

