

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**D2EHPA İMPREGNE EDİLMİŞ AMBERLİT XAD-2
REÇİNESİ İLE ASİDİK ÇÖZELTİLERDEN
STRONSIYUMUN UZAKLAŞTIRILMASI**

Burcu BOZAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 01.09.2015

Bornova-İZMİR

2015

Sayın Burcu BOZAN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “D2EHPA İmpregne Edilmiş Amberlit XAD-2 Reçinesi İle Asidik Çözeltilerden Stronsiyumun Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışma, E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 01.09.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

İmza

JüriBaşkanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL



Raportör Üye : Doç. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ



Üye : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “D2EHPA İmpregne Edilmiş Amberlit XAD-2 Reçinesi İle Asidik Çözeltilerden Stronsiyumun Uzaklaştırılması” 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.

01/ 09/ 2015

İmzası



Adı-Soyadı

Burcu BOZAN

ÖZET**D2EHPA İMPREGNE EDİLMİŞ AMBERLİT XAD-2 REÇİNESİ İLE
ASİDİK ÇÖZELTİLERDEN STRONSIYUMUN
UZAKLAŞTIRILMASI**

BOZAN, Burcu

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Eylül 2015, 52 sayfa

Çalışmada, D2EHPA impregne edilmiş Amberlit XAD-2 reçinesi kullanılarak stronsiyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılma koşulları incelenmiştir. Amberlite XAD-2 reçinesi üzerine D2EHPA ilave edilerek kuru impregnasyon yöntemi ile reçine hazırlanmıştır. Solvent İmpregne Edilmiş Reçine (SIR); Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA/DTA) ile karakterize edilmiştir. Stronsiyum iyonlarının sorpsiyon davranışları; pH, sıcaklık, zaman, metal konsantrasyonu ve ortak iyon etkileri incelenerek araştırılmıştır. Sorpsiyon verileri Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile yorumlanmıştır. Termodinamik parametreler hesaplanmış ve sorpsiyon prosesinin istemli olarak, kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu bulunmuştur. Stronsiyumun, D2EHPA impregne edilmiş Amberlit XAD-2 reçinesi ile ekstraksiyon hızı partikül difüzyonunu kontrol koşulları altında nitrik asitli ortamda incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Stronsiyum, D2EHPA, Solvent impregne edilmiş reçine, Sorpsiyon

ABSTRACT**STRONTIUM REMOVAL FROM ACIDIC SOLUTIONS BY
D2EHPA IMPREGNATED AMBERLITE XAD-2 RESIN**

BOZAN, Burcu

MSc Thesis, Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin TEL

September 2015, 52 pages

Removal conditions of strontium from aqueous solutions with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) impregnated Amberlite XAD-2 resin, were investigated. D2EHPA impregnated Amberlite XAD-2 resin have been prepared by direct adsorption of solvent into the Amberlite XAD-2 resin by using the dry impregnation method. The Solvent Impregnated Resin (SIR) was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetric Analysis (TGA/DTA). The sorption behavior of strontium ions has been studied as a function of pH, temperature, time, metal concentration and competing ions. Sorption data have been interpreted in terms of Freundlich, Langmuir and Dubinin–Radushkevich equations. Thermodynamic parameters have been calculated for the sorption process, were found to be spontaneous and endothermic one. The rate of extraction of strontium by D2EHPA impregnated Amberlite XAD-2 resin from nitric acid medium has been studied under particle diffusion controlled conditions.

Keywords: Strontium, D2EHPA, Solvent impregnated resin, Sorption

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen bana her konuda destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, sunduğu uygun çalışma ortamı için Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Turgay KARALI'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana destek olan değerli hocalarım E.Ü Nükleer Bilimler Enstitüsü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Meral ERAL ve E.Ü Nükleer Bilimler Enstitüsü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve önerileri ile bana yardımcı olan değerli hocalarım sayın Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI'ya, sayın Ar. Gör. Dr. Berkan ÇETİNKAYA'ya, sayın Ar. Gör. Dr. Süleyman İNAN'a, sayın Ar. Gör. Emine NOSTAR'a, sayın Uzman Dr. Şenol SERT ve sayın Doç. Dr. Sabriye YUŞAN'a teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, attığım her adımda yanımda olan anneme, babama, kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Değerli dostlarım Gizem Özdemir GÖKER, Doğuşcan GÖKER, Erdem VAROL'a ve yol arkadaşım sevgili eşim Hasan BOZAN'a teşekkür ederim.

Saygılarımla

Burcu BOZAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Nükleer Enerji	3
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi	3
2.3 Radyoaktif Atıklar ve Sınıflandırılması	5
2.4 Adsorpsiyon	7
2.4.1 Adsorpsiyon türleri	7
2.4.2 Adsorpsiyon izotermi	9
2.4.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	13
2.4.4 Adsorbanların genel özellikleri	14
2.5 XAD Reçinelerinin Özellikleri	15
2.6 Stronsiyum ve Özellikleri	18
2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu	18
2.6.2 İzotopları	19
2.6.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
2.6.4 Stronsiyum bileşikleri	20
2.6.5 Toksisitesi	21
2.7 Solvent impregnasyon yöntemi	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1 Kullanılan Materyaller	24
3.2 Çözeltilerin Hazırlanması	24
3.3 Kullanılan Cihazlar	25

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
3.4 Kullanılan Analiz Yöntemleri	25
3.4.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	25
3.4.2 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)....	26
3.4.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	27
3.5 D ₂ EHPA İmpregne Edilmiş XAD-2 Reçinesinin Hazırlanması	28
3.5.1 Adsorpsiyon denemeleri	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Stronsiyum Alım Denemeleri	33
4.1.1 Stronsiyum alımına pH etkisi	33
4.1.2 Stronsiyum alımına konsantrasyon etkisi	34
4.1.3 Stronsiyum alımına temas süresinin etkisi	35
4.1.4 Stronsiyum alımına sıcaklık etkisi	36
4.2 Karakterizasyon	37
4.2.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) incelenmesi	37
4.2.2 Termal gravimetrik analiz (TGA) incelenmesi	38
4.3 Adsorpsiyon İzotermleri	38
4.4 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi	41
4.5. Kinetik Özelliklerin İncelenmesi	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR DİZİNİ	48
ÖZGEÇMİŞ	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Nükleer yakıt çevrimi	4
2.2 Amberlit XAD-1-2-3-4-5-16-1180 polistirendivinilbenzen kopolimerinin yapısı	16
2.3 Amberlit XAD-6-7-8-9-11 poliakrilikasitester kopolimerinin yapısı	17
3.1 Amberlite XAD-2 reçinesine D2EHPA impregnasyonu ve adsorpsiyon çalışması uygulama şeması.....	29
4.1 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında pH etkisi.....	33
4.2 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında konsantrasyon etkisi	34
4.3 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında temas süresinin etkisi	35
4.4 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında pH'ye bağlı sürenin etkisi	36
4.5 Kuru Amberlite XAD-2 reçinesine ait FT-IR spektrumu	37
4.6 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesine ait FT-IR spektrumu ..	37
4.7 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesine ait DTA-TGA eğrisi	38
4.8 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	39
4.9 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	39
4.10 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda D-R İzotermi	40
4.11 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ değerleri arasındaki değişim	42
4.12 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun ekstraksiyonunun zamana bağlı olarak değişimi	45
4.13 B_t 'nin zamana bağlı olarak değişimi	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Amberlite XAD reçinelerine ait özellikler	16
4.1 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonuna ait izotermilerin sayısal verileri	40
4.2 D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyon denemelerinin termodinamik incelemeleri	42

1. GİRİŞ

Nükleer Yakıt Çevrimi, madenden yakıt elemanları fabrikasyonuna, rekatöre konan yakıtın yanma sonrası havuzlarda soğutulmasından reproses ve atık yönetimine kadar bir fizikokimyasal işlemler bütünüdür. Nükleer Yakıt Çevriminde kaçınılmaz olarak ortaya değişik kimyasal yapılarda, aktivitelere ve konsantrasyonlarda kat ve sıvı radyoaktif atıklar çıkmaktadır (Tel vd., 2002).

Sıvı nükleer atıklarda radyoaktivitenin önemli bir kısmını stronsiyum ve sezyum oluşturmaktadır. Çok büyük hacimlerde düşük miktarlarda bulunan yaklaşık otuz yıl yarı ömre sahip olan bu iki radyonüklit aynı zamanda ısı üreten izotoplardır (Marinin et al., 2000). Dolayısıyla hacim küçültme ve nihai depolama için bu iki radyonüklidi selektif olarak ayıracak adsorbanlara ihtiyaç vardır. Bu alanda yapılmış birçok çalışma olmasına karşın söz konusu adsorbanlar genellikle bazik bölgede yüksek adsorpsiyon özellikleri göstermektedir. Atık çözeltilerinin çok büyük bir kısmı asidik olduğundan bu iki radyonüklidi asidik bölgede uzaklaştırabilen sistemlere gereksinim vardır. Sıvı nükleer atıklarda aktivitenin önemli bir kesrini oluşturan stronsiyum ve sezyumun uzaklaştırılmasında kullanılan metodların çoğu hidrate oksitlerin adsorban olarak kullanılması konusunda olup protonasyon ve deprotonasyona dayanan yöntemlerdir. Hidrate oksitler stronsiyum ve sezyum için genellikle alkali ortamda adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. (Gürboğa and Tel.,2005)

Nükleer atıklardan fisyon ürünlerinin ayrılması ve immobilize edilmesi nükleer teknoloji açısından önemlidir. Gerek adsorpsiyon, gerek immobilizasyon işlemlerinde kullanılacak adsorbanın seçiciliği, kimyasal, mekaniksel ve radyasyona karşı dayanıklılığı büyük önem taşımaktadır (Fujuki et al., 1987).

Son yıllarda nötral ve asidik ortamlardan söz konusu iyonların adsorpsiyonu için solvent impregne edilmiş katı maddeler kullanılmaktadır. Solvent impregne edilmiş reçineler metal iyonlarını sulu çözeltilerden seçici olarak uzaklaştırmada etkin olarak kullanılmaktadırlar. Solvent impregne

reçineler (SIR) iyon değiştirici reçinelerin seyreltik çözeltilerden metal iyonlarını seçici olarak tutma yeteneğinin yanı sıra, sıvı sıvı ekstraksiyonundaki ekstraktantların yüksek dağılım oranları ve seçicilik özelliklerini birleştirme avantajını sağlamaktadır. SIR 'ların radyoaktif elementlerin uzaklaştırılmasında kullanılması operasyon ve ekipman kolaylığı da sağlamaktadır. İmpregne ekstraktantların polimerik matrikslerde sıvı fazdaki gibi davrandığı bilinmektedir. Çok komponentli karışımdan metal iyonlarının ayrılmasında SIR'ların kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yürütölmüştür. İmpregne ekstraktantlar olarak asidik organofosforik bileşikler (D2EHPA), 2-etilhekzil fosfonik asit, mono-2-etilhekzilester ve bifonksiyonel organofosforik bileşikler, tri normal oktil amin, kuartener alkil amonyum tuzları "crown-ester" (Cortina et al., 1997)

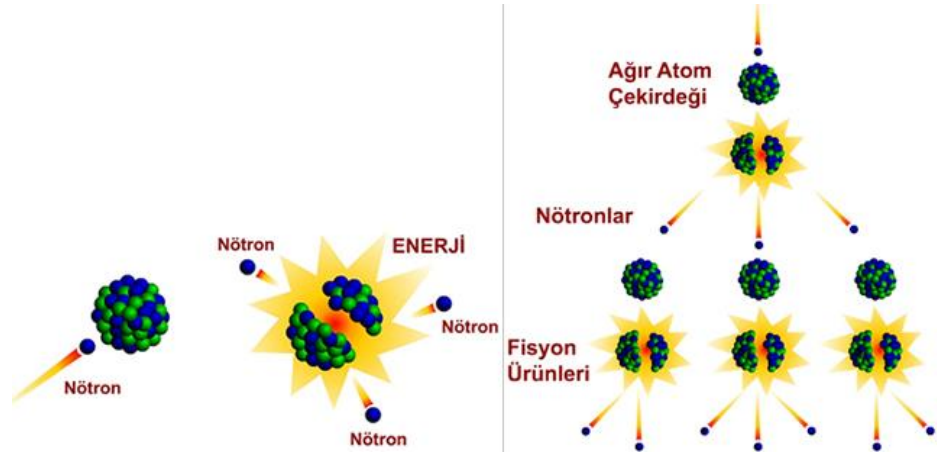
Solvent impregne reçineler (SIR) ve katılar, solvent ekstraksiyon reaktifinin poröz polimer bir matriks içine veya silikajel gibi katılara fiziksel impregnasyon tekniği ile yüklenmesi ile elde edilir. SIR'lar solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi proseslerinin avantajlarını birleştirmek üzere geliştirilmiştir. SIR'lar hidrometalurjik ve analitik uygulamalarda geniş olarak kullanılmıştır (Kabay et al, 2010).

Bu çalışmada stronsiyuma selektif, yüksek kapasiteli bir adsorban elde etmek amacı ile Amberlit XAD-2 reçinesine D2EHPA organik solventi impregne edilmiştir. Elde edilen bu adsorbanın stronsiyuma kadrşı adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nükleer Enerji

Atom çekirdeklerinin fisyonu ya da füzyonu sırasında açığa çıkan enerjiye nükleer enerji denir. Uranyum veya plütonyum gibi bazı atomların çekirdekleri, nötron bombardımanına tutulduklarında bölünmekte ve bu çekirdeklerden çok daha küçük kütleli tanecikler vererek parçalanmaktadır. Parçalanma öncesi ve sonrasındaki taneciklerin kütleleri arasındaki fark, atom çekirdeklerinin parçalanması sırasında yitilen enerjiye dönüşen madde miktarıdır. Bu olaya fisyon (zincirleme tepkime) denilmektedir.

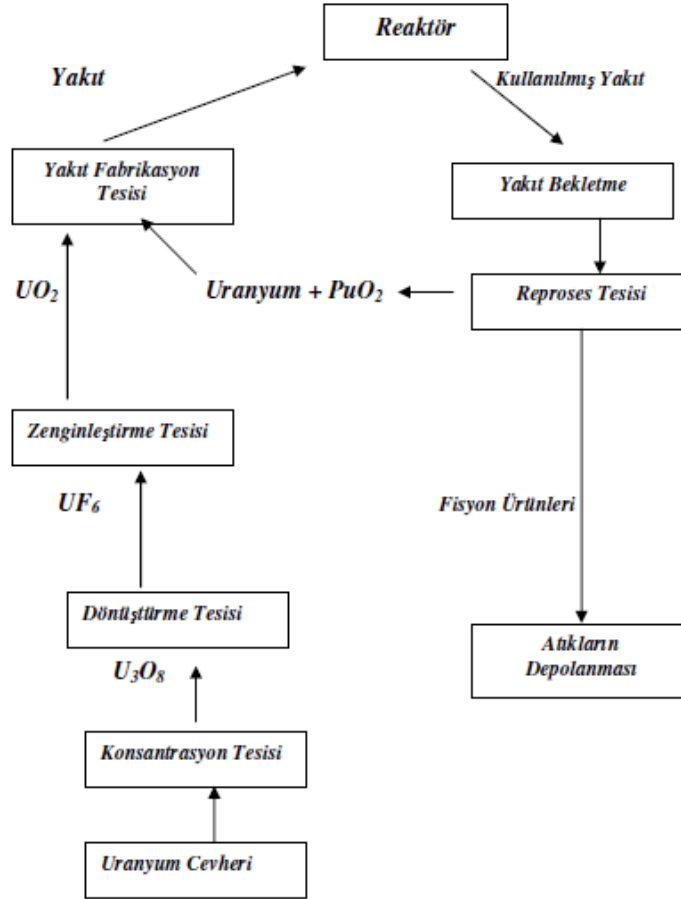


2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi

Günümüzde ticari üretimde bulunan santrallerde yakıt olarak uranyum kullanılmaktadır. Uranyum cevherinin topraktan çıkarılıp çeşitli işlemlere tabi tutulduktan sonra yakıt elemanı haline getirilişi, reaktörde enerji üretmesi, reaktörden çıkarıldıktan sonra reproses işlemlerine tabi tutulması ve tekrar yakıt haline getirilerek santrale yüklenmesini içeren işlemler dizisine “nükleer yakıt çevrimi” denir. Tipik bir nükleer yakıt çevrimi Şekil 2.1 de verilmiştir.

Bir yakıt çevrimi başlıca aşağıdaki safhalardan meydana gelmektedir.

- Yakıt hammaddesinin elde edilmesi
- Dönüştürme işlemleri
- Zenginleştirme işlemleri
- Yakıt fabrikasyonu
- Reaktör
- Yeniden işleme
- Radyoaktif atıkların depolanması



Şekil 2.1 Nükleer yakıt çevrimi (www.nuclear.web.tr)

Nükleer yakıt çevriminin hemen hemen her aşamasında radyoaktif atıklar söz konusudur. Uranyumun, madenden yakıt elemanları fabrikasyonuna ve reaktör kalbine yerleştirilene kadar geçirdiği işlemlerden çıkan atıklar

radioaktivite açısından çok özel önlemler gerektirmezler. Ancak reaktörde yanma sonrası oluşan atıklar ya doğrudan atık olarak depolanır ya da yeniden işlemek üzere reproses tabi tutulurlar. Bu atıklar yüksek düzeyde radyoaktiftir ve çeşitli işlemlerle öncelikle hacim azaltmasına gidilerek saklanır ya da elden çıkarılır.

2.3 Radyoaktif Atıklar ve Sınıflandırılması (IAEA, 2003)

Radyoaktif atıkları temel olarak (HLW= High Level Waste) Yüksek Düzeyde Atıklar ve (LILW= Low and Intermediate Level Waste) Düşük ve Orta Düzeyde Atıklar şeklinde ikiye ayırabiliriz. HLW'nin ana kaynağı nükleer reaktörlerdeki kullanılmış yakıtlardır. HLW'nin içeriğinde kullanılmış yakıt, kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi sonucu, büyük oranda fisyon ürünlerini ve kullanılmış yakıttaki aktinitleri içeren sıvı bulunabilir. Kullanılmış yakıt yönetimi için 2 alternatif vardır:

- a) Değerli fisil materyali kazanmak için ekstrakte ederek işleme ve yeniden işleme sonrası oluşan atığın yönetimi
- b) Kullanılmış yakıtın doğrudan imhası

LILW (Düşük ve orta düzey atıklar); nükleer yakıt çevrimi tesislerinden, araştırma faaliyetlerinden ve radyoizotop üretim tesislerinden kaynaklanır. Düşük ve orta düzey atıklar, yüksek seviyeli atıklardan daha düşük düzeyde radyolojik özellikleri olan radyoaktif atıklar olmaları nedeniyle düzenli kontrol altında tutularak depolanabilirler.

Nükleer tesislerde geniş bir aralığa sahip radyonüklit konsantrasyonlarında, çeşitli fiziksel formlarda ve kimyasal bileşimlerde çok farklı tiplerde LILW üretilir. LILW kısa ve uzun ömürlü radyonüklitlerle birlikte, kontamine olmuş ve aktif yapıda materyaller içerir. Çok ender olarak meydana gelen nükleer kazalar da çeşitli miktarlarda ve bileşimlerde atık üretebilir.

Nükleer tesislerde oluşan LILW'nin kaynakları şunlardır:

- a) Rafinasyon ve uranyum konsantrasyonunun dönüşümü (sarı pasta), zenginleştirme ve yakıt fabrikasyonunu içeren nükleer yakıt çevrimi
- b) Nükleer güç reaktörlerinin işletilmeleri
- c) Tekrar işlemeyi içeren, kullanılmış yakıt yönetimi
- d) Yardımcı tesisler, örneğin laboratuvarlar, araştırma ve geliştirme tesisleri, sıcak hücreler ile diğer özel tesisler
- e) Decommissioning aktiviteleri

Nükleer tesislerde sıvı, gaz ve katı formlarda atık oluşabilir. Oluşan sıvı atık ve çamurun kaynaklarını şöyle sıralayabilir:

- a) Çamaşırhane, duş v.b sular,
- b) Cihazlardan ve katlardan drenaj (atık) suyu,
- c) Organik sıvılar,
- d) Dekontaminasyon sıvısı,
- e) Kimyasal prosesler sonucu oluşan sıvılar.

Uzun ömürlü radyonüklitlerin uzaklaştırılması için farklı özelliklerdeki selektif sorbentler kullanılmaktadır. Son yıllarda ışınlanmış nükleer yakıtın tekrar işlenmesi sırasında inorganik iyon değiştirici sorbentlerin radyoaktif atık likörlerinde kullanımına duyulan ilgi artmaya başlamıştır.

2.4 Adsorpsiyon (Dabrowski, 2001; Karadağ, 2002; Kirk-Othmer, 1963; Kirk-Othmer, 1961)

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay iki faz arasındaki ara yüzeyde gerçekleşir. Bir maddenin derişimi ara yüzeyde değişiyorsa bu bir adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini belirtir.

Adsorpsiyon olayı, moleküllerin ara yüzeyde birikmesidir. Adsorplanan maddeye `adsorplanan`, bunları adsorplayan katı veya sıvıya da `adsorban` denir. Birbirleriyle etkileşen fazlara bağlı olarak adsorpsiyon sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı sistemlerinde görülebilir.

Absorpsiyon ise maddenin katı fazın içine doğru dağılmasıdır. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun beraber oluşması durumunda olay `sorpsiyon` adını almaktadır. Adsorpsiyon sistemi, adsorban ile ara yüzey arasında bir dengedir. Bir katı-gaz etkileşimini göz önünde tutarsak adsorpsiyon sisteminde, gazın katı yüzeyin kuvvet alanında kalan kısmı ile katının yüzey tabakası arasında etkileşimler söz konusudur.

Adsorpsiyon ara yüzeyde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıyla ortaya çıkar. Adsorpsiyon özellikleri, adsorbanın ve adsorplananın cinsine ve miktarına veya adsorplananın basıncına, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerine (pH, sıcaklık, kimyasal bileşimi vb), adsorban yüzeyinin özelliklerine (yüzeyin kimyasal yapısı, yüzey alanı, porozite, por boyutu ve dağılımı vb) bağlıdır.

2.4.1 Adsorpsiyon Türleri (Çakmak,2005; Brehm;2006)

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyon Değişim Adsorpsiyonu

2.4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon:

Moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyi üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorblanan madde adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

2.4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon:

Daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorban yüzeyi üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyonda çok nadir olarak geri dönüşüm işlemleri uygulanır. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekmektedir.

2.4.1.3 İyon Değişim Adsorpsiyonu:

Adsorban ile yüzey arasındaki çekim kuvvetleri ile meydana gelmektedir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorblanan ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için kütle oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Adsorpsiyon sırasında basınç yükseltilecek olursa adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki derişimine bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür.

2.4.2 Adsorpsiyon izotermi (Atun ve Bodur, 2002; Hasany et al., 1997; Kilisoğlu ve Bilgin, 2003; Kirk-Othmer, 1963; Mishra and Tiwary; ww2.mcgill.ca)

Bilindiği gibi adsorpsiyon ölçümlerinin sabit sıcaklıkta alınan deneysel sonuçları adsorpsiyon izotermi kullanılarak yorumlanır. Adsorplanan madde miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya adsorplanmadan çözeltide kalan maddenin denge derişimine bağlayan denkleme veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermi sorpsiyon mekanizması ile ilgili önemli bir veri sağlamaz. Sadece adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan maddenin denge derişimi arasında deneysel olarak gözlenebilen ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir.

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmaları yapan Langmuir ve Freundlich, 1990'lı yılların başlarında bu gibi matematiksel modeller kullanmışlardır.

2.4.2.1 Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli

Langmuir, yüzey üzerine adsorplanan gaz ile bu gazın basıncı arasında bir bağıntı geliştirmiştir. Kimyasal adsorpsiyon için daha doğru olan bu bağıntıya

göre katı yüzeyinde adsorplanan gaz molekülleri yüzeyde tek molekül kalınlığında bir tabaka oluştururlar.

Yüzey atomlarının uyguladığı kuvvet, adsorplanan her bir molekülün çapından daha uzak mesafelerde etkili olmadığı için adsorpsiyon tek tabakanın oluşumu ile sınırlıdır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği her bir bölgeye birer tane molekül adsorplanır ve adsorplanan moleküllerin kendi aralarında bir etkileşim yoktur. Adsorpsiyon ısı yüzey derişimi ile değişmez.

Bu bağıntıya dayanarak geliştirilen eşitlikler Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Gazların adsorpsiyonu daha çok Langmuir Adsorpsiyon izotermine uyar. Sıvı moleküllerin katı üzerine adsorpsiyonu için de kullanılır.

Langmuir izoterm eşitliği;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qb} + \frac{1}{q} C_e$$

şeklinde verilebilir. Burada,

C_e : Maddenin çözeltideki denge derişimini ($\mu\text{mol.L}^{-1}$),

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını ($\mu\text{mol.g}^{-1}$),

q : Doygunluk kapasitesini ($\mu\text{mol.g}^{-1}$),

b : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini ($\text{L.}\mu\text{mol}^{-1}$) ifade eder.

C_e değerlerine karşı C_e / q değerleri göz önünde tutularak bir grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası $1/q$ ve $1/b.q$ değerlerini verir. Langmuir sabitinin (b) düşük bir değere sahip olması adsorbanın adsorplanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Doygunluk kapasitesi (q), adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleştirebileceği bağlanma

bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir.

2.4.2.2 Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli

Freundlich izoterm eşitliği, adsorbanın doygunluk kapasitesi ile ilgili bilgi vermez. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon potansiyel enerjilerinin üstel olarak dağıldığını kabul ederek türetilmiştir.

Freundlich izotermi eşitliği;

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

şeklinde verilir. Burada,

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mol.g^{-1})

C_e : Maddenin çözültideki denge derişimini (mol.L^{-1}),

n, K_F : Freundlich sabitlerini ifade eder.

Bu eşitlik bir doğru denklemine dönüştürüldüğünde,

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

elde edilir.

Çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından gidilerek k ve $1/n$ değerleri hesaplanır. Burada k değeri adsorbanın adsorplanan türlere olan ilgisi hakkında genel bir fikir verirken $1/n$ değeri ise adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin

dağılımı ile ilgilidir. $1/n$ değerinin ($0 < 1/n < 1$) yüksek olması adsorban yüzeyinde güçlü sorpsiyon kuvvetlerinin etkin olduğu anlamına gelir.

Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri seyreltik çözeltilerde uygulanır.

2.4.2.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, Langmuir izoterminde olduğu gibi homojen yüzey ya da sabit sorpsiyon potansiyelinin varlığını kabul etmez ve Freundlich adsorpsiyon izotermine alternatif olarak kullanılır.

D-R izoterm eşitliği,

$$X = X_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad \text{şeklinde verilir.}$$

Bu eşitlik,

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

şeklinde doğru denkleme dönüştürülür. 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 ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$),

ε : Polanyi Potansiyeli, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$,

C : Maddenin çözeltideki denge derişimi (mmol.L^{-1}),

R : Gaz sabiti (8.314 J/molK),

T : Sıcaklık (K) ifade eder.

Ortalama Sorpsiyon Enerjisi (E), bir mol maddenin çözültiden katı yüzey üzerinde tutunduğunda serbest enerji değişimidir. Ortalama Sorpsiyon Enerjisi,

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad \text{eşitliği ile hesaplanır.}$$

E değeri, adsorpsiyon olayında etkin olan reaksiyon mekanizması ile ilgili fikir verir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol aralığında ise iyon değiştirme söz konusudur. E < 8 kJ/mol ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetler etkindir. E > 16 kJ/mol ise adsorpsiyon olayında partikül difüzyonu etkindir.

2.4.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler:

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır bu yüzden adsorbanın spesifik yüzey alanı adsorpsiyon miktarı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu yüzden, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

pH: Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çözültinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Özellikle fiziksel ve iyonik adsorpsiyon işleminde önemlidir. Çünkü hidronyum ve hidroksil iyonlarının hızlı bir şekilde adsorbe edilmeleri, adsorbe edilecek diğer iyonların adsorpsiyonunu doğrudan etkiler.

Adsorbanın Türü: Adsorbanın fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi vardır.

Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı olduğu durumlarda mevcuttur.

2.4.4 Adsorbanların genel özellikleri:

Adsorbanlar, akışkan faz içerisindeki maddelerin tutulmasında katı yüzey olarak kullanılan şekilsiz, granüler veya değişik geometrik şekillere sahip parçacıklardır.

İdeal adsorbanların sahip olması gereken ortak özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- a) **Yüksek adsorpsiyon kapasitesi:** Katı yüzeyin tutulabileceği madde miktarıdır ve bu özellik maliyeti artırır.
- b) **Geniş yüzey alanı:** Adsorpsiyon işleminde çözelti fazındaki maddeyle adsorban yüzeyi etkin bir şekilde karşılaşmalıdır. Bu yüzden adsorbanlar genellikle gözenekli yapıya sahiptirler.
- c) **Gözenek yapısının uygunluğu:** Adsorbanların gözenek boyutları, akışkan yığındaki molekül için uygun olmalı ve molekülün adsorban içerisine girmesine olanak tanımalıdır.
- d) **Rejenerasyon kolaylığı:** Adsorbe edilmiş madde adsorbandan kolaylıkla desorbe edilmelidir.
- e) **Mekanik dayanıklılık:** Adsorban dış kaynaklı fiziksel etkilere karşı dayanıklı olmalıdır.

Başta atık su arıtımı olmak üzere adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan adsorbanlar, aktif karbon, silika jel, aktif alümina, değişik tipte

zeolitler, bazı boksit türleri, polimerik yapıda reçineler ve son zamanlarda uçucu küller olarak sıralanabilir.

2.5 XAD Reçinelerinin Özellikleri:

Organik esaslı sentetik amberlit reçineler üretimleri ve kullanımları bakımından; iyon değiştirici reçineler ve adsorbanlar olarak iki grupta incelenebilirler. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında Amberlit C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler bulunurken; adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD-2, -4, -7, -8, -11, -16 ve -1180 v.b gibi polimerik reçineler sayılabilir.

Metal komplekslerinin adsorpsiyonunda son zamanlarda kullanımı giderek artan polimerik Amberlit XAD reçineleri, eser metallerin zenginleştirilmesinde, fiziksel özellikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerleridir. Organofilik karakteri ve makro gözenekli yapıları sayesinde organik maddeler ve organik metal komplekslerinin adsorplanmasında kullanılmaktadırlar. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlıdırlar.

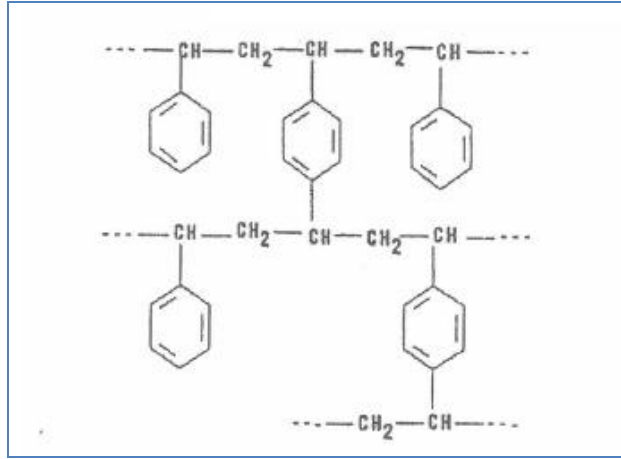
Amberlit XAD reçineleri; polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) ve poliakrilik asit esteri (PAA-E) olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

PS-DVB kopolimerleri XAD-1, -2, -3, -4, -16, -1180 gibi reçinelerdir. Bu reçineler hidrofobik apolar yüzeylidirler, dolayısı ile çok az miktarda su adsorplayabilirler. Yüzey alanları büyüdükçe reçinelerin kapasiteleri yükselir.

PAA-E polimeri XAD-6, -7, -8, -9, -11 gibi reçinelerdir. Bu reçineler hidrofilitirler ve orta düzeyde polariteye sahiptirler.

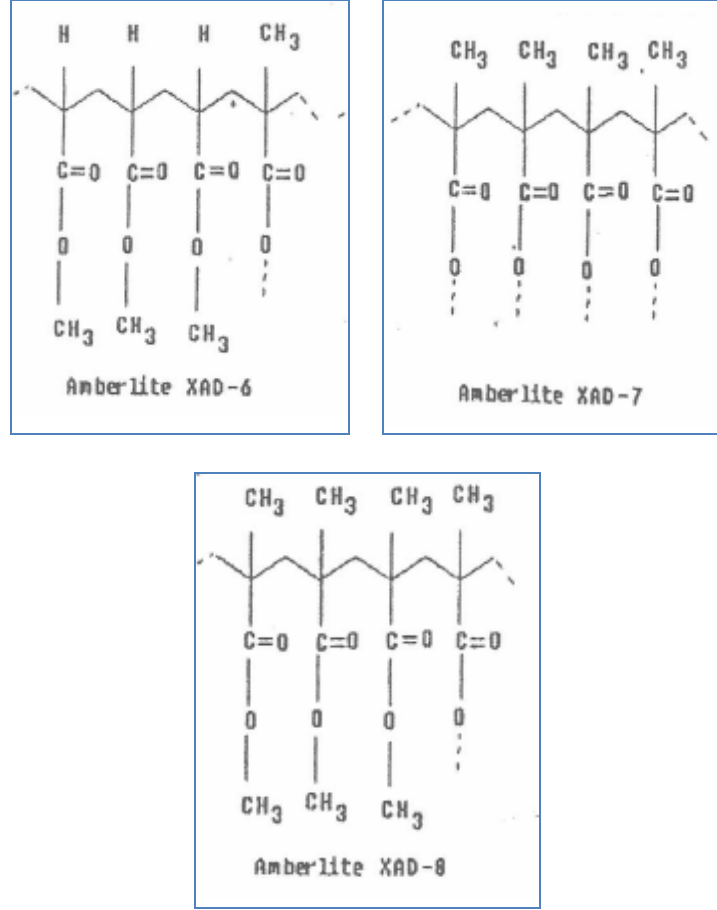
Çizelge 2.1 Amberlit XAD reçinelerine ait özellikler:

Amberlit XAD Reçineleri	Por Çapı (Å°)	Ort. Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort. Gözenek Çapı (Å°)
PS-DVB			
XAD-1	200	100	205
XAD-2	90	300	90
XAD-4	50	780	50
PAA-E			
XAD-7	80	450	90
XAD-8	250	140	240
XAD-9	370	70	370
XAD-11	350	70	350



Şekil 2.2 Amberlit XAD-1, -2, -3, -4, -5, -16, -1180 polistirendivinilbenzen kopolimerlerinin yapısı

PS-DVB kopolimer reçineleri; hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahiptirler. Bu sebeple çok az miktarda su adsorplayabilirler ayrıca yüzey alanları büyüdükçe reçinelerin kapasitesi yükselmektedir.



Şekil 2.3 Amberlit XAD-6, -7, -8, -9, -11 poliakrilikasitester kopolimerlerinin yapısı

Amberlite XAD Reçineleri Kullanılarak Eser Elementlerin Özenleştirilmesi

Eser miktardaki ağır metal iyonlarının özenleştirme ile ortamdan uzaklaştırılabilmesi için uygulanan üç metod tipi vardır:

- İmmobilizasyon:** Amberlit XAD reçineleri organik ligandlarla kimyasal bağ oluşturarak ligant- immobilize reçineleri oluşturularak metal iyonlarının özenleştirilmesi gerçekleştirilebilmektedir.
- Dozurma:** Metal iyonlarının özenleştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan dozurma metodunda Amberlit XAD reçinesi ligant ile dozurulmaktadır. Bunun için Amberlit XAD reçinesi kolona

doldurulur ve reaktif çözeltisi kolondan geçirilir. Reaktif çözeltisi içinde adsorban ıslatılır ve daha sonra çözücü buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır.

- c) **Adsorpsiyon:** Eser metallerin özenleştirilmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Eser element Amberlit XAD reçinesi üzerinde adsorplanabilmesi için uygun bir forma dönüştürülür. Adsorpsiyon işleminin ardından uygun bir elüsyon çözeltisi yardımıyla reçine üzerine adsorplanan metal iyonu geri alınır ve uygun bir spektrofotometrik yöntemle metal elementinin tayini yapılır.

2.6 Stronsiyum ve Özellikleri:

(CRC, 1984; <http://mineral.galleries.com>; <http://webmineral.com>)

Stronsiyum, periyodik tablonun ikinci grubunda yer alan baryum ve kalsiyum arasında yer alan toprak alkali metaldir. Atom numarası 38 ve atom ağırlığı 87,62 akb'dir. Stronsiyum ilk olarak Adair Crawford tarafından 1790'da keşfedilmiştir.

2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu:

Stronsiyum, yer kabuğunda % 0.04 ortalama konsantrasyon ile en çok bulunan elementler arasında 15. sırada bulunur. Deniz suyunda ise % 0.0008 konsantrasyon ile 10. sıradadır. Doğal olarak oluşan stronsiyum bileşiklerinden sadece strontianite (stronsiyum karbonat, SrCO_3) ve celestite (stronsiyum sülfat, SrSO_4) mineralleri ekonomik öneme sahiptir. Celestite, deniz duyu birikintilerinin çökmesi ile oluşur. Hidrotermal oluşumu da mümkündür. Agonite, calcite, anhydrite stronsiyum içeren başlıca minerallerdir. Bu minerallerin kristal kafesinde yer alan dışarı salınır ve sülfat içeren çözeltiler ile celestite olarak çöker. Celestite, temelde nodül, tabaka şeklinde veya karbonat, alçıtaşı, kil gibi sediment kayalardaki çatlakları dolduran maddeler şeklinde oluşurlar. Strontianite

stronsiyum bileşiklerinin üretim için 1870-1920 yılları arasında başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Bugünlerde yerini celestite almıştır. Stronsiyum yatakları başlıca İspanya, Meksika, Türkiye, Çin ve İran olmak üzere Cezayir, Kıbrıs, Arjantin ve Fas gibi ülkelerde işletilmektedir.

2.6.2 İzotopları:

Stronsiyumun kütle numarası 73-83, 85, 89-104 arasında değişen bilinen 28 tane izotopu vardır. Doğal stronsiyum, dört kararlı izotopun (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) karışımından oluşur. Doğadaki bollukları sırası ile % 0.56, 9.86, 7.02, 82.56'dır. Kararsız izotopların yarı-ömürleri 150 sn (^{75}Sr) ile 28.1 yıl (^{90}Sr) arasında değişir. Filyon ürünlerinde, kütle numarası 88'in üzerinde olan tüm stronsiyum radyoizotopları bulunur. Bu izotoplardan ^{90}Sr , 28.1 yıl yarı-ömrü ile en önemlisidir. ^{90}Sr yüksek enerjili beta ($E=0.546\text{ MeV}$) yayımlayıcıdır.

2.6.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri:

Stronsiyum gümüş beyazı rengindedir ve parlaktır. Ancak oksitli yapının oluşmasından dolayı rengi çok çabuk sarıya döner.

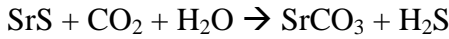
Stronsiyum genelde magnezyum ve kalsiyumdan daha reaktif ancak baryumdan daha az reaktiftir. Havada oksitlenir, kerosen içinde saklanmalıdır. Stronsiyum, H_2O , O_2 , N_2 , F_2 ve S ile reaksiyona girerek çeşitli bileşikler oluşturur ve bu bileşiklerde +2 değerlikte bulunur. Stronsiyum güçlü bir indirgendir. Su ile reaksiyona girer, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oluşur ve H_2 açığa çıkar. Stronsiyum metali asitlerle kuvvetli reaksiyona girer, hidrojen çıkışı ile beraber +2 yüklü kanyonlar oluşur. Nitrik asit ile olan reaksiyonu çok hızlıdır ve azot oksitler oluşur. Seyreltik sülfürik asitle olan reaksiyonu, çözünmeyen sülfatların oluşmasından dolayı çok yavaştır.

Stronsiyumun çözünebilir tuzları, asetat, klorür, bromür, iyodür, nitrat, nitrit, permanganat, sülfat, klorat, bromat, perklorat'tan oluşur. Stronsiyum

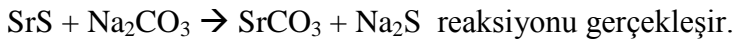
hidroksitin çözünürlüğü ($K_{ç} = 3.2 \times 10^{-4}$, 25C) düşüktür. Stronsiyum genelde radyokimyasal ve analitik işlemlerde karbonat, nitrat, okzalat ve sülfatları şeklinde çöktürülür. Stronsiyum karbonat ($K_{ç} = 7 \times 10^{-10}$ 25C), okzalat ($K_{ç} = 5.6 \times 10^{-8}$ 25C^o), kromat ($K_{ç} = 3.6 \times 10^{-5}$ 25C^o), sülfat ($K_{ç} = 3.2 \times 10^{-7}$ 25C^o) ve fosfat çökeleklerinin ($K_{ç} = 1 \times 10^{-31}$ 25C^o) sudaki çözünürlükleri çok düşüktür ya da çözünmezler, ancak çökelekler asitte çözünebilirler (CRC,1984).

2.6.4 Stronsiyum bileşikleri:

Stronsiyum bileşikleri, diğer toprak alkali metal bileşikleri gibi beyaz ve renksizdir. Bu bileşiklerden stronsiyum karbonatın ($SrCO_3$) molekül ağırlığı 147.63, yoğunluğu 3.70 g.cm^3 , erime noktası 1497 C^o'dır. Çözünürlüğü 25C' da 10^{-3} g/100mL 'dir ve 924 C^o'nin altında rombik yapıda kristaller, bu sıcaklığın üstünde ise hegzagonal kristaller oluşur. Stronsiyum karbonat üretiminde stronsiyum sülfür başlangıç maddesi olarak kullanılır. Stronsiyum sülfür çözeltisinin karbondioksit ile çökmesi sonucu stronsiyum karbonat ve hidrojen sülfür oluşur.



Karbondioksit yerine sodyum karbonat kullanıldığında,



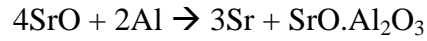
Stronsiyum karbonat, stronsiyum bileşikleri içerisinde endüstride kullanılan en önemli bileşiktir. Stronsiyum metalinin, diğer stronsiyum bileşiklerinin, elektroseramiklerin, süperiletken oksitlerin, seramik mıknatısların üretiminde ve katot ışını tüplerinde x-ışını absorplayan camların yapımında kullanılır.

Stronsiyum nitratın ise (SrNO_3) molekül ağırlığı $211.63 \text{ mol.g}^{-1}$, yoğunluğu 2.986 g/cm^3 , erime noktası 570 C° 'dir. Yüzey merkezli kübik kristaller oluşur. Çözünürlüğü 20 C° 'da 40.7 g/100 mL 'dir. Stronsiyum nitrat stronsiyum karbonatın % 60 nitrik asit içerisinde çözünmesi ile elde edilir.

Stronsiyum klorür (SrCl_2), molekül ağırlığı $158.53 \text{ mol.g}^{-1}$, yoğunluğu 3.052 g.cm^{-3} , erime noktası 875 C° 'dir. Kübik kristaller oluşur. Çözünürlüğü 20 C° 'da $34.5\text{g}/ 100 \text{ mL}$ 'dir. Stronsiyum klorür, stronsiyum karbonatın derişik hidroklorik asitte çözünmesi ile oluşur. Bu bileşik diğer stronsiyum bileşiklerinin üretiminde kullanılır.

Stronsiyum kromatın (SrCrO_4) molekül ağırlığı $203.61 \text{ mol.g}^{-1}$, yoğunluğu 3.895 g.cm^{-3} . Çözünürlüğü 15 C° 'da 0.12 g/100 mL sudur. Kristal yapısı monoklinikdir. Kromat iyonlarının stronsiyum tuzu ile çöktürülmesi ile ya da stronsiyum hidroksit çözeltisinin kromik asit ile reaksiyonu sonucu oluşur. Korozyona karşı dayanıklı bir bileşiktir, gemi ve uçakların yapımında kullanılır.

Stronsiyum metali vakumlu ortamda stronsiyum oksitin alüminyum ile indirgenmesi ile oluşur.



Stronsiyum metalinin üretimi için kullanılan diğer yöntemler ise klorür eriyiğinin elektrolizi ve sulu çözeltisinin cıva elektrot kullanılarak elektrolizidir.

2.6.5 Toksisitesi:

Stronsiyum iyonunun toksisitesi düşüktür. Stronsiyumun kimyasal ve biyolojik davranışı kalsiyuma benzer. İnsan vücudunda kemiklerde ve dişlerde birikir. Stronsiyum oksit ve stronsiyum hidroksitin özellikle gözlere olmak üzere

deri ve mukoza üzerinde tahriş edici etkisi vardır. Stronsiyum laktatın büyümei durdurduğu ve kemik mineralizasyonunu azalttığı bilinmektedir.

2.7 Solvent İmpregnasyon Yöntemi:

Solvent İmpregne Reçineler (SIR) ilk olarak Abraham Warshawsky tarafından bulunmuştur. İlk çalışmalar metallerin ekstraksiyonuna yönelik yapılmıştır. O dönemden beri, SIR'lar ağır metallerin ya da özellikle radyoaktif metallerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadırlar. Sadece ekstraktantların spesifik özellikleri ile çözelti seyreltme prosesi için iyon değiştirici reçinelerin avantajlarını değil aynı zamanda yüksek dağılım oranı ve sıvı organik fazda çözülmüş ekstraktantın karakteristik seçiciliği ile ekipmanın saflığı ve katı iyon değişim teknolojisinin karakteristik yönetimini birleştirir.

Solvent İmpregne Reçine (SIR) kavramı; poröz polimer matris içine iyonik sıvı ekstraksiyon reaktifinin impregnasyon yöntemi ile birleştirilmesi esasına dayanmaktadır. SIR'lar sulu çözeltilerden metal iyonlarının selektif olarak ayrılmasında etkin olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca hem reçinelerin iyon değiştirme özelliklerini, hem de impregne edildiği solventlerin selektif ve yüksek dağılım katsayıları gösterme avantajlarını içermektedirler.

Solvent İmpregne Reçinelerin (SIR) Avantajları:

- Kolaylıkla temin edilebilen ekstraktantların seçiciliği yüksektir.
- Sıvı –sıvı ekstraksiyonunda metal iyonlarının reaksiyon mekanizmaları kolaydır.
- Üçüncü faz oluşumu engellenir.
- Berraklaştırılmamış çözeltiler işleme sokulabilir.
- SIR sentezi nispeten basit ve çok yönlüdür.

- Polimerik destek maddesiyle iyonik sıvı ekstraktantların çeşitli kombinasyonlarını hazırlamak mümkündür. Bu çeşitli kombinasyonlar hedeflenen metal iyonlarının tutulmasında önemli avantajlar sağlamaktadır.

İmpregnasyon İçin Kullanılan Yöntemler (Kabay et al., 2010)

Kuru Yöntem: Bu yöntemde kompleks yapıcı madde organik çözügede çözüldükten sonra polimer ile teması sağlanır, ardından sulu kısım vakum altında yavaşça uzaklaştırılır.

Yaş Yöntem: Kompleks yapıcı madde n-hekzan ya da etanolde çözüldükten sonra tüm sıvı kısmın polimer tarafından tamamen absorplanana kadar teması sağlanır. Hazırlanmış olan reçine sulu metal-tuz çözeltisine batırılarak kompleksleşme gerçekleştirilir, reçine su ile yıkandıktan sonra asit yardımıyla tutulan metal iyonları uzaklaştırılır. Reçine tekrar su ile yıkanarak yeniden kullanım için hazırlanır.

Modifiye Yöntem: Bu yöntem; Kuru ve Yaş yöntemin karışımı gibidir. Modifiye edici madde yardımıyla suyun polimer tarafından absorplanması sağlanır ve ardından çözücü solvent kuru yöntemde olduğu gibi vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırılır.

Dinamik Kolon Yöntemi: Polimer, bir kolona doldurulur ve çözücü ile tamamen doyurulur. Kompleksleştiricinin derişimi her yerde aynı olana kadar eklenir ve daha sonra su ile yıkama yapılır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Materyaller

- Di (2-Etil Hekzil) Fosforik Asit, D2EHPA % 98.5, $d= 0.98 \text{ g.cm}^{-1}$, $M= 322.43 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck
- Stiren-divinil benzen (Amberlit-XAD2 Reçinesi) Sigma-Aldrich: Kuru bazda, B.E.T yüzey alanı $335.4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, porozitesi 0.42, B.J.H por hacmi $0.68 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 'dir. Reçinenin ortalama tane boyutu 662.2 mikrometredir.
- Stronsiyum Nitrat , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Merck
- Aseton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $d= 0.79 \text{ g.cm}^{-1}$, $M= 53.08 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck
- N-Hekzan, C_6H_{14} , $d= 0.66 \text{ g.cm}^{-1}$, $M= 86.18 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck
- Nitrik Asit, HNO_3 , % 65, $d= 1.39 \text{ g.cm}^{-1}$, $M= 63 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck
- Ultra Saf su, $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ TOC 1-5 ppb (Milipore Su Arıtma Sistemi)

3.2 Çözeltilerin Hazırlanması

- D2EHPA'nın derişimi; impregnasyon işleminde önce ve sonra tartılan reçinenin ağırlığındaki değişimin hesaplanması ile belirlendi. Reçine fazındaki D2EHPA'nın derişimi 2.17 mol.kg^{-1} 'ı aştığında XAD-2/SIR reçinesinin tam olarak kurumadığı ve yapışkan bir hale geldiği gözlenmiştir.
- 298 K 'de sıvı D2EHPA'nın yoğunluğundan gram başına reçinenin adsorpladığı D2EHPA'nın üst limitinin 0.68 cm^3 olacağı ön görülmektedir. Çünkü XAD-2'nin por hacmi $0.68 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 'dir.

3.3 Kullanılan Cihazlar

- **Perkin Elmer Optima 20000 DV ICP-OES:** Adsorpsiyon verimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.
- **Metrohm 654 pH metre:** Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için kullanılmıştır.
- **GFL 1083 Termostatlı Çalkalayıcı:** Adsorpsiyon verimine sıcaklık ve çalkalama hızının etkisini incelemek için kullanılmıştır.
- **FTIR:** Sentezlenen reçinelerin molekül yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır.
- **TGA:** Reçinelerin hangi sıcaklık değerine kadar yapılarını koruyabildiklerini incelemek için kullanılmıştır.
- **Milipore Elix S Saf su sistemi**
- **Sartorius CPS 224 Analitik Terazisi**
- **Nüve Vakum Etüvü**
- **Etüv**

3.4 Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.4.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) (Willard et al., 1988)

Fourier Transform İnfrared anlamına gelen FT-IR, infrared spektroskopide tercih edilen metottur. Bazı infrared ışınları örnek tarafından absorblanırken, bazıları içinden geçip giderler (transmitans). Elde edilen spektrum, örneğin moleküler parmakizi spektrumunu oluşturarak moleküler absorpsiyonu ve transmisyonu temsil eder.

FT-IR analizi, moleküllerin IR ışığını (0.78 - 1000 μm dalga boylu veya 12900 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorbe etmesi ile titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanmaktadır.

FT-IR spektroskopisi ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel

gruplar, iki bileşimin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

1. Yakın İnfrared ($12900 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
2. Orta İnfrared ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$)
3. Uzak İnfrared ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$)

Genellikle $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal-ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

3.4.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES) cihazının çalışma prensibi; argon gazı yandığında sıcaklık 10000 K seviyesine kadar radyofrekans elektrik akımı metal indükleme sarmalından geçer ve bu akım sarmalın içine yerleştirilmiş kuartz tüplerden geçerek manyetik bir alan oluşturur. Tesla sarmalından çıkan kıvılcım çekirdek elektron ve iyonlar meydana getirir.

Elektronlar kuartz tüp içinde dairesel orbitallerde hareket etmeleri için manyetik alan aracılığıyla hızlandırılırlar. Enerji, elektronların gaza çarpmasıyla aktarılır ve bunun sonucu olarak gaz ısınır. Bu noktada ulaşılan sıcaklık yüksek konsantrasyonlarda uyarılmış atom ve iyonların oluşmasını sağlar.

Kullanılan argon gazının üç temel görevi vardır:

- Plazmayı oluşturmak,
- Numuneyi sürüklemek,

- Dışarıdan geçirilerek tüplerin soğumasını sağlamaktır.

Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlemesine dayanır (Kacar ve İnal 2008).

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), numunelerde mikrogram/L düzeyindeki derişimlerde çok sayıda elementin miktarının belirlenmesinde kullanılır. Numune içerisindeki çözünmemiş partiküllerin olması durumunda filtrasyon ve sonrasında asit ekleme işlemi yapılır. ICP-OES farklı matrislerdeki 60'ın üzerindeki elementin tayininde kullanılır.

ICP-OES cihazı atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılmasıyla geliştirilmiştir. Plazma, katyon ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten gaz karışımı olarak tanımlanır. ICP-OES cihazında plazmayı çoğunlukla inert bir gaz olan argon gazı oluşturur.

ICP-OES cihazının; analiz sonuçlarının doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının yüksek olması, düşük derişimlerde çalışma imkanı sağlaması, girişimlerin çok az olması gibi avantajları vardır (Kacar ve İnal 2008).

Plazmanın yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık (10000 K), birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için yeterlidir (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

3.4.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (Braun, 1987)

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede

absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine Termal analiz metotları (TA) denir.

Diferansiyel Termal Analizde numune ve Termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

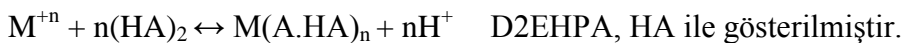
Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

Örneğin sıcaklığı ve referans maddenin sıcaklığı arasındaki DT farkı sürekli olarak kaydedilir.

3.5 D2EHPA İmpregne Edilmiş XAD-2 Reçinesinin Hazırlanması

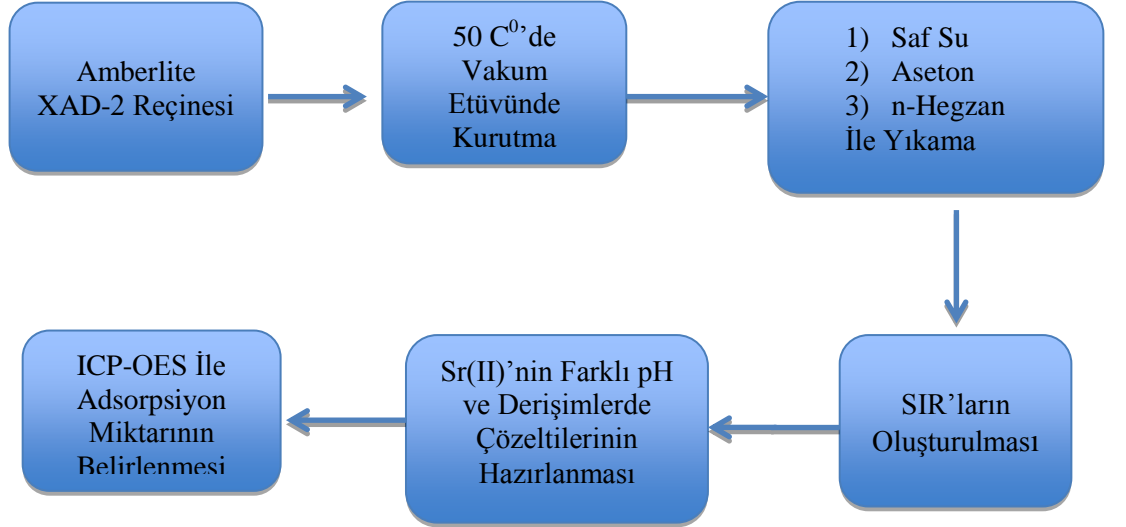
Nükleer atık çözeltilerinin seyreltik olması nedeniyle içerisinde bulunan metal iyonlarının alınımında çok fazla solvent kullanımı nedeniyle solvent ekstraksiyon yöntemi son zamanlarda çok fazla tercih edilememektedir. Solvent ekstraksiyon yöntemi yerine solvent impregne edilmiş reçinelerin kullanımı gittikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, destek materyal olarak XAD-2 Amberlit reçinesi kullanılmıştır. Stronsiyum içeren asidik çözeltilerden stronsiyumun geri kazanımında D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi kullanılarak gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. D2EHPA ile stronsiyum arasındaki reaksiyon en basit şekli ile aşağıda verilmiştir.



Çalışmada ilk olarak reçinede bulunan Na_2CO_3 ve NaCl 'ü uzaklaştırmak için deiyonize su ile, organik maddeleri uzaklaştırmak için aseton ve n-hegzan ile birkaç defa yıkanmış daha sonra 323K'de 2 saat vakum etüvünde kurutulmuştur.

Yıkanıp kurutulmuş Amberlit XAD-2 reçinesi üzerine D2EHPA (solvent) ve n-hekzan (seyreltici) (C_6H_{14}) eklenmiş, reçine tarafından solventlerin tamamı emilene kadar beklenmiştir. Reçine 333 K'de kuruyana dek, yaklaşık 12 saat etüvde tutulduktan sonra 323 K'de 2 saat vakum etüvünde solventlerin uzaklaşması için bekletilmiştir. Denemelerde kesikli (batch) yöntem kullanılmış ve 1 g'lık sorbent miktarı ile çalışılmıştır. XAD-2 reçinesine D2EHPA impregnasyonu ve ardından adsorpsiyon çalışmasına ait akış şeması **Şekil 3.1**'de görülmektedir.



Şekil 3.1 : Amberlit XAD-2 reçinesine ait D2EHPA impregnasyonu ve adsorpsiyon çalışması uygulama şeması

3.5.1 Adsorpsiyon denemeleri

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesinin stronsiyum iyonuna karşı davranışları, kesikli (batch) yöntemi ile 150 devir/dk'ya ayarlanmış termostatlı çalkalayıcı su banyosu kullanılarak irdelenmiştir. Batch denemeleri için 1'er gram adsorban (D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi) üzerine 50 mL stronsiyum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) çözeltileri eklenerek termostatlı çalkalayıcıda dengeye gelene dek çalkalanmıştır. Süzme işlemi yapılarak adsorbanlar ayrılmış ve çözeltide kalan Sr iyonlarının derişimi ICP-OES (Perkin Elmer Optima DV 2100) ile analiz edilmiştir.

Stronsiyumun alım çalışmalarında; ortam sıcaklığının, pH'nin, stronsiyum derişiminin ve sürenin etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

pH Etkisi

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesinden stronsiyumun geri kazanımında pH'nin etkisini incelemek amacıyla 50 mL'lik erlenlere stronsiyumun 100 ppm'lik sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH'leri 1 M NH_3 ve 1 M HCl ile 3 ve 5'e ayarlandıktan sonra 1'er gram hazırlanan adsorban eklenmiştir. Sıcaklığı her bir pH için sırasıyla 291, 298 ve 308 K'e ayarlanmış termostatlı çalkalayıcı su banyosunda 2 saat süreyle 150 devir/dk çalkalanmıştır. Bu süre sonunda süzme işlemi ile adsorbanlar ayrılmış ve sulu çözeltide kalan stronsiyum konsantrasyonu ICP-OES cihazında ölçülmüştür.

Konsantrasyon Etkisi

XAD-2 reçinesine D2EHPA impregne edilerek hazırlanmış olan adsorbandan stronsiyumun alımında konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla 50 mL'lik erlenlere pH 5'te konsantrasyonları 50 ile 1000 ppm arasında olacak şekilde stronsiyumun sulu çözeltileri hazırlanmıştır. İçlerine 1'er gram adsorban eklenerek sıcaklığı 298 K'ye ayarlanan çalkalayıcı su banyosunda 2 saat boyunca 150 devir/dk çalkalanmıştır. Süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, adsorbanlar ayrılmış ve sulu fazda kalan stronsiyum konsantrasyonları ICP-OES cihazında ölçülmüştür.

Temas Süresinin Etkisi

Sürenin etkisini incelemek amacıyla pH'si 5'e ayarlanmış 100 ppm 50 mL'lik stronsiyum çözeltilerine 1'er gram adsorban eklendikten sonra sırasıyla 5, 15, 30, 60, 120, 240 dakika süreyle 298 K'e ayarlanmış çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Belirlenen sürelerin sonunda alınan çözeltiler süzölmüş ve sulu çözeltide kalan stronsiyumun konsantrasyonları ICP-OES cihazında ölçölmüştür.

Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık etkisini irdelemek için pH'si 5'e ayarlanmış 100 ppm 50 mL'lik stronsiyum çözeltilerine 1'er gram adsorban eklendikten sonra 293, 313, 323 K'deki sıcaklıklarda 2 saat süreyle çalkalayıcı su banyosunda çalkalandıktan sonra süzölmüş, adsorbanlar ayrılmış ve sulu fazda kalan stronsiyum konsantrasyonları için ICP-OES cihazında okutulmuştur.

Denge Denemeleri:

50 mL'lik erlende bulunan stronsiyum iyonlarını içeren sulu faza solvent impregne edilmiş reçineden (SIR) 0.5 gram eklenmiş, NH₃ ve HCl kullanılarak pH ayarlaması (Metrohm 654 pH metre) yapılmıştır. 150 devir/dk'ya ayarlanmış termostatlı çalkalayıcı su banyosu (GFL 1083) kullanılarak farklı pH, sıcaklık ve sürelerde denemeler yapılmıştır. Sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimleri ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES) ile incelenmiştir.

Kinetik Denemeleri:

500 mL'lik erlende metal iyonlarını içeren sulu faza 5 gram solvent impregne edilmiş reçine (SIR) eklenmiş ve kronometre başlatılmıştır. SIR'ların sulu faza eklendiği anda ve daha sonrasında belli aralıklarla sulu fazdan örnek alınmış ve ICP-OES ile metal iyonlarının derişimleri incelenmiştir.

İzoterm Denemeleri:

Stronsiyumun 50 – 100 ppm konsantrasyonunda ve 1 gram adsorban ile pH 5'te, 2 saat çalkalama süresinde 323 K sıcaklıkta izoterm denemeleri gerçekleştirilmiştir. Katı fazda tutulan metal iyonlarının miktarı q_e ($\mu\text{mol/g}$), C_0 başlangıçtaki ve C_e ise dengedeki metal iyonunun derişimi, V (L) hacim, W (g) katının kütlesidir.

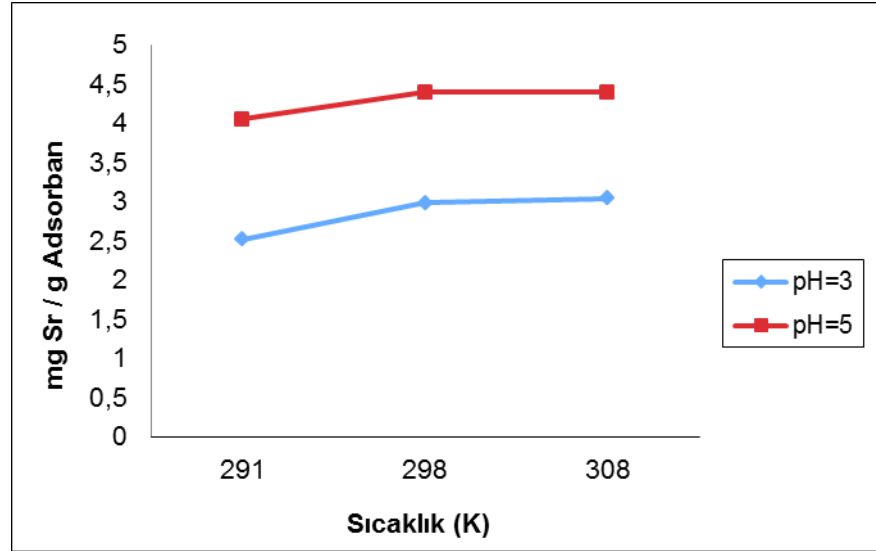
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Stronsiyum Alım Denemeleri

4.1.1 Stronsiyum alımında sıcaklığa bağlı pH etkisi

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun alımında pH etkisi irdelenmiştir. Reçinenin stronsiyum alım kapasitesinin pH'ye bağlı olarak değişimi Şekil 4.1 'de verilmiştir.

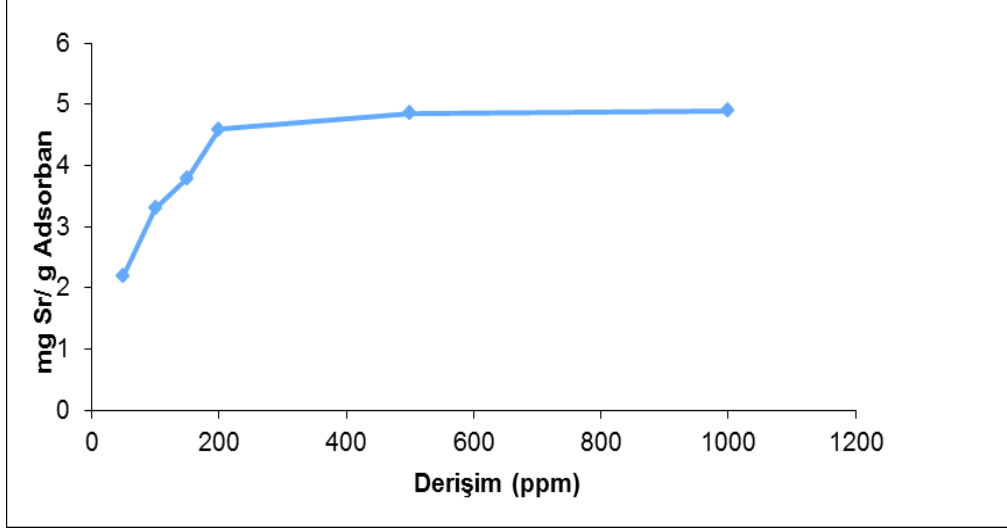


Şekil 4.1 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında pH etkisi

Çalışmamızda, diğer tüm koşullar sabit tutularak (her üç sıcaklık için de, konsantrasyon: 100 ppm, süre: 2 saat), pH etkisi incelendiğinde pH:5 'te stronsiyum alım kapasitesinin pH:3'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda pH değeri olarak 5 kullanılmıştır.

4.1.2. Stronsiyum alımına konsantrasyon etkisi:

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Stronsiyum alım kapasitesinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi **Şekil 4.2** 'de verilmiştir.

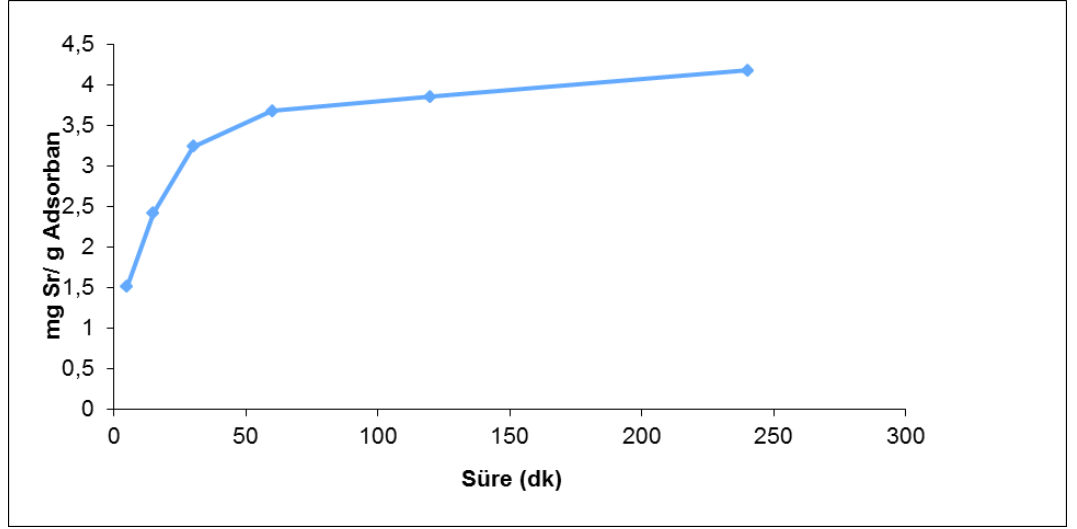


Şekil 4.2 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında konsantrasyonun etkisi

Çalışmamızda, diğer tüm koşullar sabit tutularak (pH: 3, sıcaklık: 298 K, süre: 2 saat), konsantrasyon etkisi incelendiğinde stronsiyum alımının $4.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ adsorbana ulaştığı görülmektedir.

4.1.3 Stronsiyum alımına temas süresinin etkisi:

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında çalkalanma süresinin etkisi incelenmiş, verimlerin çalkalama süresine bağlı olarak değişimi **Şekil 4.3**'de gösterilmiştir.

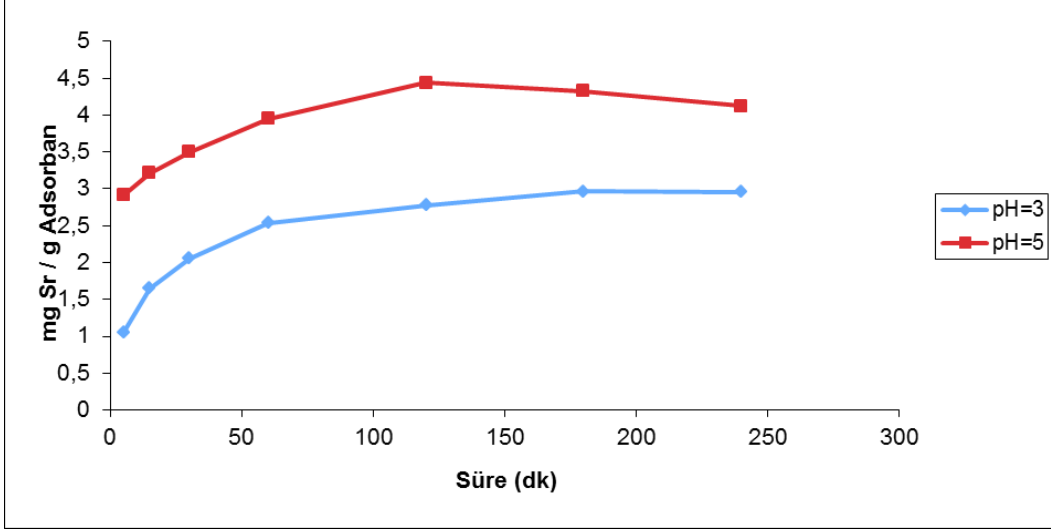


Şekil 4.3 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında temas süresinin etkisi

Çalışmamızda, diğer tüm koşullar sabit tutularak (pH: 5, sıcaklık: 298 K, konsantrasyon: 100 ppm), temas süresinin etkisi incelendiğinde ilk 1 saate kadar verimin hızla arttığı daha sonra süre ilerledikçe verimin çok yavaş arttığı gözlenmiştir.

4.1.4 Stronsiyum alımında pH'ye bağı süre etkisi:

Stronsiyum alımında pH'ye bağı olarak sürenin etkisini incelemek için pH 3 ve 5 için farklı sürelerde yapılan çalışmalar **Şekil 4.4**'de gösterilmiştir.



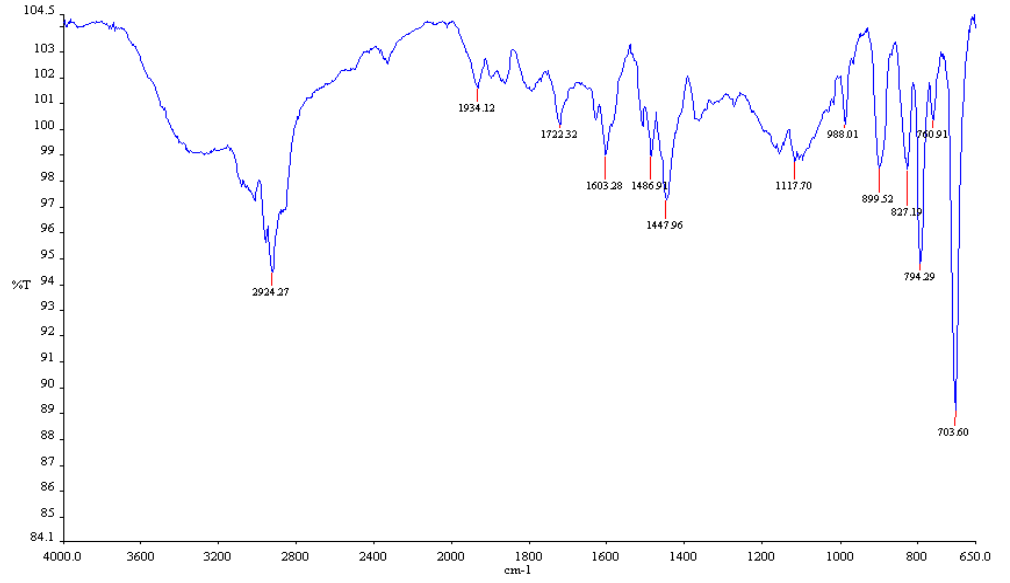
Şekil 4.4 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyum alımında pH'ye bağı sürenin etkisi

Stronsiyum alımında pH'ye bağı süre etkisi incelendiğinde 120 dakikalık süre sonunda dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir.

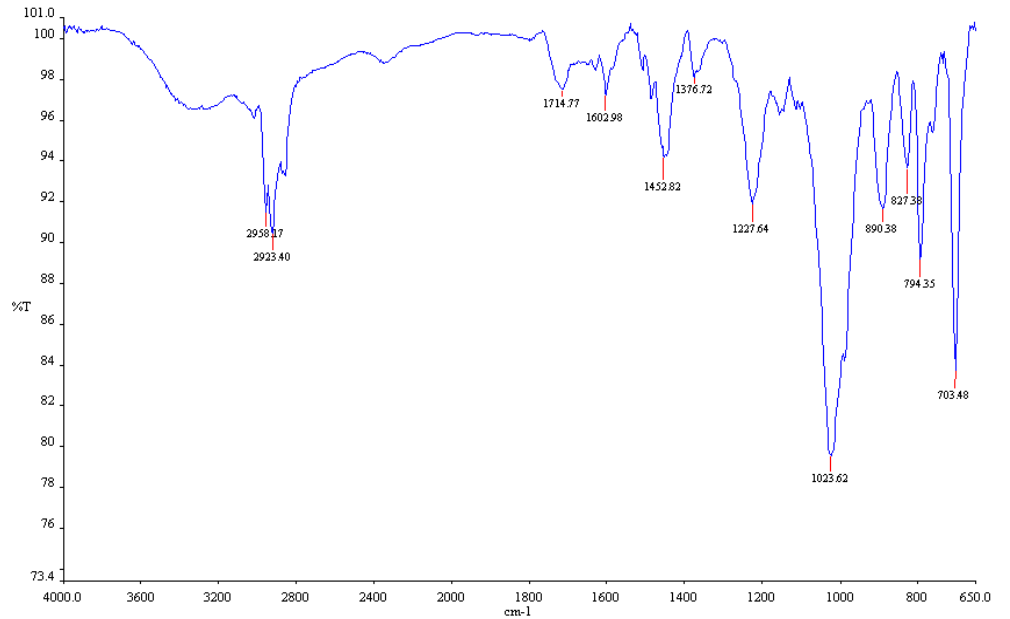
4.2 Karakterizasyon

4.2.1 Fourier dönüümlü kızılötesi spektroskopisinin (FT-IR) incelenmesi

Saf ve D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinelerine ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.5’de 2958 cm^{-1} (C-H gerilme) ve 1227 cm^{-1} (P=O gerilme) bağları D2EHPA’ya ait karakteristik bağlardır.



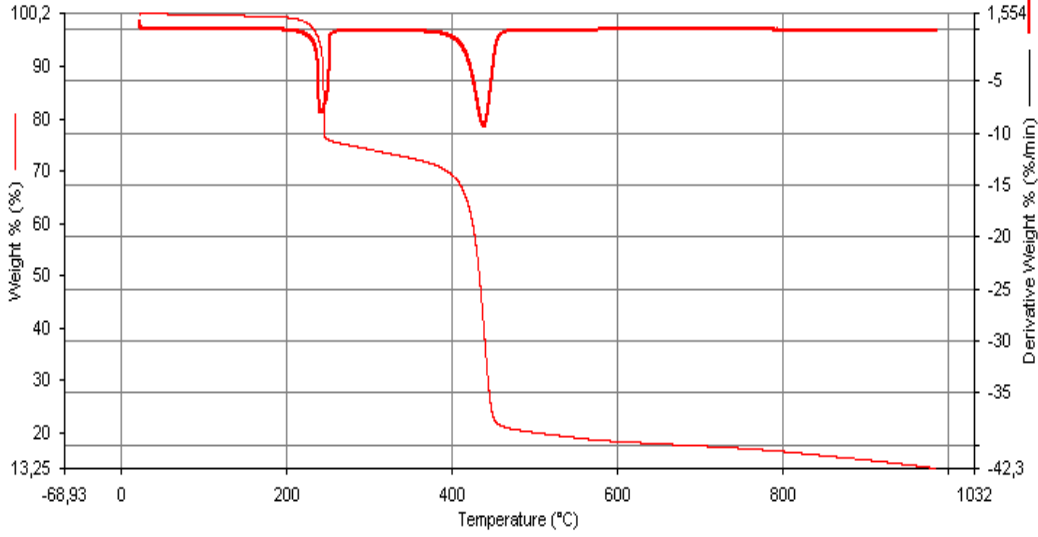
Şekil 4.5 : Kuru Amberlite XAD-2 reçinesine ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.6 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesine ait FT-IR spektrumu

4.2.2 Termal gravimetrik analizinin (TGA) incelenmesi

Şekil 4.7 'de D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesine ait DTA/TGA eğrisi verilmiştir. TGA'dan toplam ağırlık kaybı % 87 olarak hesaplanmıştır. Ağırlık kaybının iki aşamada meydana geldiği açıkça görülmektedir. 473 ile 573 K sıcaklık aralığında yaklaşık % 20'lik ilk ağırlık kaybı reçine ile D2EHPA arasındaki bağın kırılmasından kaynaklanmaktadır. 723 K 'deki ikinci pik, bozulan reçinenin kalan % 67 'lik ağırlık kaybını göstermektedir.

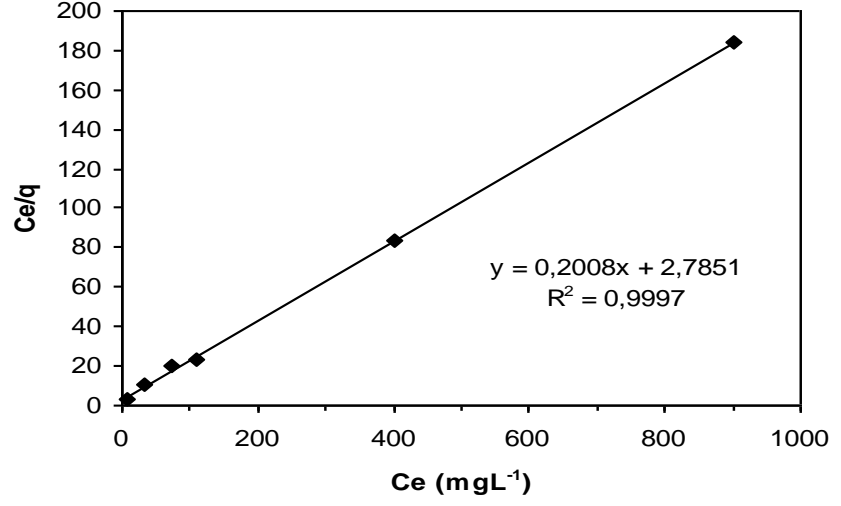


Şekil 4.7 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesine ait DTA/TGA eğrisi

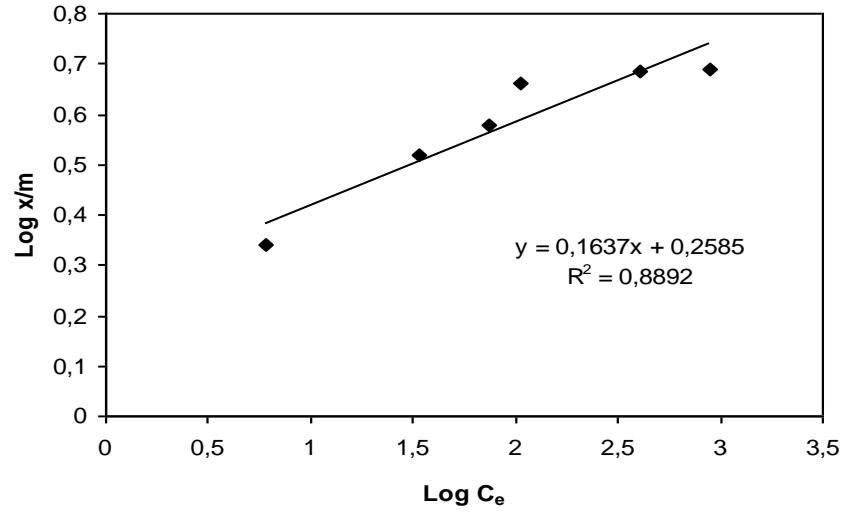
4.3 Adsorpsiyon İzotermeleri:

Adsorpsiyon karakterizasyonu için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin – Radushkevich) adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi için C_e / q' a karşı C_e grafiği çizildiğinde eğimden adsorpsiyon kapasitesi, kesim noktasından ise K adsorpsiyon enerji sabiti bulunmuştur. Freundlich adsorpsiyon izotermi için $\log q'$ ya karşı $\log C$ grafiği çizildiğinde eğimden n yüzey bağlanma enerjisi sabiti, kesim noktasından K_f adsorplama kapasitesi bulunmuştur.

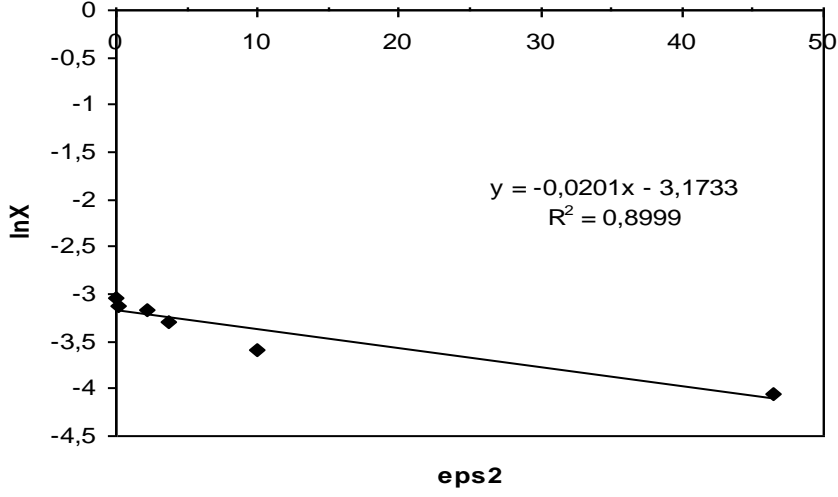
Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi:



Şekil 4.8 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda Langmuir izotermi



Şekil 4.9 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda Freundlich izotermi



Şekil 4.10 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izotermi

Çizelge 4.1. D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonuna ait izotermilerin sayısal verileri

İzoterm Tipleri	Katsayılar		
	Langmuir	R^2	q (mg g^{-1})
0.999		4.98	0.0721
Freundlich	R^2	K_f (mmol g^{-1})	$1/n$
	0.889	1.813	0.164
D-R	R^2	E (kJ mol^{-1})	
	0.899	4.99	

R^2 değerleri göz önüne alındığında sorpsiyon verilerinin Langmuir İzotermi ile tamamen uyumlu olduğu bulunmuştur.

4.4 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi (Berkem ve Baykut, 1977)

D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi üzerinde stronsiyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH_{ads}^0), standart entropi değişimi (ΔS_{ads}^0) ve Gibbs standart serbest enerjisi değişimi (ΔG_{ads}^0) termodinamik verileri de incelenmiştir.

Dağılım katsayısının $\ln K_d$ 'nin logaritması ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden, (ΔH_{ads}^0) ve y ekseninin kesim noktasından (ΔS_{ads}^0) bulunmuştur.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (4.1)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (4.2)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (4.3)$$

K_d = Dağılım katsayısı (mL.g^{-1}),

ΔH_{ads}^0 = Entalpi değişimi (kJ.mol^{-1}),

ΔS_{ads}^0 = Entropi değişimi ($\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

ΔG_{ads}^0 = Gibbs standart enerji değişimi (kJ.mol^{-1}),

T = Mutlak sıcaklık (K),

R = Gaz sabiti $8.314 \text{ (J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$,

C_o = Başlangıç stronsiyum derişimi (mg.L^{-1}),

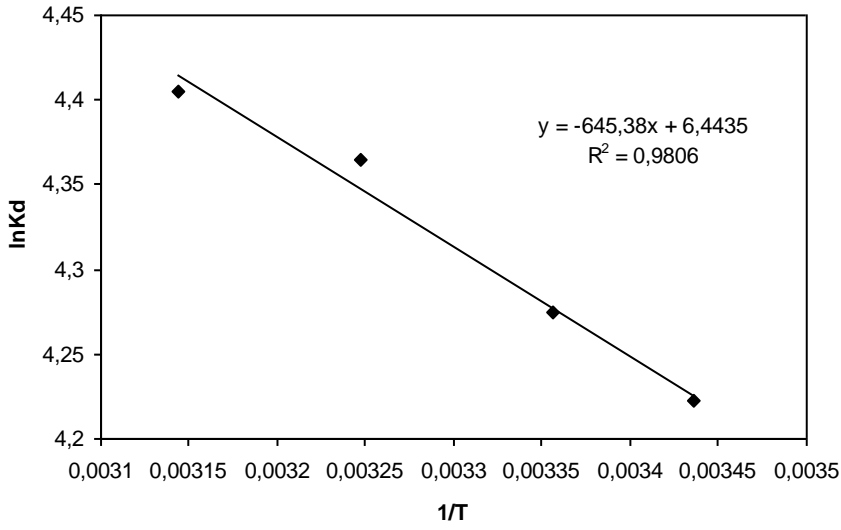
C_e = Dengedeki stronsiyum derişimi (mg.L^{-1}),

V = Çözelti hacmi (mL),

M = Adsorban miktarı (g).

Çizelge 4.2. D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyon denemelerinin termodinamik incelemeleri

ΔH° , (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° , (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta G^\circ$, (kJ.mol ⁻¹)			
		290K	298K	308K	318K
5.365	0.05357	10.179	10.608	11.144	11.680



Şekil 4.11 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun adsorpsiyonunda lnKd ve 1/T değerleri arasındaki değişim

İncelenen sıcaklık aralığında ΔH_{ads}^0 'in pozitif değerli olması stronsiyumun D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile olan adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔG_{ads}^0 değerlerinin sıfırdan küçük olması ve negatif yönde artması adsorpsiyonun kendiliğinden istemli olarak gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

4.5 Kinetik Özelliklerin İncelenmesi (Nash and Chiorizia, 2000)

Stronsiyum adsorpsiyon kinetiği partikül difüzyon koşullarında incelenmiş ve difüzyon katsayısı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon hızı küresel difüzyon modeli ile aşağıdaki koşullarda belirlenebilir:

- a) Partiküller küre olarak kabul edilir.
- b) Sorpsiyon intrapartikül difüzyonu ile kontrol edilir. Metal iyonunun sorbent partikülün merkezi ile film tabakasının ara yüzeyindeki konsantrasyon gradienti difüzyonu, baskın kuvvetlidir. Bir iyonun küresel partikül içindeki difüzyonu ile ilgili adsorpsiyon hızı denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (1)$$

D : İnapartikül difüzyon katsayısı ($m^2 \cdot s^{-1}$),

C : Sorbent içersinde difüze olan iyon konsantrasyonu ($\mu eq \cdot dm^{-3}$),

r : Partikülün yüzeyinden merkezine olan uzaklık (μm),

(1) numaralı denklemin çözümü Boyd ve Arkadaşları tarafından (2) nolu denklem olarak düzenlenmiştir.

Bu denklem fraksiyonel olarak dengeye ulaşılması ile ilişkilidir. $F_t = Q_t / Q_e$, zamanın fonksiyonu olarak Q_t ve Q_e sırasıyla t zamanında adsorbe olmuş toplam metal iyonu ve dengedeki metal iyonu konsantrasyonudur.

$$F_t = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{(-n^2 Bt)} \quad (2)$$

$$B = \frac{\pi^2 D}{r_0^2} \quad (3)$$

D : İyonun difüzyon sabiti,

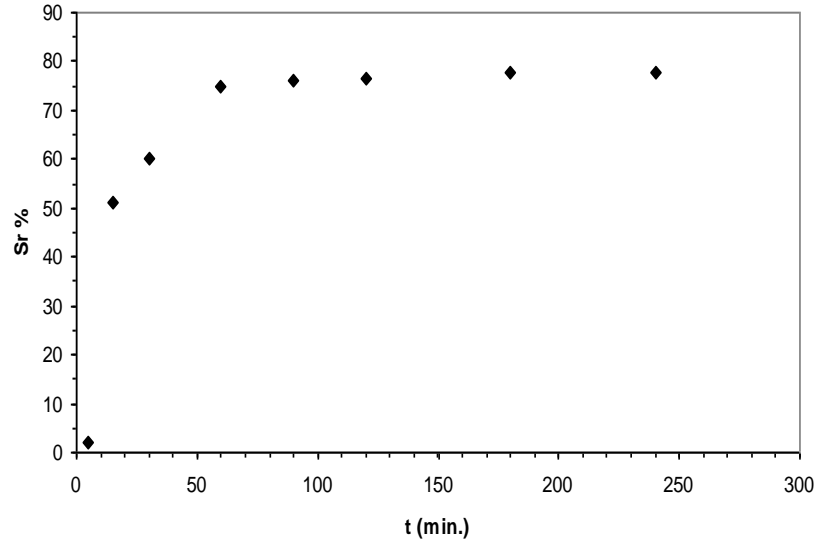
r_0 : Partikül yarıçapı.

$F_t < 0.85 Bt$

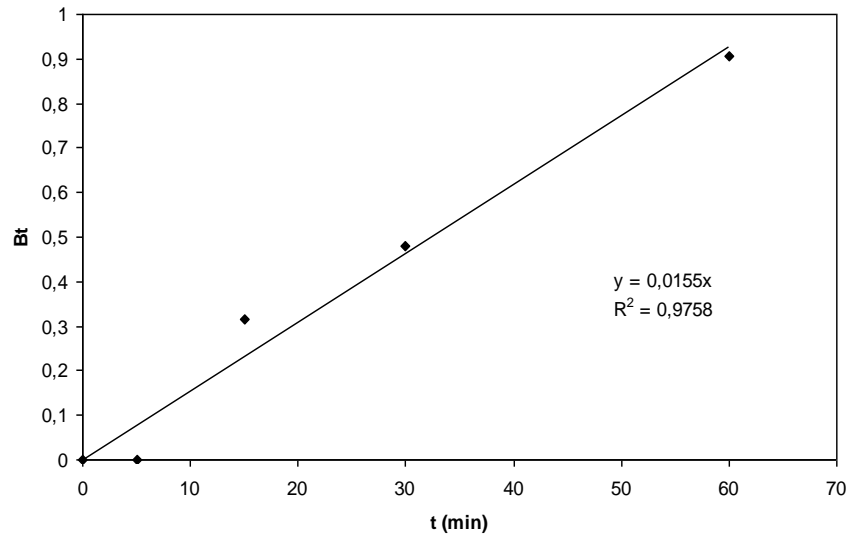
$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2}{3} F_{(t)} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi}{3} F_{(t)} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Bt değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde difüzyon katsayısı eğimden bulunabilir. **Şekil 4.11**'da verilen grafikten yola çıkarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Çalışmamızda, difüzyon katsayısını hesaplamak için 100 ppm 500 mL stronsiyum nitrat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiliye 5 gr D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ilave edilmiştir. Ortam sonsuz hacim kabul edilip, çözeltili film difüzyonunu yok etmek için şiddetli olarak karıştırılmış ve düzenli aralıklarla 0.5'er mL çözeltili alınıp, ICP-OES`de ölçümler yapılarak stronsiyum miktarları hesaplanmıştır. Difüzyon Katsayısı, $D_i = 1.72 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12 : D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesi ile stronsiyumun ekstraksiyonunun zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.13 : B_t 'nin zamana bağlı olarak değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nükleer atık yönetiminde stronsiyuma selektif olan birçok sorbent kullanılmaktadır. Ancak bunların çoğu yüksek pH'lerde aktif olabilmektedir. Buradan yola çıkarak asidik nükleer atık çözeltilerinde etkin olabilecek stronsiyuma selektif bir sorbent sentezlenmesi amaçlanmıştır. Asidik ortamdan stronsiyumun selektif olarak tutulmasında D2EHPA impregne edilmiş XAD-2 reçinesinin kullanılabilmesi görülmüştür. Hazırlanan SIR larla gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmaları sonucunda pH 5'te 100 ppm Sr konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 2 saat temas süresi ile yaklaşık 5 mg Sr.g⁻¹ adsorban kapasiteye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde; sorpsiyon verilerinin Langmuir İzotermi ile tamamen (R²= 0.999) uyumlu olduğu bulunmuştur. Stronsiyumun, D2EHPA impregne edilmiş Amberlit XAD-2 reçinesi ile ekstraksiyon hızı partikül difüzyonu kontrol koşulları altında nitrik asitli ortamda incelenmiş ve difüzyon katsayısı D_i= 1.72x10⁻¹⁰ m².s⁻¹ olarak bulunmuştur.

İmpregnasyon sırasında reçine fazındaki D2EHPA'nın derişimi 2.17 mol/kg'ı aştığında XAD-2/SIR reçinesinin tam olarak kurumadığı ve yapının kolon kullanımına uygun olmayan yapışkan bir hal aldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, XAD-2 reçinesinin por hacmi 0.68 cm³.g⁻¹ iken gram başına reçinenin adsorpladığı D2EHPA'nın üst limitinin 0.73 cm³ olmasıdır. XAD-2 üzerine D2EHPA'nın impregnasyonunun, porları doldurma ve yüzey adsorpsiyonunun kombinasyonundan kaynaklandığı anlamına gelmektedir.

İlerleyen çalışmalarda, elde edilen sorbentin farklı metal iyonlarına karşı etkinlikleri incelenebilir. Benzer şekilde XAD-2 reçinesine farklı organik solventler impregne edilerek stronsiyuma ve diğer metal iyonları için selektivite çalışmaları gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Benedict M., Pigford T. and Levi H.W.,** 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008p.
- Berkem A.R. ve Baykut S.,** 1977, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1113s.
- Boyd G.E., Adamon A.W. and Myers Jr.,** 1947, J. Am. Chem. Soc. 69: 2836p.
- Cortina J.L., Miralles N., Sastre A.M. and Aguilar M.** 1995, Solid-Liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilized on to Amberlite XAD-2, Hydrometallurgy 37: 301-322pp.
- Cortina J.L, Miralles N., Sastre A.M. and Aguilar M.,** 1997, Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants, Reactive & Functional Polymers 32: 221-229pp.
- Cortina J.L., Miralles N., Sastre A.M.,** 1994, Solvent Extr. Ion Exch., 12, 349p.
- Daniels F., Mathews J.H., Williams J.W., Bender P. And Alberty R.A,** 1962, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 625p.
- Drama M.T., Belaid T., Benamor.,** 2004, Extraction of Pb (II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272) 40: 77-86pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

El-Naggar I.M., Abdel Hamid M.M. and Aly H.F., 1994, Solvent Extraction and Ion Exchange 121 (3) 651p.

Eral M., 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi I, Ege Üniversitesi, İzmir,72s.

Fujuki Y., Sasaki T., Komatsu Y., 1987, Immobilization of Rare-Earth Metal Ions from Aqueous Solutions by Crystalline Hydrated Titania Fibers, Yogyo-Kyokai-Shi, 95: 465-467pp.

International Atomic Energy Agency, Radioactive Waste Management, (<http://www.iaea.org/newscenter/focus/radwaste>)

İnce M., 2005, Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite XAD İle Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ünivesitesi, Elazığ.

Juang R.S, 1994, Preparation, Properties and Sorption of Impregnated Resins Containing Acidic Organophosphorus Extractans, Proc. Natl. Sci. Counc., 23: 353-364pp.

Juang R.S., Chen M.L., 1997, Competitive Sorption of metal ions from binary sulfate solutions with solvent impenated resins, Reactive & Functional Polymers, 34: 93-102pp.

Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A. And Streat M., 2010, Solvent impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications, Reactive & Functional Polymers 70 : 484-496pp.

Karve M., Rajgor R., 2008, Amberlite XAD2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of uranium (VI) from fare earth elements, Desalination 232: 191-197pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kasap S.**, 2011, Titanat Nanotüplerin Sıvı Nükleer Atık Yönetiminde Kullanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 142s.
- Kilisoğlu A. ve Bilgin B.**, 2003, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-228H resins, Applied Radiation and Isotopes, 58: 155-160pp.
- Kirk-Othmer**, 1963, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc, 1, USA, 990p.
- Kirk-Othmer**, 1991, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc., 1, USA, 1039p.
- Marinin D.V. and Brown G.N.**, 2000, Studies of sorbent/ion exchange materials for the removal of radioactive strontium form liquid radioactive waste and high hardness groundwaters, Waste Management, 205: 45-553pp.
- Nash L.K and Chiorizia R.**, 2000, Solvent Extraction and Ion Exchange 551-565pp.
- Navarro R., Gallardo V., Saucedo I., Guibal E.**, 2009, Extraction of Fe(III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD7 impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921), Hydrometallurgy, 98(3-4),257-266pp.
- Nükleer Enerji Dünyası, Nükleer Yakıt Çevrimi** (<http://www.nukleer.web.tr/>)
- Reichenber D.**, 1953, J. Am. Chem. Soc., 75: 589p.
- Serarols J., Poch J., Villaescusa I.**, 2001, Expansion of adsorption isotherms into equilibrium surface Case 1: solvent impregnated resins (SIR) 48: 37-51pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Serarols J., Poch J., Villaescusa I.**, 2001, Determination of the effective diffusion coefficient of Zn (II) on a macroporous resin XAD2 impregnated with the di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA), *Reactive & Functional Polymers* 48: 53-63pp.
- Schulz W.W.**, 1968, Effects of some synergistic and antagonistic acente on HDEHP extraction of strontium, AEC Research & Development Report.
- Tachimori S.**, 1977, Effects of radiolysis of Di(2ethylhexyl)phosphoric acid upon the extraction of strontium (II), *Journal of Radioanalytical Chemistry* Vol. 44: 25-35pp.
- Tel H.**, 1991, Uranyum Kazanilmasında Solvent Extraksiyon Tekniğinin Geliştirilmesi, Ege Üniversitesi Araştırma Fonu, Proje No:89 NBE 001, İzmir, 40s.
- Tel H., Altaş Y., Kütahyalı C., Gürboğa G., Eral M.**, 2002, Titanyum Dioksit Hazırlanması ve Yapısal Karakterizasyonu, Ege Üniv. Bilimsel Araştırma Projesi, NBE 005, İzmir, 29s.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu Özkaynak, 1988 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğretimini İzmir’de tamamladı. 2007 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümün’de üniversite eğitimine başladı ve 2011 yılında mezun olduktan sonra Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında özel bir laboratuvarında kimyager olarak çalışmaya başladı.