

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**URANYUM ADSORPSİYONUNUN ÇOK DUVARLI
KARBON NANOTÜP İLE İNCELENMESİ**

Neşe Çevirim

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

Sunuş Tarihi: 11.01.2013

Bornova-İZMİR

2013

Sayın Neşe ÇEVİRİM tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Uranyum Adsorpsiyonunun Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ile İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve __.__.2012 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

JüriBaşkanı:

RaportörÜye:

Üye:

Üye:

Üye:

ÖZET**URANYUM ADSORPSİYONUNUN ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP İLE İNCELENMESİ**

ÇEVİRİM, Neşe

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI

Ocak 2013, 68 sayfa

Nükleer santrallere sahip ülkeler atık yönetiminde uzun yılların deneyimlerine dayanan ileri gelişme aşamalarına rağmen, teknolojik gelişmelere paralel olarak yöntemlerini geliştirme ve çevresel sorunları ekonomik olarak en aza indirme arayışlarını sürdürmektedirler. Gerek sulu atıkların arıtılarak güvenli olarak çevreye verilmesi, gerekse konsantre atıkların son depolanması için, çok sayıda yeni tipte sorbentler geliştirilmektedir. Uranyumun radyoaktif atıklardan geri kazanımına odaklanan çalışmalar vardır.

Karbon nanotüpler (KNT), ilk olarak 1991 yılında lijima tarafından keşfedilen ve üstün özellikler gösteren grafitik yapıda nispeten yeni materyallerdir. Keşfedilmelerinden bu yana eşsiz kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri ile çok büyük ilgi çekmişlerdir. Karbon nanotüpler; büyük yüzey alanına, poröz ve tabakalı bir yapıya sahiptir. KNT'lerin endüstrideki uygulamaları elektronik ve nanoelektronik cihazlardan yakıt hücrelerine, doğal gaz depolanmasına, kompozit materyallerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin artırılmasına kadar geniş bir yelpazeye yayılmaktadır. Karbon nanotüplerin çevre alanında sorbent materyal olarak kullanılmaları, sıvı atıkların idaresi ve arıtılmalarında umut vaadeden sonuçlar vermektedir. Bu çalışmanın amacı; nükleer atıkların temel bileşenlerinden olan uranyumun çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) kullanılarak ayrılması ve ÇDKNT'lerin nükleer bilimler ve teknolojileri alanındaki potansiyel uygulamalarına ışık tutmaktır.

Çalışmada KNT'lerin yüzeyinin HNO_3 ile modifikasyonunun uranyum adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. HNO_3 Modifiye edilmiş KNT'ler yüzey alanı ve porozite ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch)

yöntem ile yapılmıştır. İncelenen parametreler; pH, sıcaklık, başlangıç iyon konsantrasyonu ve çalkalama süresidir. Optimum adsorpsiyon koşulları saptandıktan sonra termodinamik parametreler (ΔH° ve ΔS°), adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve D-R) oluşturulmuş ve reaksiyon kinetiği incelenerek katsayılar hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, karbon nanotüp, nükleer atık giderimi, uranyum.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF URANIUM ADSORPTION WITH OXIDIZED
MULTI WALLED CARBON NANOTUBES**

ÇEVİRİM, Neşe

Msc Thesis, Institute of Nuclear Sciences

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ceren KÜTAHYALI

January 2013, 68 pages.

In spite of its advanced stage of development based on long years experiences of the countries owing nuclear reactors, liquid radioactive waste treatment methods are being studied in many countries to improve their efficiency according to the technological development and to minimize the environmental problems economically. Numerous new types of sorbents for the decontamination of the effluents to provide safe environmental discharge as well as for the storage of the concentrated wastes are under development. There are studies that are focused on recovery of uranium.

Carbon nanotubes (CNTs) are relatively novel graphitic material that has been discovered by Iijima in 1991. Since its discovery, it has attracted considerable attention due to its unique chemical, physical and mechanical properties. CNTs have a large specific surface area and a hollow, layered structure. CNTs applications range from electronic and nanoelectronic devices to fuel cells, natural gas storage, as well as enhancement of mechanical and electrical properties of composite materials. In the environmental field, the application of CNTs as a sorbent material is extremely promising for environmental remediation and treatment of waste streams. The aim of this work is to assess the potential of MWCNTs as an adsorbent for uranium, one of the most important components of nuclear wastes, in nuclear waste management.

In this study surface modification effect on uranium adsorption was investigated. Modification was performed with HNO₃. Modified CNTs were characterized by means of surface area. Adsorption experiments were performed by Batch method. Parameters were investigated in the experiments; pH, temperature, initial ion concentration, and shaking time. After determination of optimum adsorption conditions the thermodynamic quantities (ΔH° and ΔS°),

adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich and D-R), and kinetics of the reaction were investigated and invariants calculated.

Key words: Adsorption, carbon nanotubes, nuclear waste management, uranium.

TEŞEKKÜR

Yaptığım çalışmamın her aşamasında, önerilerinden, bilgi birikiminden tecrübelerinden yararlandığım ve bana her konuda daima destek olan çok değerli tez hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI'ya en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman saygı ve sevgi ile hatırlayacağım üzerimde emeği çok olan 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'e ve E.Ü Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca bilgi ve önerilerinden sıkça yararlanma fırsatı bulduğum çok değerli hocalarım sayın Uzman Dr. Şenol SERT, sayın Ar. Gör. Emine NOSTAR sayın Ar. Gör. Dr. Sabriye YUSAN, Ar. Gör. Dr. Özgür ARAR'a ve tüm Nükleer Bilimler Enstitüsü çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında, attığım her adımda daima yanımda olan ve daima yanımda olacaklarını bildiğin anneme, babama, ablama, anneanneme, dedeme ve desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Uranyum ve Özellikleri	4
2.1.1 Uranyumun izotopları	4
2.1.2 Fiziksel özellikleri	6
2.1.3 Kimyasal özellikleri	8
2.1.4 Uranyum bileşikleri	9
2.1.5 Uranyum çözelti kimyası	10
2.1.6 Uranyum kaynakları	13
2.2 Nükleer Atık İdaresi	14
2.3 Adsorpsiyon	16

İÇİNDEKİLER(DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
2.3.1 Adsorpsiyon izotermi.....	18
2.4 Karbon Nanotüpler.....	22
2.4.1 Karbon nanotüplerin üretimi.....	24
2.4.2 Karbon nanotüplerin modifikasyonu ve saflaştırma.....	27
2.4.3 Karbon nanotüplerin özellikleri ve adsorpsiyon çalışmalarındaki önemi.....	28
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1 Materyal ve Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2 Deneysel Method.....	30
3.2.1 Karbon nanotüplerin modifikasyonu.....	30
3.2.2 Uranyum tayini.....	32
3.2.3 KNT karakterizasyonu.....	34
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1 Karbon Nanotüplerin Hazırlanması.....	38
4.2 Uranyumun Ön Alım Denemeleri.....	39
4.3 Uranyum Alım Denemeleri.....	41

İÇİNDEKİLER(DEVAM)Sayfa

4.3.1 pH etkisi	41
4.3.2 Uranyum konsantrasyonunun etkisi	44
4.3.3 Çalkalama süresinin etkisi	46
4.3.4 Sıcaklık etkisi.....	48
4.3.5 Optimum uranyum adsorpsiyon koşulları	50
4.3.6 Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	50
4.3.7 Termodinamik özelliklerinin incelenmesi	55
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	61
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Filyon tepkimesi	5
2.2 ^{238}U 'in radyoaktif bozunması.....	6
2.3 ^{235}U 'in radyoaktif bozunması.....	7
2.4 Çoklu bariyer sisteminin genel bir şeması	16
2.5 Uranyumun aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için langmuir izotermi	20
2.6 Çok duvarlı karbon nanotüp.....	23
2.7 Tek duvarlı karbon nanotüp	23
2.8 Ijima tarafından sentezlenen çok duvarlı karbon nanotüpler	24
2.9 Ark boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar çökeltiminin şemaları ...	25
2.10 Smalley ve çalışma grubunun elde ettiği TDKNT'nin TEM görüntüsü.....	26
3.1 ICP-OES sistemi	34
3.2 Modifiye ÇDKNT'lerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları	34
3.3 Standart adsorpsiyon izotermi	36
4.1 Karbon nanotüp modifikasyonu.....	38
4.2 Modifikasyon sonucunda KNT yüzeyinde karboksil grubu oluşumu	39
4.3. Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonunda pH etkisi	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4 Çalkalama işleminden önceki pH değerleri ile ve sonraki pH değerlerinin karşılaştırılması	43
4.5 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	45
4.6 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.....	47
4.7 Uranyumun modifiye ÇDKNT ile adsorpsiyonunda t/q_t değerinin t değerine karşı grafiği.....	48
4.8 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	49
4.9 Çalkalama süresi 2 saat olan konsantrasyon denemeleri ile çalkalama süresi 5 dakika olan konsantrasyon denemelerinin karşılaştırılması	51
4.10 Şekil 4.8 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	52
4.11 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	53
4.12 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda D-R izotermi.	54
4.13 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ değerleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Uranyum metalinin fazları	8
2.2 Farklı uranyum iyonlarının, 298.15 K ve 0.1 Mpa basınçtaki, çözeltilerinin redoks potansiyeli, Gibbs enerjisi ve oluşum entalpisi	13
2.3 Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (UAEA) tarafından önerilen sınıflandırma...	15
2.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri	19
3.1 Çeşitli metal iyonlarının KNT ile adsorpsiyonunda maksimum sorpsiyon kapasiteleri, q (mg/g)	31
3.2 Kullanılan KNT'lerin BET yüzey alanı ve porözite tayini	37
4.1 Modifiye ve ham ÇDKNT ile yapılmış adsorpsiyon denemelerinin K_d , q değerleri ve verimleri	40
4.2 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 42
4.3 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi..	44
4.4 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi	46
4.5 Psuedo ikinci dereceden hız eşitliği ile ilgili değerler	48
4.6 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 49
4.7 5 dakika çalkalama ile uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonun etkisi	51

ÇİZELGELER DİZİNİ(DEVAM)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna ait izotermlerin sayısal verileri	55
4.9 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda termodinamik veriler	57

1.GİRİŞ

Bilindiği gibi enerji ve çevre kirliliği konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalar hayati önem taşımaktadır. Enerji kullanımında dışa bağımlılığın en aza indirgenmesi bir ülkenin gelişme sürecini büyük ölçüde hızlandırırken, çevre kirliliği ile ilgili çalışmalar, sosyal hayatın iyileşmesinde ve insan sağlığının korunmasında büyük rol oynamaktadır. Sanayileşmiş ülkelerde üretilen atık madde miktarı git gide artmaktadır. Bu önemli artış izin verilen limitlerin düşürülmesine ve daha kapsamlı yasalar getirilmesine yol açmaktadır.

Enerji temininde fosil yakıtlara olan bağımlılık sonucunda tüm dünyada iklim değişimine neden olan sera gazları açığa çıkmaktadır. Bu gazlar, ekonominin karbona dayalı gelişmesinin önlenmesi konusunda artan bir farkındalığa sebep olmaktadır. Dünyada gittikçe artan çevre kirliliği açısından bakılırsa, nükleer enerji gelecek kuşaklar için umut verici görünmektedir (Kubota et al., 1997). Nükleer enerjide karbon emisyonunun olmaması ve nükleer yakıt kaynaklarının dünyada göreceli olarak dengeli bir şekilde elde edilebilirliği, enerji politikalarında nükleer enerji üzerine yoğunlaşılmasının temel nedenlerindedir (TAEK, 2012).

Bir çok ülke gerek elektrik enerjisi elde etmek, gerekse tıp, tarım, endüstri gibi çeşitli alanlarda kullanılacak izotopları üretmek amacıyla nükleer reaktör kullanmaktadır. Dünyada pek çok ülkede elektrik üretiminde nükleer enerjinin belirgin bir katkısı bulunmaktadır. Örnek olarak üretilen elektriğin Fransa'da %75'i, ABD'de %20'si, Rusya'da %18'i, İngiltere'de %18'i, Almanya'da %26'sı ve Japonya'da %29'u nükleer santrallerden sağlanmaktadır (TAEK, 2012). Nükleer güç kullanan, özellikle nükleer olanakları açısından dışa bağımlılığı olmayan ülkeler genellikle daha gelişmiş, ekonomik durumu daha iyi ve politik açıdan yüksek itibar sahibi olan ülkelerdir (Jewell, 2011). Fakat tüm bu faaliyetler sonucunda yan ürün olarak radyoaktif atıkların meydana gelmesi kaçınılmazdır.

Nükleer enerji üretiminde sürdürülebilir kullanım açısından uranyumun ana element ve ana materyal olduğu bilinmektedir. Nükleer yakıt çevrimi uranyum

aramaları, cevherden uranyum ayrılması, konsantre edilmesi, yakıt haline getirilmesi, elektrik üretimi, kullanılmış yakıtın yeniden işlenerek kullanılması, yeniden işleme işlemleri ve elektrik üretiminden kaynaklanan atığın bertarafını kapsamaktadır ve her aşamasında radyoaktif atıklar oluşmaktadır (Souza et al., 2013). Bu atıkların içinde uranyum da bulunmaktadır ve uranyumun kısa bir süre sonra tükeneceği bilinmektedir. Bu yüzden uranyumun derişikleştirilmesi ve saflaştırılması oldukça önem kazanmıştır ve araştırmacılar bu alandaki çalışmalara yönelmiştir. Atık giderimi ve geri kazanım amacıyla saflaştırma ve derişikleştirme çalışmalarında iyon değişimi (Hoshikawa et al., 1998), elektrokimya (Slater et al., 1999) ve adsorpsiyon (Kütahyalı ve Eral, 2004) kullanılan yöntemlerden bazılarıdır.

Atık gideriminde ve arıtmada en sık karşılaşılan yöntemlerden bir tanesi adsorpsiyondur. Bu yöntemle büyük hacimli çözelti içerisinde az miktarda bulunan elementler dahi ayrılabilir. Katı-sıvı adsorpsiyonu ile sıvı radyoaktif atıklardan eser miktarda bulunan elementler de ayrılabilir. Büyük hacimli sıvı atıklardan uranyumun konsantre edilerek alınmasına gerek yeniden işleme süreci için, gerekse atık yönetiminde ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan adsorbanın madde ile etkileşim hızının, adsorplama kapasitesinin yüksek olması ve adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal koşullara uygun olması çalışmalardan verim elde edilmesi açısından gereklidir. Bu yüzden organik, inorganik ve biyolojik adsorbanlar ile çalışmalar yapılmaktadır.

Nispeten yeni bir materyal olan karbon nanotüpler, keşfedilmelerinden bu yana eşsiz kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri ile çok büyük ilgi çekmektedir. Karbon nanotüplerin endüstrideki uygulamaları elektronik ve nanoelektronik cihazlardan yakıt hücrelerine doğal gaz depolanmasına ve kompozit materyallerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin arttırılmasına kadar geniş bir yelpazeye yayılmaktadır (Dresselhaus et al. 2008).

Aynı zamanda karbon nanotüpler, büyük yüzey alanına, boşluklu ve tabakalı bir yapıya sahip olması adsorpsiyon için de uygun olduklarını göstermektedir. Ayrıca, karbon ve hidrojen molekülleri arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle araştırmacılar tarafından gazların adsorpsiyonunda (Kim et al., 2002)

kullanılmıştır. Bu materyalin adsorpsiyon özellikleri; çevresel çalışmalarda, nükleer tesislerden çıkan sıvıların muamelesinde, fisyon ürünlerinin ve aktinitlerin immobilizasyonunda umut verici bir malzeme olarak düşünülmektedir.

Karbon nanotüplerin NaOCl, HNO₃, KMnO₄ ve H₂O₂ ile muamele edilmesiyle yüzeylerinde fonksiyonel gruplar oluşturulmasına yönelik çalışmalar (Kandah et al., 2007; Li et al., 2003, Wang H. et al., 2007; Wang M. et al., 2011; 2003; Wu, 2007; Wang X. et al., 2005; Yavari et al., 2010) bulunmaktadır ve yüzey modifikasyonu sonucunda adsorbanda tutunan madde miktarının arttığı görülmüştür. Karbon nanotüplerin radyonüklit sorpsiyonunda kullanılmaları konusunda bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları Th(IV) (Wang M. et al.,2011), ²⁴³Am (Wang X. et al., 2005) ve Sr'un (Yavari et al., 2010) çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyonu ile ilgilidir.

Bu çalışmada uranyumun, HNO₃ ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ile adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Uranyum ve Özellikleri

Uranyum atom numarası 92 olan radyoaktif bir elementtir. Atom ağırlığı 238.03 g/mol'dür. Periyodik tabloda aktinitler arasında yer almaktadır. Çok sayıda α ve β ışınması yaparak kararlı bir elemente dönüşür. Doğal uranyum, her biri farklı kaynaklarda genellikle aynı miktarda bulunan üç farklı izotoptan oluşmaktadır (Ullmann et al., 1995).

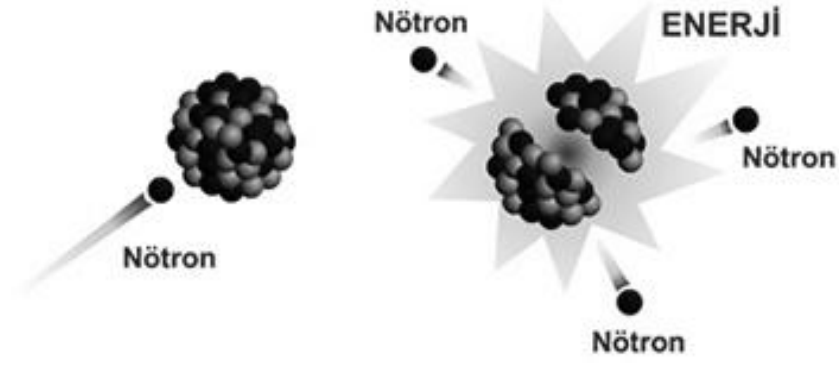
Uranyum ilk kez 1789'da pitchlende cevherlerinde çalışma yapan Alman Martin Klaproth tarafından oksitli bir bileşiği halinde bulunmuştur. Klaproth, bulduğu doğal sarı oksidi çöktürmüş ve karbon ile indirgeyerek siyah bir toz elde etmiş ve onu bir element olarak kabul etmiştir. 1790 yılında metalik uranyum zannedilen bu bileşiğe uranüs gezegenine ithafen, 'uranit' adı verilmiştir. Daha sonra 1841 yılında Fransız Kimyacı Eugene Peligot tarafından element olan uranyumun bulunmasıyla bugünkü adını almıştır. Fisyonun bulunmasından önce cam ve proselenlerin renklendirilmesinde ve ağır olduğu için denge ağırlığı olarak kullanılmıştır. ^{235}U izotopunun fisyonu 1938'de Otto Hahn ve Fritz Strassmann tarafından bulunmuştur. Bu buluşu 2 Aralık 1942'de Enrico Fermi tarafından gerçekleştirilmiş, ilk insan yapımı nükleer zincir reaksiyonuna neden olan bir takım ciddi aktivite araştırmaları takip etmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında Amerika Birleşik Devletleri nükleer silah kullanma kararı almıştır, fakat savaş sonrasında uranyum ile ilgili araştırmalar, yalnızca barışçıl enerji kullanımı için devam etmiştir (Ullmann et al., 1995).

2.1.1 Uranyumun İzotopları

Doğal İzotoplar

^{235}U ve ^{233}U fisyon yapabilen çekirdeklere sahiptir. Zincirleme fisyon reaksiyonu sonucunda açığa çıkan enerji nedeni ile nükleer enerji üretiminde yakıt olarak kullanılabilirler. ^{235}U doğada bulunabilir fakat ^{233}U sentetik bir izotopdur. Şekil 2.1'de bir fisyon reaksiyonu görülmektedir. Bu izotoplardan %99.2762'si

yarı ömrü 4.47×10^9 yıl olan ve 4.15 MeV enerjili α - yayınlayan ^{238}U , %0.7205'i 7.08×10^8 yıl yarı ömrü olan ve 4.29 MeV enerjili α yayınlayan ^{235}U ve %0.0056'sı yarı ömrü 2.45×10^5 yıl olan ve 4.78 MeV enerjili α yayınlayan ^{234}U 'dür (Benedict et al., 1986).



Şekil 2.1 Filyon tepkimesi (TAEK, 2012)

Sentetik İzotoplar

^{232}U : Kısa yarı ömürlü (72 yıl) α yayınlıyıcı bir izotopdur.

^{233}U : Sentetik fisil bir nükliddir. Doğal toryumun nötron yakalaması ve bunu izleyen ardışık iki β^- parçalanması ile oluşur. Yarı ömrü 1.63×10^5 yıldır ve α parçalanması yapar.

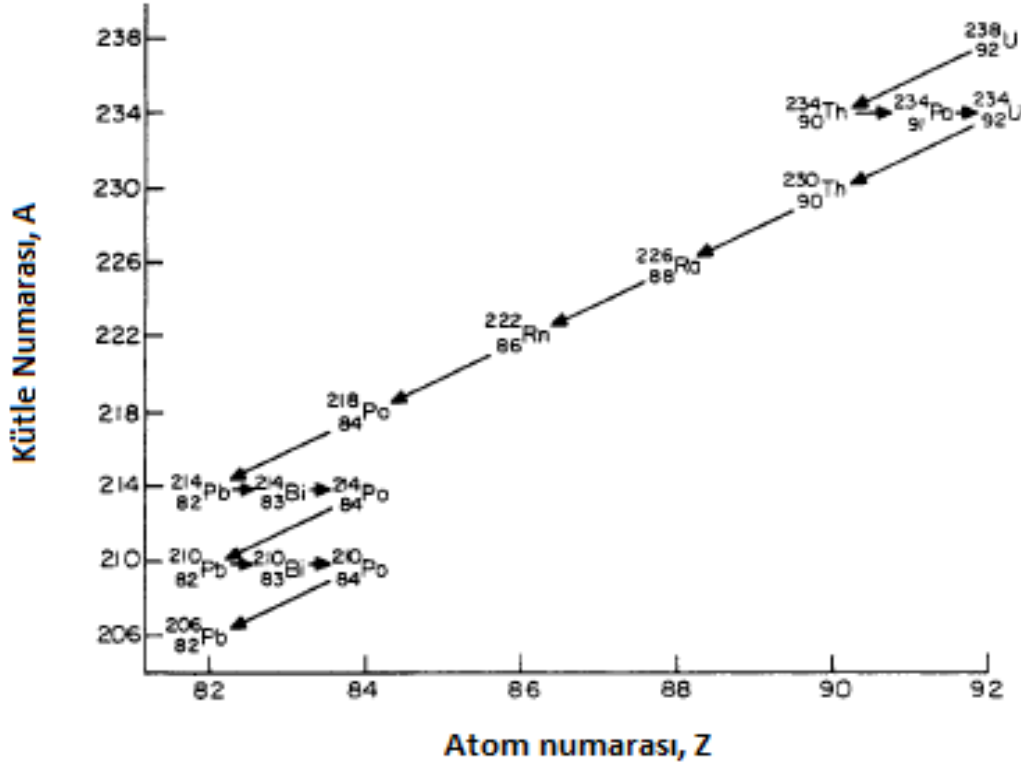
^{236}U ve ^{237}U : ^{235}U ihtiva eden yakıtın ardışık nötron yakalaması ile üretilir. Her iki izotop da zararlı kontaminantlardır. ^{236}U bir nötron adsorplayıcısıdır ve yakıtın reaktivitesini azaltır. ^{236}U 'nın ^{235}U ve ^{238}U arasında bir atomik kütleyle sahip olması daha sonraki izotopik yeniden zenginleştirmeyi güçleştirir.

^{239}U : Yakıtta bulunan ^{238}U 'in nötron yakalaması ile oluşur. Çok kısa yarı ömürlüdür (23.5 dakika) (Benedict et al., 1986).

2.1.2 Fiziksel Özellikler

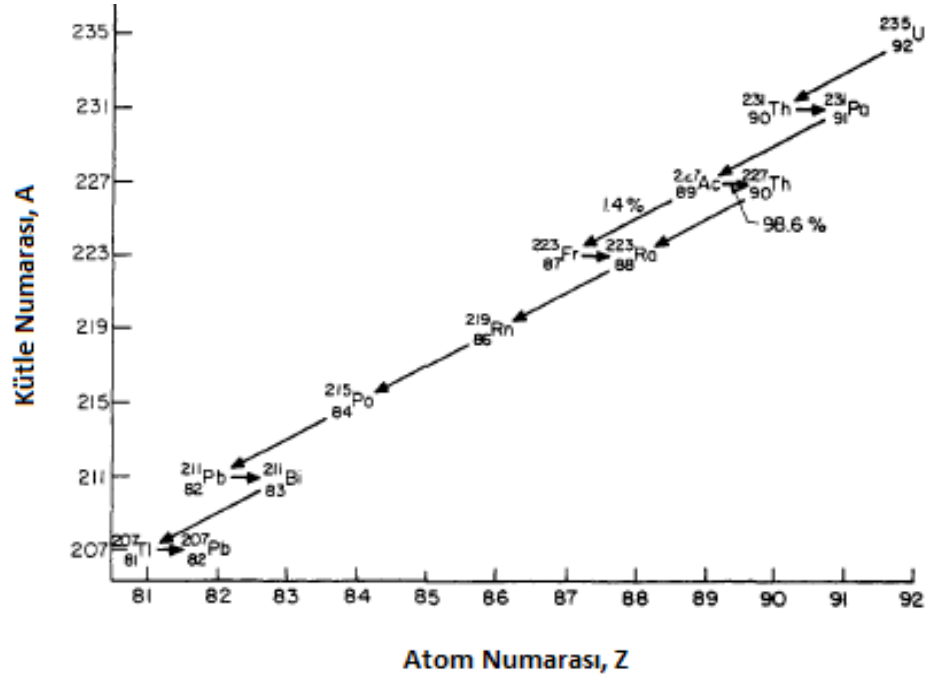
Radyoaktifite

Doğal uranyum izotopları α -yayınlayıcıdır ve şekil 2.2 ve şekil 2.3 en önemli iki izotopunun bozunma zincirini göstermektedir.



Şekil 2.2 ^{238}U 'nin radyoaktif bozunması (Benedict's, 1986)

Şekil 2.2, ^{238}U bozunma serisinin kararlı ^{206}Pb 'ya kadar olan üyelerini göstermektedir. Serinin en uzun yarı ömürlü ana izotopu ^{238}U 'dir ve ^{234}U da bu seride yer almaktadır. Şekil 2.3'de ^{235}U bozunma serisi görülmektedir. Bu serinin en uzun ömürlü izotopu ^{235}U 'dir. Serinin sonunda kararlı ^{207}Pb izotopu oluşur (Benedict et al., 1986).



Şekil 2.3 ^{235}U 'in radyoaktif bozunması (Benedict et al., 1986)

Modifikasyonları

Uranyumun atmosferik basınçta, sıcaklıkla değişen kristalik yapısı farklı üç modifikasyonu vardır. Çizelge 2.1 metalik uranyumun geçiş sıcaklıklarını, fazlarını, kristalik yapılarını ve örgü sabitlerini göstermektedir (Ullmann et al., 1995).

Mekanik Özellikleri

Gama fazında metal yumuşak, biçimlendirilebilir ve çalışması kolaydır. Fakat bu fazda hava gibi oksitleyici ortamlarda çok çabuk oksitlendiği için, uranyum metali ile alfa fazında ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılmalıdır (Ullmann et. al., 1995; Eral, 2011).

Termal Özellikleri

Uranyum metalinin yoğunluğu sıcaklık ile önemli derecede değişmektedir. Metal 935 K'de beta fazına geçerken büyük bir yoğunluk değişimi meydana

gelmektedir. Bu büyük yoğunluk değişimi, bu sıcaklığın üzerinde uranyum metalinin yakıt olarak kullanılmasını kısıtlar (Ullmann et al., 1995; Eral, 2011).

Çizelge 2.1 Uranyum metalinin fazları (Ullmann et al., 1995)

Sıcaklık	Faz	Kristalik Yapı	Örgü Sabiti
< 935 K	Katı α	Ortorombik	a = 0.2858 nm b = 0.5976 nm c = 0.4955 nm
935-1045 K	Katı β	Tetragonal	a = 1.0759 nm c = 0.5656 nm
1045 – 1406 K	Katı γ	Kübik	a = 0.3524
1046 – 4173 K	Sıvı		
~ 4173	Buhar		

Elektrik ve Magnetik Özellikleri

Oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği $30 \mu\Omega$ cm civarındadır. Elektriksel direnç artan sıcaklıkla artarak 873 K'de yaklaşık $55 \mu\Omega$ cm' ye çıkmaktadır. Çok düşük sıcaklıklarsa süperiletken olur.

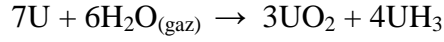
Uranyum paramagnetiktir. Paramagnetik duyarlığı sıcaklıkla değişir ve faz dönüşüm noktalarında düzensizlik sergiler (Ullmann et al., 1995).

2.1.3 Kimyasal Özellikleri

Uranyum aktif bir elementtir ve asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementler ile tepkimeye girmektedir. Taze kesilmiş uranyum, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Birkaç dakika içinde saman rengine, bir kaç gün içinde mavimsi griye, daha sonra da tam siyaha dönüşür. Toz halindeki uranyum ise oda sıcaklığında kendiliğinden yanar ve suyla reaksiyon verir.

Kütle halindeki uranyum ise 700°C 'da U_3O_8 oluşturarak devamlı yanar. Ayrıca su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda, kaynar su ve buhar ile hızlı reaksiyon verir. UO_2 ve UH_3 oluşur ve ısı açığa çıkar. Su soğutmali

reaktörlerde uranyum metalinin alüminyum, paslanmaz çelik veya zirkonyum gibi reaksiyon vermeyen bir metal ile korunmasının nedeni;



reaksiyonunun oluşumunu önlemektir (Benedict et al., 1986).

2.1.4 Uranyum Bileşikleri

Uranyum +3, +4, +5, ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır. En önemli bileşikleri +4 ve +6 değerlikli olan bileşikleridir. Trivalent uranyum iyonu, suyu hidrojene indirger. Bu yüzden bu bileşiklerinin sulu çözeltisi hazırlanmaz. Tetravalent uranyum bileşikleri, bazen hegzavalent forma oksitlenmesi dışında zirkonyum veya toryumun dört değerlikli bileşiklerine benzemektedir. Pentavalent uranyum bileşikleri orantısız bozularak hegzavalent ve tetravalent forma dönüştükleri için önemleri azdır. Sulu çözeltilerde hegzavalent uranyum, uranil iyonu (UO_2^{2+}) oluşturur (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

Uranyum Oksitler

UO_2 , U_3O_8 , UO_3 , $UO_4 \cdot 2H_2O$ en önemli oksit bileşikleridir.

UO_2 (uranyum dioksit), hafif su, ağır su ve hızlı üretken reaktörlerde en fazla kullanılan yakıt şeklidir. Kararlı bir seramiktir. Su ile reaksiyona girmediği için su soğutmalı reaktörlerde zarf sızıntısından etkilenmez ve yakıt olarak kullanılabilir (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

Uranyum Karbürler

Karbürler oda sıcaklığında yalnızca kuru havada kararlıdır. Nem, su ve buharla hızlıca reaksiyon verirler. Bu nedenle su soğutmalı reaktörlerde kullanılamazlar. Başlıca karbürler UC, UC_2 , U_2C_3 'dür. Uranyum seskikarbürün kararlık aralığı sınırlıdır.

Uranyum monokarbür (UC), yüksek uranyum yoğunluğuna ve termal iletkenliğe sahip olması nedeniyle, hızlı üretken reaktörlere yakıt olarak düşünülmektedir.

Uranyum dikarbür (UC₂), yüksek sıcaklık gaz soğutmalı reaktörlerde yakıt olarak kullanılmaktadır (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

Uranyum Nitrür

UN, yüksek atom yoğunluğu, düşük yavaşlatıcı özelliği ve yüksek erime noktası nedeniyle hızlı reaktörler için yakıt olarak düşünülmektedir. Nemli hava ve su ile hızlı reaksiyon vererek yanar (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

Uranyum Hidrür

Uranyum hidrür (UH₃), uranyum ve zirkonyum hidritlerinin (UH₃-ZrH₄) katı bir çözeltisi TRIGA reaktörlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. UH₃ genellikle piroforiktir ve kullanılırken dikkatli olunması gerekmektedir. (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

Uranyum Halojenürler

Uranyum halojenler ile çok fazla bileşik yapmaktadır. Başlıca uranyum halojenürler, UF₃, UF₄, UF₅, UF₆, UCl₃, UCl₄, UCl₅, UCl₆, UBr₃, UBr₄, UI₃, UI₄. Halojenürlerin kararlılığı, halojen atom numarasının artması ve bileşikteki atomların sayısının artması ile azalır.

Uranyum tetraflorür (UF₄), uranyum hekzaflorür (UF₆) ve uranyum metali üretiminde önemli bir ara üründür. UO₂'nin aşırı HF buharları ile reaksiyona sokulması ile elde edilir. ZrF₄, BeF₄ and ⁷LiF, ²³⁵UF₄ Erimiş Tuz Reaktör denemesinde yakıt olarak kullanılmıştır.

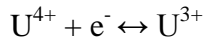
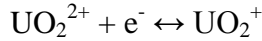
Uranyum hekzaflorür gaz fazıda uranyum izotoplarını ayırmak için kullanılan oldukça buharlaşıcı bir bileşiktir. Uranyum zenginleştirmede; gaz

difüzyon, gaz santrifüj ve aerodinamik proseslerde kullanılır (Benedict et al., 1986; Eral, 2011).

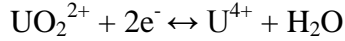
2.1.5 Uranyum Çözelti Kimyası

Uranyumun sulu çözeltilerde en kararlı oksidasyon durumu uranil iyonunda bulunan (UO_2^{2+}), +6 durumudur. Sulu çözeltilerde, +5 durumunda bilinen tek iyon uranoil (UO_2^+) iyonudur.

Sulu çözeltilerin içerdiği U^{4+} iyonları çözünmüş oksijen gibi oksitleyici ajanların yokluğunda kararlıdır ve U^{3+} iyonları su ile reaksiyona girer ve hidjoren açığa çıkararak bozunur. Çeşitli oksidasyon durumlarının bağıl kararlılığı çözeltinin pH'sine ve kompleksleştirici ligandların varlığına bağlıdır. Uranyumun farklı iki oksidasyon durumu arasındaki redoks reaksiyonunun hızı, indirgenen ve yükseltgenen formlar arasında bir kimyasal yapı değişimi görülüyorsa hızlıdır, aksi halde redoks tepkimesi yavaş gerçekleşir. Bu da demek oluyor ki;



tepkimleri hızlı iken,

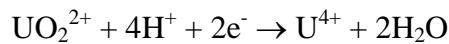


tepkimesi yavaştır (Katz and Seaborg, 2008)

En kullanışlı iyonlar uranus (U^{4+}) ve uranil (UO_2^{2+}) iyonlarıdır.

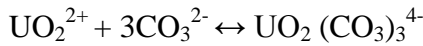
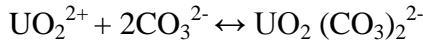
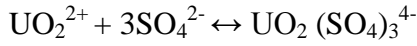
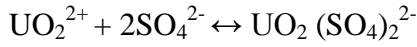
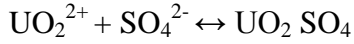
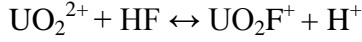
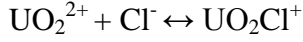
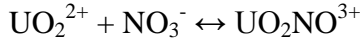
Uranoil (UO_2^+) çözeltileri disproporsyona uğrama eğilimindedir ve kararlılık aralığı oldukça küçüktür, U^{3+} iyonu ise su ile reaksiyon verdiği için oldukça kararsızdır bu sebepler nedeniyle bu iki iyon ile çalışmak oldukça zordur (Katz and Seaborg 2008). Çizelge 2.3 farklı uranyum iyonlarının, normal koşullar altında saf su ile hazırlanmış çözeltilerinin redoks potansiyellerini, Gibbs enerjilerini ve oluşum entalpilerini göstermiştir (Grenthe et al., 2004).

Tetravalent uranyum tuzlarının çözeltileri, genellikle uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır.



Uranyum tetraklorür, tetrabromür ve tetraiyodürün suda çözünmesi ya da U^{+3} iyonunlarının oksidasyonu ile de U^{+4} iyonu elde edilebilir. Fakat kararlı olan bu iyon kuvvetle hidrolizlenebilir.

Uranil (UO_2^{2+}) tuzları çözeltide, UO_3 bileşiğinin uygun bir asitte çözünmesiyle hazırlanabilir. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür bileşikleri suda çözünebilmektedir ve bu çözeltilerin karakteristik sarı-yeşil floresans özelliği vardır (Eral, 2011):



Uranil nitrat çözülmüş uranyum metalinin ya da oksitlerinin nitrik asitle çözülmesi ile hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat heksahidrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (UNH) olarak kristallenir. Uranil nitrat çözeltisinde bulunan uranyum, açık sarı (uranil peroksit) $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$ 'i selektif olarak çöktüren hidrojen peroksit eklenmesiyle saflaştırılabilir. Uranil nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle sodyum diuranat, $Na_2U_2O_7$ çöker. Amonyum hidroksit ilavesi de amonyum diuranat çöktürür:



Çizelge 2.2 Farklı uranyum iyonlarının , 298.15 K ve 0.1 Mpa basınçtaki, çözeltilerinin redoks potansiyeli, Gibbs enerjisi ve oluşum entalpisi(Grenthe et al., 2004)

Tür ve redoks tepkimesi	E° (V)	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
U^{3+}		$-(476.5 \pm 1.8)$	$-(489.1 \pm 3.7)$
$U^{4+} + e^- \leftrightarrow U^{3+}$	$-(0.533 \pm 0.004)$		
U^{4+}		$-(529.9 \pm 1.8)$	$-(591.2 \pm 3.3)$
UO_2^+		$-(961.0 \pm 1.8)$	$-(1025 \pm 3.0)$
$UO_2^{2+} + e^- \leftrightarrow UO_2^+$	(0.0879 ± 0.0013)		
UO_2^{2+}		$-(952.6 \pm 1.7)$	$-(1019.0 \pm 1.5)$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	(0.2683 ± 0.0012)		

2.1.6 Uranyum Kaynakları

Uranyum yüksek konsantrasyonda bulunduğu cevherlerde üç durumda bulunmaktadır. Bunlar tetravalent uranyum içeren cevherler, hegzavalent uranyum içeren hidrate cevherler, tetravalent uranyum içeren refraktör minerallerdir.

Çek Cumhuriyeti, Ontario ve New Mexico’da her biri tetravalent uranyum cevheri sınıfında olan, uraninite (pitchblende), uranothorite ve coffinite bulunmaktadır.

Colorado Platosu, New Mexico ve Washington’da hegzavalent uranyum hidrate cevherlerden gummite, carnotite, tyuyamunite, autunite, torbernite, uranophane bulunmaktadır.

Tetravalent uranyum içeren refraktör mineraller ise Güney Avustralya, Ontario ve Nijerya’da bulunan davidite, brannerite, pyrochloredur (Benedict et al., 1986).

2.2 Nükleer Atık İdaresi

Bir çok gelişmiş ülkede, güç üretimi, medikal radyoizotoplar, tıp ve diğer araştırmalar için, çok az sayıda ülkede de askeri amaçlar için nükleer reaktörler kullanılmaktadır. Bu nükleer reaktörlerden kaçınılmaz olarak, radyoaktif yan ürünler açığa çıkar. Oluşan bu çekirdeklerden bazıları nötronları yakalar. Bu tip parazit çekirdeklerin varlığı ve ^{235}U ’in yavaş yavaş tükenmesiyle yakıt zaman içinde güç üretimi için yetersiz kalmaya başlar. Sonunda, kullanılmış yakıt olur ve tekrar işlemeye girmediği takdirde nükleer atık olur (Wiles, 2003).

Atık olarak nükleer yakıt, çok radyoaktiftir ve temas eden kişilerde ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Sonuç olarak nükleer güç kullanan ülkeler, reaktörlerden çıkan nükleer atıkların depolanması için uygun yöntemleri aramaktadırlar. Bu bağlamda ‘uygunluk’, hem uzmanlar hem de halk tarafından etkin ve kabul edilebilir anlamındadır. Bertaraf işlemi atıkların, başlangıç periyodundaki izlemeden sonra başka bir gözetime gerek duyulmayacak olan bir yere yerleştirmektir (Wiles, 2003).

Nükleer yakıt atığı, yakıt demeti reaktörün içindeyken oluşan radyoaktif olan ya da olmayan bütün nüklitler anlamına gelir. Bazı durumlarda yakıtta kalan uranyum ve oluşan plutonyumu da kapsamaktadır. Her koşulda nükleer yakıt atığının temel zararı radyoaktivitesi nedeniyledir. Radyoaktif atık; nükleer fisyon ürünleri (Ce-144, Cs-137, I-129 gibi), aktinit elementler (Am-241, Pu-239 gibi) ve nükleer aktivasyon ürünlerini (Cl-36 gibi) içerir (Wiles, 2003).

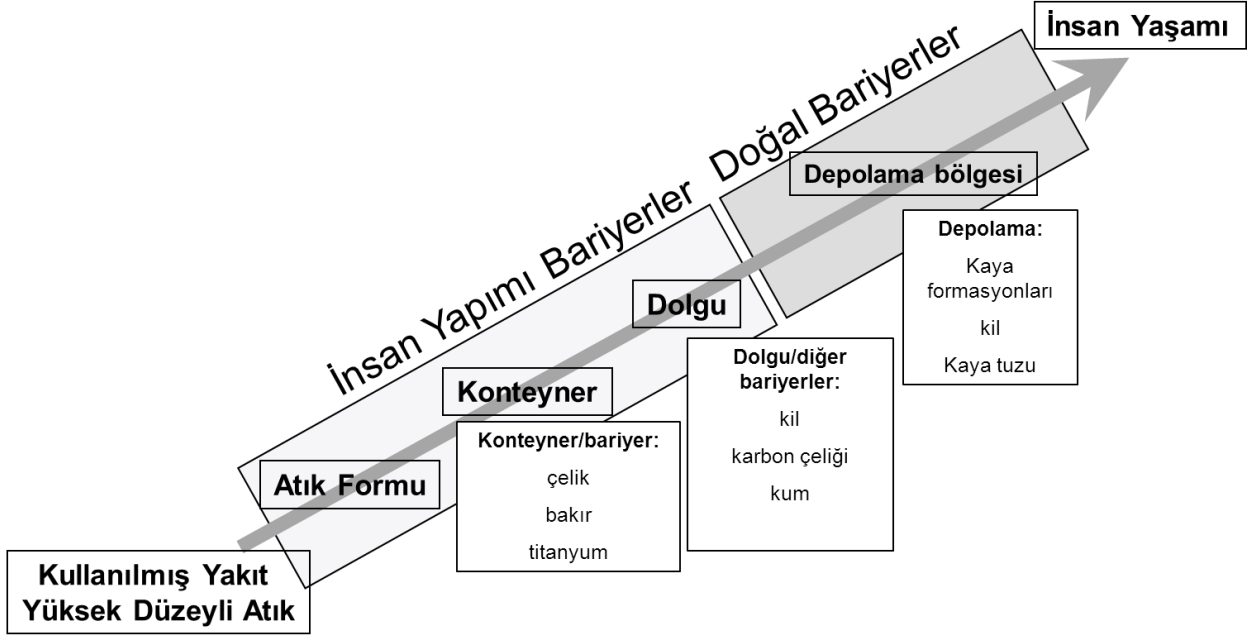
Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA)’nın tanımına göre radyoaktif atık, izin verilmiş düzeylerden daha fazla radyoaktivite içeren ya da radyonüklidlerle kontamine olmuş ya da bu radyonüklidleri içeren maddelerdir. Çizelge 2.4 Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı tarafından radyoaktif atıkların nasıl sınıflandırıldığını göstermektedir.

Çizelge 2.3 Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (UAEA) tarafından önerilen sınıflandırma (IAEA, 2012)

Atık Tipi	Tanımı
Serbest atık (Exempt waste (EW))	Çok az radyoaktif materyal içerir ve radyoaktif olarak düşünülemez düzeydedir. Geleneksel yöntemler kullanılır.
<i>Düşük düzey atık (Low Level waste (LLW))</i>	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 zırlamaya gerek yoktur.
<i>Kısa ömürlü Orta düzeyli atık (Short-lived Intermediate Level Waste (VSLW))</i>	Bozunması için bir kaç yıla kadar depolanan, elden çıkarma, kullanma ve deşarj için kontrolden muaf olan atıktır. Temelde araştırma ve medikal amaçlı kullanılan kısa yarı ömürlü radyonüklitleri içermektedir.
<i>Uzun ömürlü Orta düzeyli atık (Long-lived Intermediate Level Waste (ILW))</i>	Orta seviyeli atıklar genellikle ihmal edilebilir düzeyde ısı oluşmasına sebep olmakta, fakat çevresindekileri korumak için zırh kullanımı gerektirecek kadar da ısıyı salmaktadır. Genellikle yarılanma süresi 30 yıldan fazla olan radyonüklitlerin oluşturduğu atık kısa ömürlü atık limitlerini geçer.
<i>Yüksek düzey atık (High Level Waste (HLW))</i>	Yüksek konsantrasyonda hem kısa hem de uzun ömürlü radyonüklid içeren atık için hem soğutma hem de zırlama gereklidir. Atığın bir metre kübünden 2kW'dan daha fazla ısı yayılmaktadır..

Çoklu Bariyer Sistemi

Güvenli atık bertarafının amacı, radyoaktif atığı, insanlardan ve çevreden izole etmektir. Radyoaktif atık deposunun dizaynı ve yapısı, atık ve yaşam arasında çoklu bariyer şeklindedir. Çoklu bariyer, yakıt formunu, konteyneri, çevresindeki paketlemeyi ve jeolojik ortamı içerir. Şekil 2.4'de genel bir çoklu bariyer sistemi görülmektedir. Birinci bariyer, yakıt formunun kendisidir, radyoaktif materyalleri taşınmasını engelleyecek şekilde dizayn edilmiştir. Atık formu, hem kullanılmış yakıt demetleri hem de atık ve katı camın karışımı şeklinde olabilir. Hala dayanıklı ve homojen bir yapıdadır. Karışım, çelik bir kutuda muhafaza edilir, bu da ikinci bariyerdir. Bu bariyerin duvarları da suyun girişine dirençlidir. Üçüncü bariyer, radyoaktif materyalin kaçmasını önlemek için konteynerin çevresine konulan paketleme malzemesidir. Örneğin; bentonit, kil gibi migrasyonu geciktirici olarak görev yapabilecek materyaller seçilmelidir. Diğer paketleme, dolgu maddesidir. Bu da depodan jeolojik formasyona kadar olan boşluğu doldurur. Dördüncü bariyer, jeolojik ortamdır (Wiles, 2003).



Şekil 2.4 Çoklu bariyer sisteminin genel bir şeması

2.3 Adsorpsiyon

Çok eski zamanlardan beri gaz ve sıvı çözeltilerden maddelerin ayrılmasında katılar geniş çapta kullanılmaktadır. Bu işlem, “adsorpsiyon” olarak bilinmektedir. Katı bir substratın yüzeyine, gaz ve sıvı fazın temas etmesi sonucu bu fazlardan gelen maddelerin yüzeye tutularak ayrılmasını kapsamaktadır. Eski zamanlarda şeker çözeltileri ve diğer besin maddelerini renksizleştirmek için kemik kömürü kullanılmasından, sonrasında aktif karbonun savaş alanından sinir gazları gideriminde ve günümüzde binlerce uygulamada kullanılmasına kadar geçen süreçte ayırma ve saflaştırma için çok kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (International Adsorption Society, 2012).

Adsorpsiyon fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde etkindir ve adsorpsiyon işlemleri aktif karbon ve sentetik reçineler gibi katıların endüstriyel uygulamalarda ya da atık suların ve suların saflaştırılmasında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Adsorplayan maddeye ‘adsorban’, katı yüzeyinde adsorplanan ya da biriken maddeye ‘adsorbat’, adsorplayan maddeye iste ‘adsorban’ denir. Zeolit, silika jel, aktif alüminyum oksit, linyit kömürü, reçineler, aktif karbon, sodyum-alüminyum silikatlar en sık karşılaşılan adsorbanlardır. (Inglezakis, 2006)

Adsorban olarak kullanılan kullanılan maddelerin gözenek boyutları, aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

mikropor, < 2 nm

mezopor, 2-50 nm

makropor, > 50 nm

Yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için bir adsorbanın yüksek poröziteye sahip yüksek spesifik bir yüzey alana sahip olması gerekmektedir. Adsorplama özelliği gözenek boyutuna ve katı yüzeyin yapısına bağlı olduğu kadar gözenek dağılımına bağlıdır (Kirk-Othmer, 1997).

Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel Sorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, elektron değişimi gözlenmemektedir. Daha uygun enerji düzeyleri arasında moleküller arası çekimler ile gerçekleşmektedir. Böylece molekülün kapsadığı elektronik özelliklerden bağımsızdır. Fiziksel adsorpsiyon, etkileşim enerjisi ile karşılaştırılabilir yoğunlaşma ısıları sayesinde karakterize edilir. Adsorbat yüzeye zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutunur. Birden fazla tabakada adsorpsiyon yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon sıcaklığında devreye girebilir. Adsorpsiyon ısı en fazla bir kaç kcal/mol olabilir. Bu tür adsorpsiyonlar genellikle 150°C altındaki sıcaklıklarda sabittir (Inglezakis, 2006).

Kimyasal Sorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon spesifik yüzey ile çözülmüş moleküllerin elektronları arasında bir değişimi kapsamaktadır ve sonuçta kimyasal bir bağ meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşim enerjisi ile karşılaştırılabilir kimyasal bağların kuvveti (onlarca kcal/mol) sayesinde karakterize edilir ve sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyona nazaran daha kararlı ve güçlüdür. Genellikle, sadece tek tabakada adsorpsiyon görünür (Inglezakis, 2006).

Çizelge 2.4 fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun en önemli özelliklerini göstermektedir (Kirk-Othmer, 1997)

Elektrostatik Sorpsiyon: Adsorpsiyonun bu türü iyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekim kuvvetleri sayesinde gerçekleşmektedir ve genellikle iyon değişimi olarak sınıflandırılır (Inglezakis, 2006).

Weber (1972), adsorpsiyon sırasında ortamda bulunan türlerden hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacağını ve aynı şekilde yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleşeceğini belirtmiştir. Bu yüzden katının çözelti çözünürlüğü de önem taşımaktadır. Çözünürlük arttıkça maddelerin adsorplanmasının güçleşeceği düşünülmektedir.

2.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon çalışmalarında, belli bir sıcaklıkta adsorplanmış gaz miktarı, katı ile denge halindeki gaz basıncının (P) bir fonksiyonu olarak ölçülebilir, çözeltiler için adsorplanmış madde miktarı konsantrasyonun (c) bir fonksiyonudur. Adsorban tarafından adsorplanmış gazın mol sayısı (n), adsorbanın gaza maruz bırakıldığındaki gaz basıncının değişimi gözlenerek hesaplanabilir. Deney farklı başlangıç basınçları ile tekrarlanması sonucunda, bu basınç değerlerinden birisi ile sabit adsorban sıcaklığında gaz basıncı eşitliğine karşı gelen adsorplanmış mol sayısı değerlerinin bir serisi oluşturulur.

Adsorban miktarının, adsorban gramı başına adsorplanan madde miktarının, sabit sıcaklıktaki, basınç ya da konsantrasyon değerine karşı grafiği adsorpsiyon izotermidir (Levine, 2009).

Langmuir İzotermi

1918 yılında Langmuir, bir izoterm için eşitlik oluşturmak adına basit bir katı yüzey modeli kullanmıştır (Langmuir, 1918). Katının homojen bir yüzeye sahip olduğunu, adsorplanan moleküllerin bir diğeri ile arasında bir etkileşim

olmadığını, sadece tek tabakada adsorpsiyon gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun gerçekleştiği belirli bölgeye birer tane molekül tutunduğunu farzetmiştir (Langmuir, 1918).

Çizelge 2.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri (Inglezakis, 2006)

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
adsorpsiyon ısı (ΔH)	düşük, < buharlaşma ısısından 2 ya da 3 kat yavaş	yüksek, > buharlaşma ısısından 2 ya da 3 kat yüksek
spesifiklik	spesifik değil	oldukça spesifik
sıcaklık aralığı	düşük sıcaklıklarda önemli	geniş bir sıcaklık aralığında mümkün
adsorpsiyon kuvvetleri	adsorbatta polarizasyon oluşabilmesine rağmen elektron transferi yok	adsorbat ve yüzey arasında elektron transferiyle bağ oluşumu
tersinirlik	hızlı, aktif değil, tersinir	aktif, yavaş olabilir, tersinmez

Langmuir'in çözeltiler için doğrusal olmayan eşitliği şöyledir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2.1)$$

Doğrusel eşitlik ise şöyledir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (2.2)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e = Dengelede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

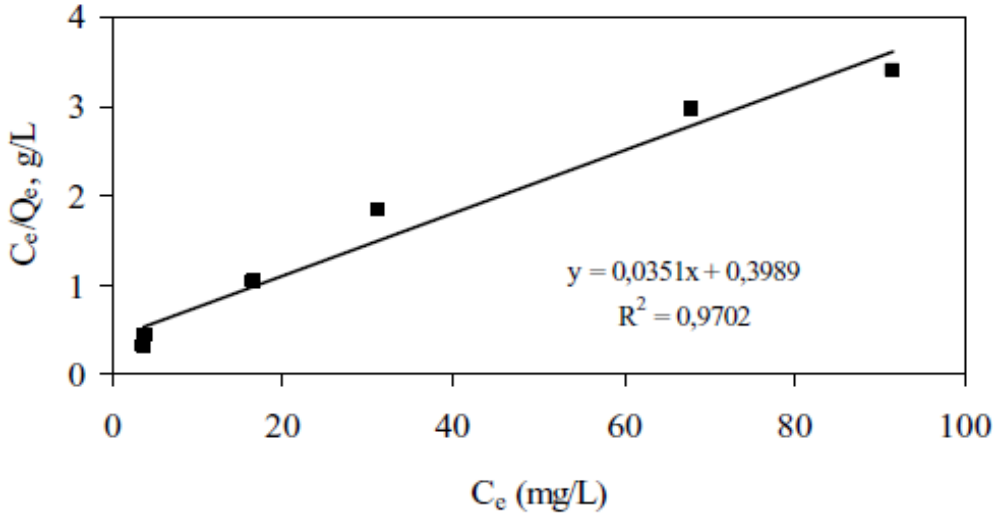
b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

Şekil 2.4'de Kütahyalı ve Eral'ın (2004) aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonuna ait doğrusal bir langmuir izotermi görülmektedir. Langmuir izotermi C_e/q_e değeri ile C_e değeri arasında çizilmektedir.

Ayrırma faktörü olan R_L ise aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.3)$$

Buradaki C_0 başlangıç konsantrasyonudur.



Şekil 2.5 Uranyumun aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Kutahyalı ve Eral, 2004)

Bir çok katının yüzeyi homojen olmadığı için ve desorpsiyon hızı adsorplanan molekülün adsorbandaki yerine bağlı olduğu için Langmuir'in bir çok varsayımı yanlıştır. Adsorplanan komşu moleküller arasındaki çekim kuvveti

oldukça önemlidir. Adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde taşındığına dair bir çok kanıt vardır. Bu taşınım daha çok fiziksel olarak adsorplanan moleküllerde görülmektedir. Çok tabakada adsorpsiyon ile genellikle fiziksel adsorpsiyonda karşılaşmaktadır, Langmuir çok tabakalı adsorpsiyonu açıklayamaz (Levine, 2009).

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, Langmuir'in varsayımlarını geliştirerek, çeşitli adsorpsiyon yüzeylerini ve her farklı adsorpsiyon ısısını kabul edecek şekilde türetilmiştir. Çok yüksek basınçlar için geçerli olmasa da, orta düzeyli basınçlarda Langmuir'den daha kesin sonuçlar vermektedir. Freundlich eşitliği genellikle sulu çözeltilerden, çözünmüş maddenin adsorpsiyonuna uygulanır.

Freundlich bağlantısı aşağıdaki gibidir;

$$x/m = kP^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\log x/m = \log k + 1/n \log P \quad (2.5)$$

x: adsorban kütesinin (m) adsorpladığı gaz miktarı (mg/g)

P: adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n: sabitler ($0 < n < 1$)

Bu eşitliğe göre $\log \frac{x}{m}$ ile $\log p$ arasında grafik çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden a'yi ve $\log k$ 'yi bulunabilir (Levine, 2009; Sarıkaya, 1997).

Dubin-Radushkevich İzotermi

Dubin ve Radushkevich mikropor hacimlerinin dolması ile meydana gelen adsorpsiyonu açıklamak için farklı bir teoriye ihtiyaç duyulduğunu düşünmüşlerdir. Adsorpsiyon olayının çoklu tabakada gerçekleştiğini varsayımlardır. Bu yüzden bu izoterm, Langmuir gibi iki boyutlu olarak ele alınmaz. Varsayımlarına göre yüzey homojen değildir ve sorpsiyon potansiyeli sabit değildir.

D-R İzoterm eşitliği,

$$X = X_m \exp(-K\epsilon^2) \quad (2.6)$$

şeklinde verilir.

Bu eşitliği doğru denklemi haline getirmek için logaritmasını alırsak,

$$\ln X = \ln X_m - K\epsilon^2 \quad (2.7)$$

şekline dönüşür. Bu denklemde,

X : adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mol/g)

X_m : Adsorpsiyon kapasitesini (mol/g)

K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol²/kJ²)

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

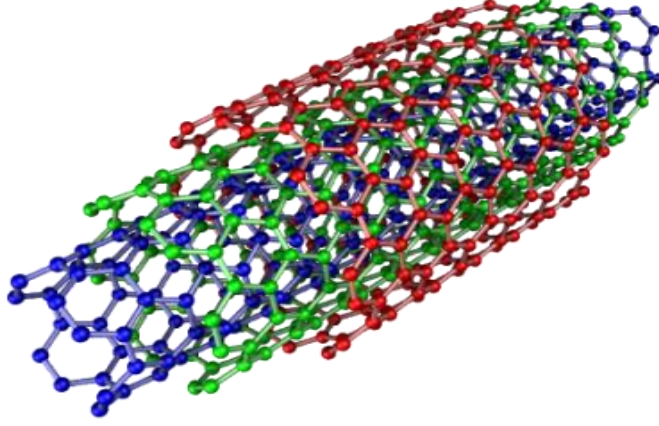
$$E = (-2K)^{-1/2} \text{ eşitliği ile hesaplanır.}$$

E değeri, adsorpsiyon olayında etkin olan reaksiyon mekanizması ile ilgili fikir verir. Eğer E değeri 8-16 kJ.mol⁻¹ aralığında ise iyon değiştirme söz konusudur. E<8 kJ.mol⁻¹ ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetler etkindir. E>16 kJ.mol⁻¹ olması durumunda adsorpsiyonda etkin olan mekanizma kimyasal sorpsiyondur (Sarıkaya, 1997).

2.4 Karbon Nanotüpler (KNT)

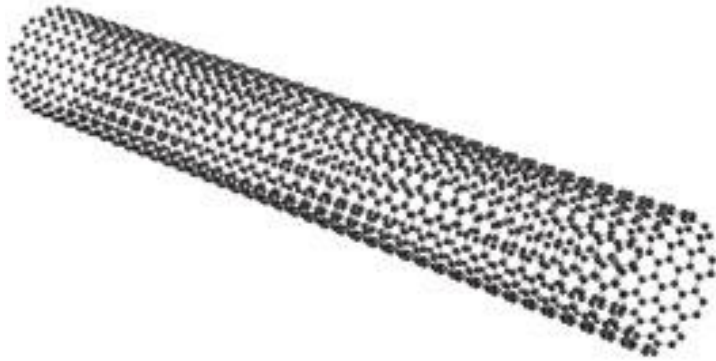
Karbon nanotüpler, karbon atomlarından meydana gelmiş duvarlarla oluşturulmuş içi boş silindirlerdir. Çapları 0.7 – 10 nm ve uzunlukları mikrometrik seviyelerdedir. Bir karbon nanotüp grafit tabakalardan oluşmaktadır. Temel bir grafit tabakasinda karbon atomları birbirleri arasında sp² hibritleşmesi yaparak hegzagonal simetri oluşturur. Bu katman silindirik şekilde yuvarlanarak iç içe geçer ve bazı durumlarda her biri yarı bir fulleren ile sonlanır. Bir grafen

katmanı basınç altında oldukça dayanıklı olmasıyla birlikte esnek bir yapıya sahiptir (Brechignac et. al., 2006).



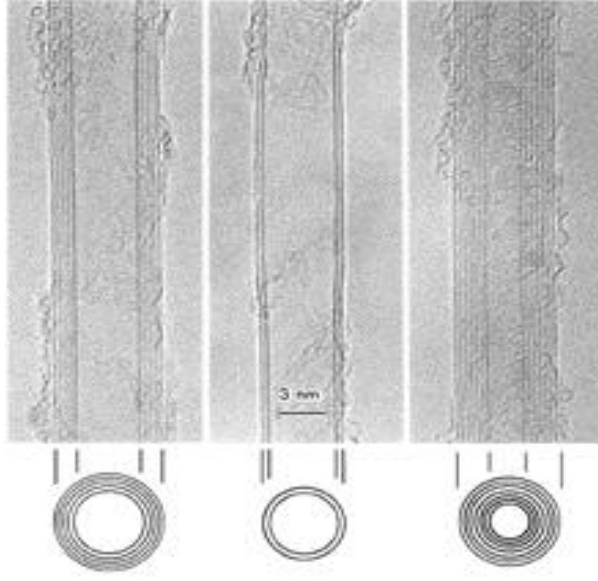
Şekil 2.6 Çok duvarlı karbon nanotüp (Wikipedia, 2012)

Karbon nanotüpler; tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) olarak ikiye ayrılmaktadır. Tek duvarlı bir karbon nanotüp, tek bir grafit tabakasının her iki kenarından fulleren uçları ile kendi etrafında döndürülmüş halidir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir. Şekil 2.6 çok duvarlı karbon nanotüpün yapısını, şekil 2.7 ise tek duvarlı karbon nanotüp yapısını göstermektedir.



Şekil 2.7 Tek duvarlı karbon nanotüp

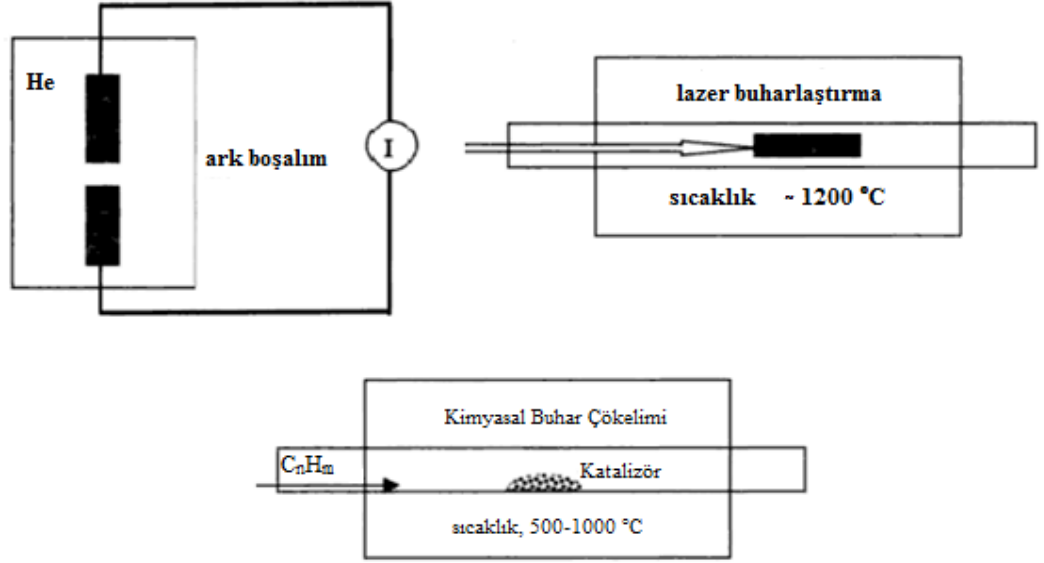
1991’de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima’nın fullerenlerin ark-buharlaşması sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi araştırma sırasında bulunmuştur ve çok duvarlı karbon nanotüplerin oluştuğunu görmüştür. (Iijima 1991). 1993’de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), 1993 yılında Iijima et al. (1993) ve Bethune et al. (1993) tarafından eř zamanlı olarak keşfedilmiştir. Şekil 2.8’da Iijima’nın 1991’de yaptığı çalışma sonucunda elde ettiği SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.8 Iijima tarafından sentezlenen çok karbonlu nanotüpler (Iijima 1991)

2.4.1 Karbon Nanotüplerin Üretimi

Şekil 2.7’de karbon nanotüp için kullanılan ark boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar çökelimi yöntemleri şematize edilmiştir.



Şekil 2.9 Ark boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar çökeltiminin şemaları (Dresselhaus et al. 2008)

Ark Boşalım Yöntemi

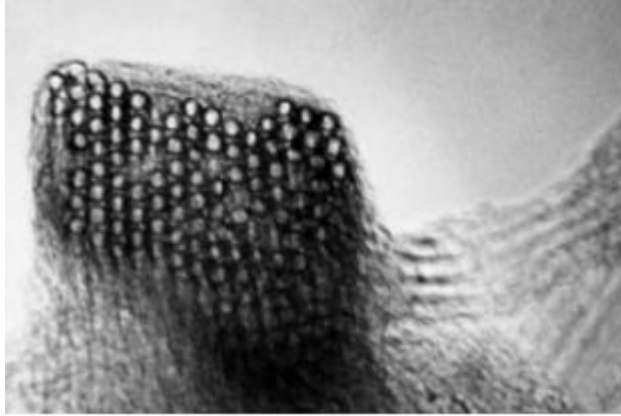
Ark boşalım yönteminde karbon atomları, karşılıklı grafit elektrotlar arasında yüksek akım sağlanarak oluşturulan plazma içinde, düşük basınçta ve inert gaz ortamında buharlaştırılır. Aralarında yaklaşık 1 mm mesafe bulunan bu elektrotlar arasında, 20 V potansiyel fark ile meydana gelen 50–100 A doğru akım, yüksek sıcaklık boşalımı sağlar. Bu boşalım elektrotlardan birini buharlaştırarak, diğer elektrot üzerinde çubuk şeklinde bir çökelti oluşturur. Plazmanın homojenliği, sıcaklığı, metal katalizör yoğunluğu nanotüplerin çap dağılımını etkilemektedir. Ancak bu yöntemle üretilen numune içinde KNT dışında safsızlıklar (fulleren, amorf karbon ve karbonlu diğer yapılar) ve metal katalizörü olduğundan, bunların uzaklaştırılması gerekmektedir (Dresselhaus et al. 2008).

İnert gaz basıncı ve elektrik akımı gibi parametreler değiştirilerek ÇDKNT üretimi gerçekleştirilebilir. TDNT üretimi için, metal katalizörü gereklidir (Dresselhaus et al. 2008).

Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

Lazerle buharlaştırma ile ilk defa Smalley ve çalışma grubu (Duo et al., 1995), KNT üretimi yapılabileceğini göstermiştir. Bu yöntemde, grafit ve metal katalizör (Co-Ni) karışımı içeren kütle, yaklaşık 1200°C sıcaklıktaki yatay bir tüp fırında, lazer pulsu ile buharlaştırılmaktadır. Oluşan KNT'ler, inert bir gaz akımı ile ısıtma bölgesinin dışında bulunan soğutulmuş numune toplayıcının üzerine taşınarak çökler.

Smalley ve çalışma grubu (Guo et al., 1995), bu yöntemle 1-10 g mertebesinde TDKNT sentezi gerçekleştirmiştir. Smalley ve çalışma grubu tarafından lazerle buharlaştırma ile üretilen TDKNT numunesinin TEM görüntüsü Şekil 2.10'te verilmistir.



Şekil 2.10 Smalley ve çalışma grubunun elde ettiği TDNT'nin TEM görüntüsü (Guo et al., 1995)

Çalışma sonucunda lazer buharlaştırma yöntemi kullanıldığında, ark boşalım yönteminden çok daha fazla verim elde edildiği gözlemlenmiştir. Verimin özellikle sıcaklığa ve katalizörün metal karışımı olmasına bağlı arttığı belirtilmiştir. En yüksek verimin Co/Ni ve Co/Pt katalizör karışımları ile elde edildiği belirtilmiştir (Guo et al., 1995).

Kimyasal Buhar Çökeltimi (KBÇ)

Bu yöntem bir boru fırın içindeki katalizörü yüksek derecelere ısıtmak ve bir hidrokarbon gazını tüp aracılığıyla reaktöre belli periyodlarla yollamayı

içermektedir. Sistem soğutucu ile oda sıcaklığına soğutularak materyal katalizörün üzerinde toplanır. KBC ile KNT eldesinin en önemli parametreleri hidrokarbon, katalizör ve elde etme sıcaklığıdır. En sık kullanılan katalizörler alümina gibi nanopartiküllerin oluşmasını destekleyen geçiş metalleridir. KBC işlemi, hidrokarbonların geçiş metalleri ile katalizlenerek bozunmasını ve karbon atomlarının metalde ayrılmasını ve saturasyonunu içerir (Dresselhaus et al. 2008).

KBC ile ÇDKNT üretiminde en çok kullanılan hidrokarbonlar; etilen ve asetilendir, sıcaklık genellikle 550°C ile 750°C arasındadır. Fe, Ni ya da Co sıklıkla kullanılan katalizörlerdir. KBC ile TDKNT eldesinde metan kullanılan örnekler vardır, sıcaklık 850-1000°C'dir ve katalizör olarak genellikle çeşitli geçiş metalleri kullanılmaktadır (Dresselhaus et al. 2008).

2.4.2 Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu ve Saflaştırma

KNT üretiminde kullanılan her üç yöntem sonucunda oluşan ham madde ürün kadar amorf karbon ve katalizör metalleri de içermektedir. Sonuç olarak ileriki işlemleri için etkili bir saflaştırma yöntemi gereklidir.

Geçtiğimiz on yıl boyunca, KNT'leri saflaştırmak için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan çoğu ham maddeyi güçlü oksitleyicilerde ısıtma temeline dayanmaktadır. Oksitleyici olarak HNO₃ ya da H₂SO₄ karışımı veya H₂O₂ ya da pirana çözeltisi (H₂SO₄/H₂O₂) kullanılmıştır. HCl ya da NaOH ekleme işlemi zaman zaman metali ve amorf karbonu ayırmak için kullanılmıştır. Bu metodlar KNT'ü sadece saflaştırmakla kalmayıp ayrıca KNT duvarlarında ve köşelerinde karboksilik fonksiyonel gruplar oluşmasına neden olmuştur. KNT modifikasyonu için karboksilik grupların oluşturulması KNT'lerin modifikasyonu ve çözünürlüğü için güçlü bir yöntem olmuştur. Fakat karbon nanotüp modifikasyonu bununla sınırlı kalmamıştır (Akasaka, 2010).

Reyhani ve arkadaşları (2008) KNT saflaştırması ve KNT'de hidrojen depolaması için yaptığı çalışmada, öncelikle ham ÇDKNT'leri oksijen varlığında, ortam basıncında, 450°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca kalsine etmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutarak, aynı miktarda ÇDKNT'yi 3 M HNO₃,

H₂SO₄, HCl ve HF'de 24 saat bekletmiştir. Daha sonra deiyonize su ile nötral pH'ye kadar yıkamıştır. Çalışma sonucunda HF ile saflaştırılmış ÇDKNT'lerin en yüksek yüzey alanına ve mikropor hacmine sahip olduğunu belirlemiş, en yüksek hidrojen depolamayı bu ÇDKNT'ler ile gerçekleştirdiğini gözlemlemiştir.

Stafiej ve Pyrzynska (2007) çalışmasında KNT 8 M'lık HNO₃ çözeltisinde 12 saat boyunca bekletilerek modifikasyon işlemi yapılmıştır. Sonrasında modifiye KNT'ler süzülerek, nötr pH değerine ulaşana dek yıkanmıştır.

Tasis ve arkadaşları (2006), KNT modifikasyonuna dair, halojenasyon, hidrojenasyon, siklo gruplarının, radikal, elektrofilik, nükleofilik grupların eklenmesi, plazma aktivasyonu ve polimer aşılama gibi çalışmaların yapılabileceğini belirtmiştir.

2.4.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri ve Adsorpsiyon Çalışmalarındaki Önemi

Karbon nanotüpler, telekomünikasyon, piller, tıbbi görüntüleme, bilgisayar, çok fonksiyonlu kompozit materyaller, gaz depolama, kimyasal proseslerin de arasında olduğu gibi hemen hemen her alanda bir uygulaması olabilecek materyallerdir. Bazı etkileyici özellikleri aşağıda verildiği gibidir (Aksaka, 2010).

- ❖ Çok iyi elektronik özellikler,
- ❖ Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik,
- ❖ İyi kimyasal ve termal kararlılık,
- ❖ Yüksek kimyasal depolama kapasitesi,
- ❖ Yüksek sorpsiyon kapasitesi.

Yüksek sorpsiyon kapasitesi nedeniyle bir çok araştırmacı çeşitli gazlar ve çözeltiler ile bir çok adsorpsiyon çalışması yapmıştır (Brechignac et al., 2006).

Kim ve arkadaşları (2002), H₂, N₂, O₂ ve H₂O moleküllerinin KNT üzerinde adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır ve karbon nanotüplerin moleküler elektronik cihazlarda kullanılabilceği sonucuna varmışlardır.

Lin ve arkadaşları (2008) ise üretiminin ve kullanımının arttığı KNT materyalini kullanarak önemli bir organik kontaminant ve biyolojik sistemde yapı komponenti olan aromatik bileşiklerin KNT arasındaki etkileşimi, fenolik bileşiklerin adsorpsiyonunda KNT kullanarak incelemiştir. Çalışma sonucunda KNT ile adsorpsiyonun çevresel sistemlerde davranışı geliştirilmiştir.

Literatürde sulu çözeltilerinden metal adsorpsiyonu ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu metallere bazıları Cd(II) (Li et al., 2003), Pb(II) (Wang H. et al., 2007), Sr(II) (Yavari et al., 2010), Cu(II) (Wu C-H. et al., 2007), Ni(II) (Kandah et al., 2007), Cs(I) (Wu F-C. et. al., 1999) ve Th(IV)' dür (Wang M. et al., 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal ve Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal reaktifler analitik saflıktadır ve kullanılan su deiyonize sudur (18 Mohm, TOC 1-5 ppb).

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan uranyum çözeltileri $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) tuzunun deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanan 1000mg/L'lik ana stok çözeltisinden istenilen miktarda alınarak seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Sulu çözeltilerin pH ayarı nitrik asit (HNO_3) (Merck) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Merck) çözeltileri ile yapılmıştır. pH ölçümleri için Metrohm 645 pH metre kullanılmış, pH metrenin kalibrasyonu tampon çözeltiler (pH 4 ve 7) ile yapılmıştır.

Kesikli yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için sıcaklık kontrollü termostatlı çalkalayıcı (GFL 1086) kullanılmıştır.

Çözeltideki uranyum miktarı, Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES model indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

3.2 Deneysel Method

3.2.1 Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu

KNT'lerin yüksek sorpsiyon kapasitesi onları adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere cazip hale getirmektedir. Modifikasyon işlemi sonucunda ise sorpsiyon kapasitesinin dikkate değer ölçüde arttığı görülmüştür. Modifikasyon için kuvvetli oksitleyici ajanlar sıklıkla kullanılır. KNT'lerin metal adsorpsiyonunda kullanıldığı çalışmalarda en verimli adsorpsiyonun genellikle

HNO₃ modifikasyonu ile elde edildiği görülmektedir. Çizelge 3.1’de KNT materyalinin farklı oksitleyici ajanlar ile oksidasyonu sonucunda, elde edilen maksimum sorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çeşitli metal iyonlarının KNT ile adsorpsiyonunda maksimum sorpsiyon kapasiteleri q (mg/g)

	Ham	H ₂ O ₂	HNO ₃	NaOCl	KMnO ₄	Kaynaklar
Cd(II)	1.1	2.6	5.1		11.0	Li et al., 2003
Pb(II)			11.2			H. Wang et al., 2007
Sr(II)	1.62		6.62			Yavari et al., 2010
Cu(II)			13.1	47.4		C-H. Wu et al., 2007
Ni(II)	18.1		49.3			Kandah et al., 2007
Cs(I)	1.6		12.8			F-C. Wu et al., 1999
²⁴³ Am(III)			40			X. Wang et al., 2005
Th(IV)			0.1			M.Wang et.al. 2011

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler 8M’lık HNO₃ çözeltisinde 16 saat bekletilerek, oksidasyon işlemi yapılmıştır. Modifikasyonda Stafiej ve Pyrzynska (2007)’nin uyguladığı KNT’lerin 8 M HNO₃ içinde 12 saat bekletildiği yöntem gözönünde bulundurulmuştur. Belloni ve arkadaşları (2009) yaptığı çalışmada KNT’lerin 8 M HNO₃ içinde bekleme süresini 16 saat olarak uygulamışlardır. Bu çalışmada Belloni ve arkadaşları (2009)’nın 16 saatlik bekletme süresi kullanılmıştır. Sonrasında modifiye olmuş KNT’ler 1µm’lik membran filtre ile süzülüp, nötr pH değerine ulaşana dek yıkanmıştır.

3.2.2 Uranyum Tayini

İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi

Plazma oldukça yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamıdır. Dört sıcaklık bölgesi plazmada kullanılır. Bunlar eksitasyon, iyonizasyon, elektron ve gaz sıcaklıklarıdır. Her durumda plazmanın sıcaklık aralığı 8000-10000K olarak belirlenmiştir. Plazmanın elde edilmiş şekline göre farklı plazma spektroskopileri vardır. Fakat bunlardan en yaygın kullanılan İndüktif Eşleşmiş Plazma spektroskopisidir. ICP' nin bazı üstünlükleri aşağıdaki gibidir (Ebdon et al., 1998):

- ❖ Metal ve ametal tayinlerine uygulanabilir.
- ❖ Aynı bir çalışma koşulunda bir seri elementin yüksek duyarlılıkla tayinleri yapılabilir.
- ❖ Çok sayıda element aynı anda ölçülebilir.
- ❖ Ayar grafiğinin doğrusal aralığı çok geniştir ve örnek yapısının üzerinde matriks etkisi daha azdır.

ICP Kaynağı

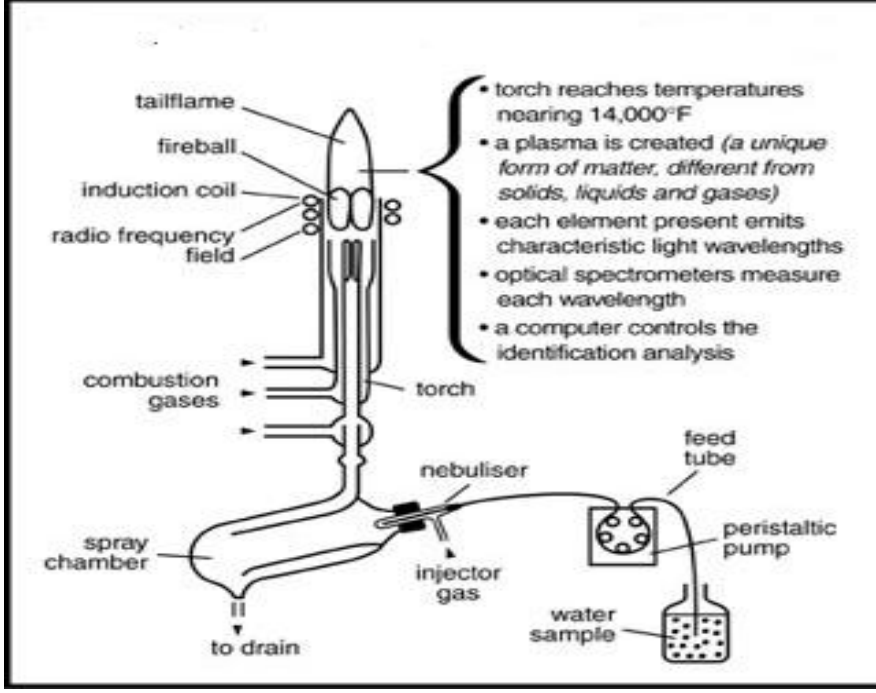
ICP kaynağı, iyonlaşmış bir argon gaz akışı ile genellikle 27.12 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir ve 500 ve 2000 W arasında enerji kullanılır. Örnek genellikle sıvı fazda aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir ve aerosol tanecikleri plazmada sıra ile kurur, parçalanır ve atomlaşır. Örnek nebulizerler ile aerosol örneğe dönüştürülür. Daha sonra örnek sis odasında ideal boyuta indirgenir. Oluşan atom ve iyonlar uyarılır (Ebdon et al., 1998). Şekil 2.11'de ICP-OES sistemi görülmektedir

Bir plazma kaynağında, iç içe yerleştirilmiş üç cam tüpten en içteki sisleştirme odacığı ve nebülizöre bağlıdır ve buraya aereoseol haline getirilen örnek uygulanır. Diğer iki tüpe ise argon gazı gönderilir. En dış tüpe gönderilen argon gazı soğutucu görevi görür, cam tüpün erimesini ve plazmanın korunmasını sağlar. En içteki tüpe yollanan argon ise, örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. En dıştaki tüpün üst tarafı, içinden soğutucu su geçen bakır boru şeklindeki bir indüksiyon bobin ile sarılmıştır (Dean, 1992).

Plazma tesla bobinleri ile argonda ilk iyonlaşma yapılmasıyla başlatılır. Oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişim ve enerjisindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucunda alev benzeri bir boşalım gözlenir. Aeresol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve önce çözücüsü buharlaşır. Bunun sonucunda katı parçacıklar buharlaşır ve gaz fazındaki moleküler türler meydana gelir. Moleküler türler yeterli iyonlaşma enerjisi aldığıında atom veya iyonları oluştururlar. Atom, plazmadan gelen bu yüksek enerjiyi absorplayarak uyarılmış seviyeye geçer. Emisyon, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışın yayımlanması ile oluşur (Skoog et al., 1998).

Spektrometre

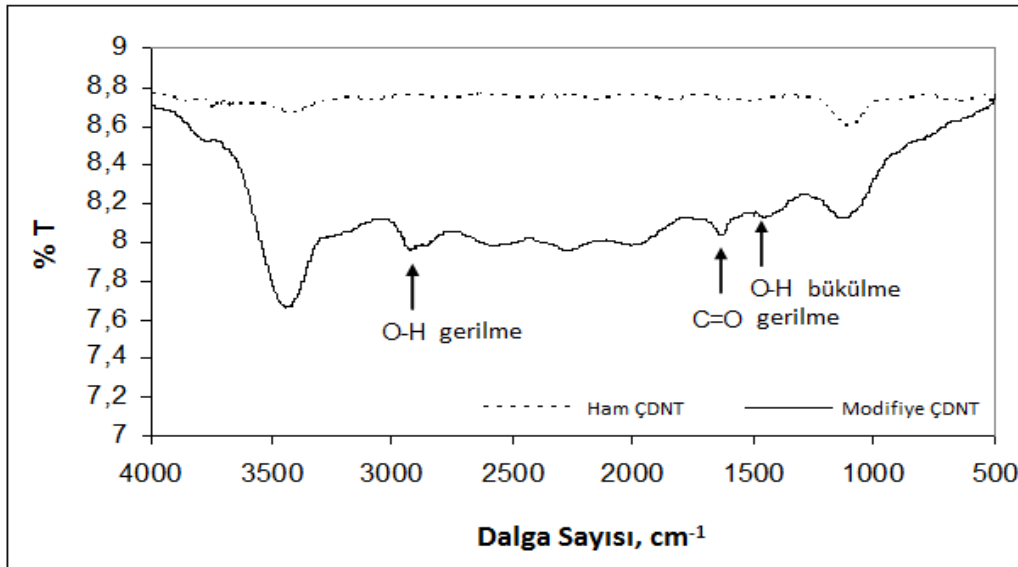
Plazmadan yayımlanan ışınlar bir giriş yarığında geçerek optik ağılı monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kullanılarak dalga boylarına göre ayrılırlar. Sequential ve simultane olmak üzere iki tür spektrometre kullanılır. Sequential cihazlar; aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir dalga boyunu ölçebilir, her zaman optimize edildiğinden daha duyar ölçümler yapabilmektedir. Fakat bir anda tek bir element ölçebildiğinden ötürü, yavaştır ve argon gaz tüketimi fazladır. Simultane cihazlar ise çoklu dalga boyunda çoklu element tayin edebilir. Optimizasyon çok sayıda element için yapıldığından duyarlık daha düşüktür. Çıkış yarıkları arkasında fotodedektörler bulunmaktadır. Aletin kontrolü ve verilerin değerlendirilmesi uygun bir yazılım programı kullanılarak yapılmaktadır (Dean, 1992; Ebdon et al., 1998; Skoog et al., 1998).



Şekil 3.1 ICP-OES sistemi (www.cleanwatertesting.com)

3.2.3 KNT Karakterizasyonu

Şekil 3.2’de modifiye ÇDNT’lerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları.



Şekil 3.2 Modifiye ÇDNT’lerin FTIR analizi

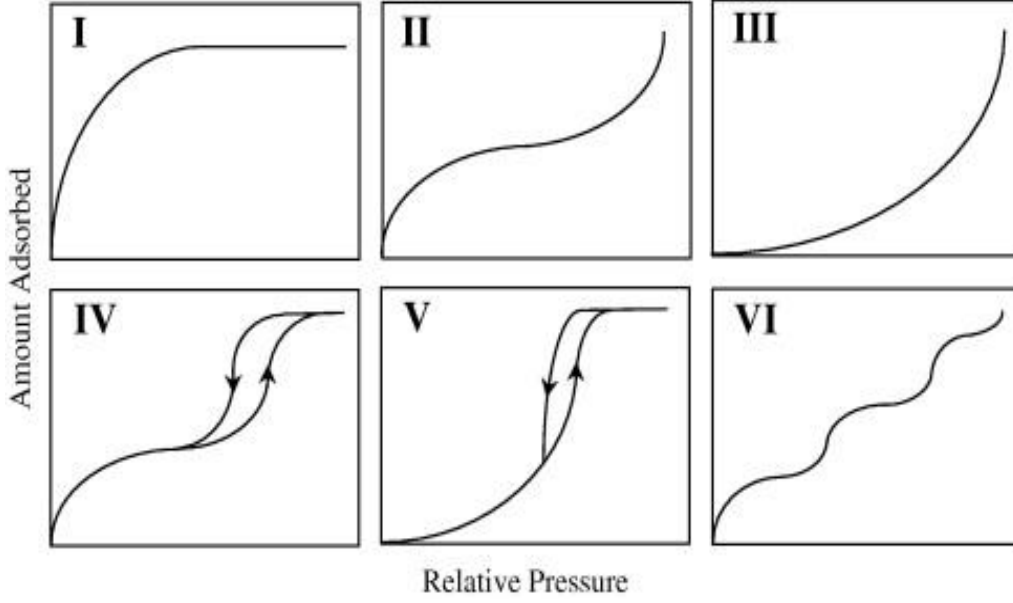
Karbon naotüplerin HNO_3 ile oksidasyon prosesi hidrofilik yüzey yapısı ve bağlanma yeteneğini arttıran çok sayıda oksijen içeren fonksiyonel gruplar sağlar (Li et al., 2003; Chen et al., 2007). Şekil 3.2’de görülen FT-IR spektrumu açıkça göstermektedir ki, asit ile muamele çok duvarlı karbon nanotüplerin üzerinde hidroksil grubu gibi ($-\text{OH}$ gerilme, 3430 cm^{-1} and $-\text{OH}$ bükülme, 1430 cm^{-1}) fonksiyonel grupları oluşturmuştur. 1615 cm^{-1} ’de gözlenen band $-\text{COO}$ gerilmesine aittir.

Bir materyalin adsorpsiyon için en temel özelliklerinden bir tanesi yüzey alanıdır. Bu yüzden KNT yüzey alanı ve por analizi yapılmıştır.

Yüzey Alanı ve Porözite Analizi

Katı ile gaz arasındaki adsorpsiyon için IUPAC tarafından belirlenmiş altı adet standart adsorpsiyon izotermi vardır. Bu izoterm çeşitleriyle, fiziksel adsorpsiyon çalışmalarında sık sık karşılaşılmaktadır. Yüzey alanı analizinde ilk adım bu izotermi sınıflandırmaktır. Şekil 3.1 IUPAC tarafından belirlenmiş standart izoterm çeşitlerini göstermektedir.

Por katı maddeler üzerindeki küçük açıklıklara denir. Bir katı maddenin adsorban özelliği taşıyabilmesi için yüzeyinde açık porlar bulunması gerekmektedir. Bu izotermilerden, tip VI homojen bir yüzeye sahip olan, poröz olmayan bir katıya aittir.



Şekil 3.3 Standart adsorpsiyon izotermi (Carmody, 2007)

Tip III ve tip V, adsorplanan moleküllerin birbirleri üzerindeki ilgilerinin katıya oranla daha fazla olduğunu göstermektedir. Tip V ayrıca fiziksel adsorpsiyon boyunca kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleşip, gerçekleşmediğini gözlemlemek için kullanılabilir. Bu da yüzey alanı ve por analizi için geçerli olmayan bir ortam olduğu anlamına gelmektedir. Tip II ve tip IV, adsorbanların poröz yapıya sahip olmadığını ya da oldukça büyük porlara sahip olduğunu ifade etmektedir. Tip I adsorbanın çok küçük porlara sahip olduğunu gösteren bir izoterm tipidir (Carmody et al., 2007; Condon, 2006).

Yüzey alanı analizi cihazları katı örnekleri gaz adsorpsiyonu tekniği ile karakterize etmek için kullanılır. Hem fiziksel hem de kimyasal sorpsiyon sağlanarak adsorbanların toplam yüzey alanı, spesifik yüzey alanları, gözenek yapıları ve yüzeydeki dağılımları hesaplanabilir.

Spesifik yüzey alanı hesapları için BET, mikro ve mezo por hacim ve dağılımlarını hesaplamak için ise BJH modelleri kullanılmaktadır.

BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka

prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir (Condon, 2006).

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunur. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenir. Gazların adsorpsiyon işlemi yaklaşık 0.1-0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 200°C sıcaklığında ve 10-3 mmHg vakum altında 2 saat süre ile degaz işlemine tabi tutularak yapılır. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam sıcaklığı ayarlanır (azot gazı için -196°C ve karbondioksit gazı için 0°C). Ölçülecek gazın cinsine göre, uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanarak işlem tamamlanır (Akyıldız, 2007).

Çalışmada kullanılan modifiye olmuş ve ham KNT'lerin yüzey alanı ve porözite tayini, çizelge 3.2'de görülmektedir.

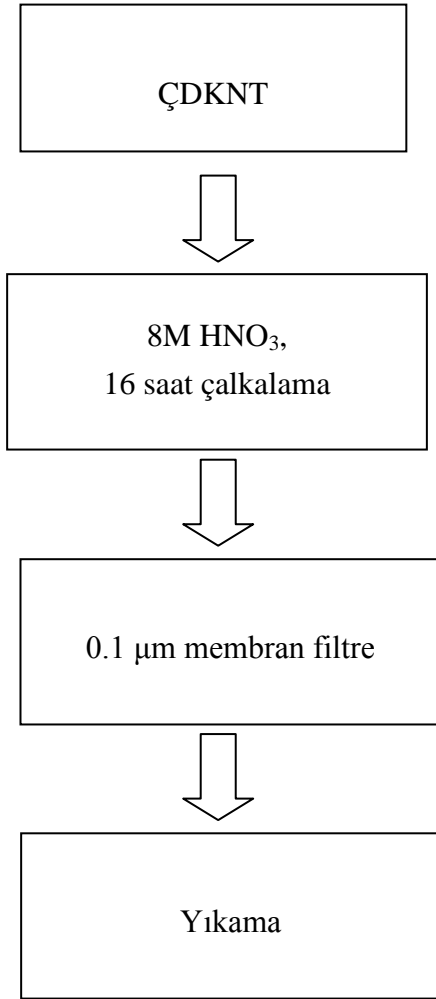
Çizelge 3.2 Kullanılan KNT'lerin BET yüzey alanı ve porözite tayini

	Ham ÇDNT	Modifiye-ÇDNT
BET yüzey alanı (m ² /g)	121.1154 ± 0.7598	124.6402 ± 0.8399
t-Plot mikropor Alanı (cm 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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Karbon Nanotüp Hazırlanması

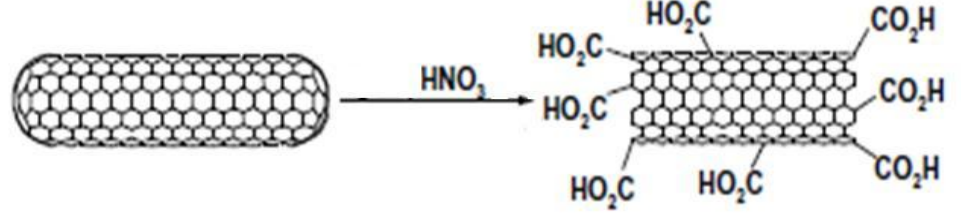
Sigma-Aldrich'den temin edilmiş karbon nanotüpler, 20-30 nm dış ve 5-10 nm iç çapa sahiptir. 0.5-200 μm uzunluğundadır. Yüzey alanı 40-600 m^2/g 'dir. Saflığı %95'in üstündedir.



Şekil 4.1 Karbon nanotüp modifikasyonu

Modifikasyon işlemi karbon nanotüplerin, 8 M'lık HNO₃ çözeltisinde 16 saat boyunca bekletilmesiyle yapılmıştır. Daha sonra adsorban 0.1 μm 'lik membran filtrelerden süzölmüş ve süzöntü pH'si 5.5-6 olana dek yıkanmıştır.(Belloni et al.,

2009) Şekil 4.1’de hazırlanma işlemi şematize edilmiştir. Şekil 4.2’de KNTnin kuvvetli oksitleyici ajanlarla reaksiyonundan sonra yüzeyinde karboksil grupların oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.2 Modifikasyon sonucunda KNT yüzeyinde karboksil grubu oluşumu

4.2 Uranyum Ön Alım Denemeleri

Oksitleyici ajanlarla muamele edildiği takdirde KNT materyalinin ağır metalleri alım kapasitenin çoğunlukla arttığı çalışmalarda görülmüştür (Bkz. Çizelge 3.1). Bu çalışmada ham ve modifiye KNT’ler ile farklı alım denemeleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Ham ve modifiye ÇDKNT, pH’si 6 olan 100 ppm’lik 10 mL uranyum çözeltisiyle 4 saat boyunca termostat kontrollü çalkalayıcı su banyosunda 30°C’de çalkalanmıştır. Uranyum çözeltisinin pH’ının ayarlanmasında Na₂CO₃ ve HNO₃ kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de q, K_d değerleri ve verimleri tablo halinde gösterilmektedir.

Ön denemeler sonucunda modifiye ÇDKNT’lerin adsorpsiyon verimi ham ÇDKNT’lere göre daha yüksektir. Bu yüzden adsorpsiyon denemelerine modifiye ÇDKNT’ler ile devam edilmiştir.

Çizelge 4.1 Modifiye ve ham ÇDKNT ile yapılmış adsorpsiyon denemelerinin K_d , q değerleri ve verimleri (Sıcaklık:30°C, pH: 6, uranyum konsantrasyonu: 100ppm, çalkalama süresi: 4 saat)

Stoktan alınan U (g)	mKNT (g)	q (mg/g)	K_d (mL/g)
Okside edilmemiş			
9.9915	0.0506	20.61	1321.46
Okside edilmiş			
10.6096	0.0213	43.91	1379.17

q ve K_d değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

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

Verim ise aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\% Ads = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

C_0 (C_i): başlangıçtaki madde miktarı

C_e : denge durumundaki madde miktarı

V: çözelti hacmi (mL)

m: asorban miktarı (g)

4.3 Uranyum Alım Denemeleri

Kullanılacak KNT türüne karar verilmesinin ardından uranyum alımını etkileyen parametreler incelenmiştir.

4.3.1 pH Etkisi

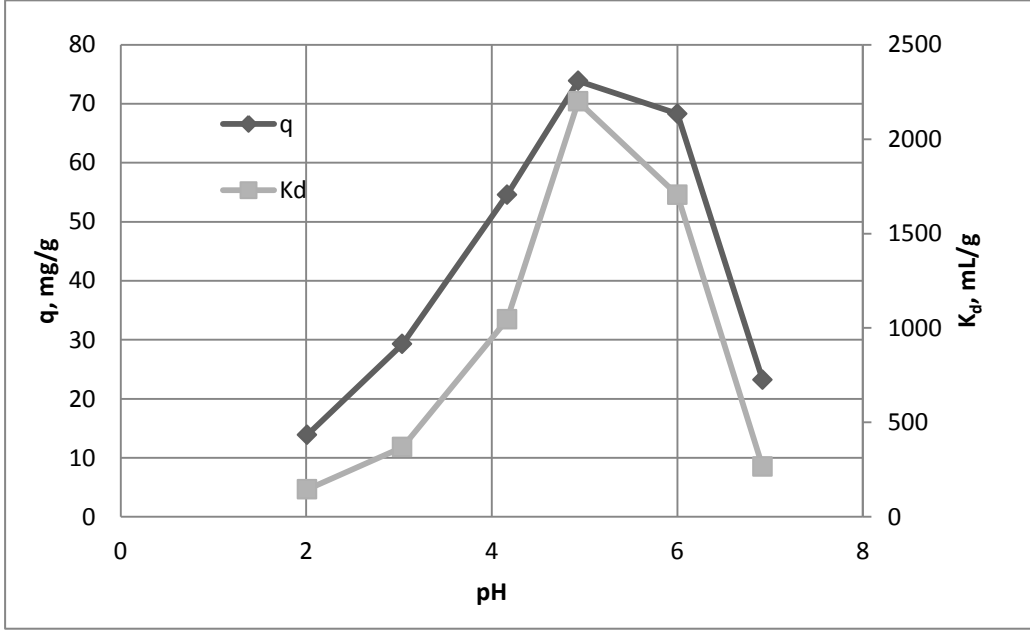
Katı üzerinde metal adsorpsiyonunu en çok etkileyen faktörlerden bir tanesi çözelti pH'sidir. pH değerinin metal adsorpsiyonuna hem fiziksel hem kimyasal etkisi genellikle çözeltideki türlerin dağılımının pH ile değişmesi ile açıklanır ve farklı formlarda metallerin adsorplanabilirliği farklıdır (Wu et al., 1999).

Şekil 4.3de pH'nin uranyumun modifiye ÇDKNT ile adsorpsiyonundaki etkisi görülmektedir. Denemeler pH 2-7 arasında gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları için %10'luk HNO₃ çözeltisi ve toz Na₂CO₃ kullanılmıştır.

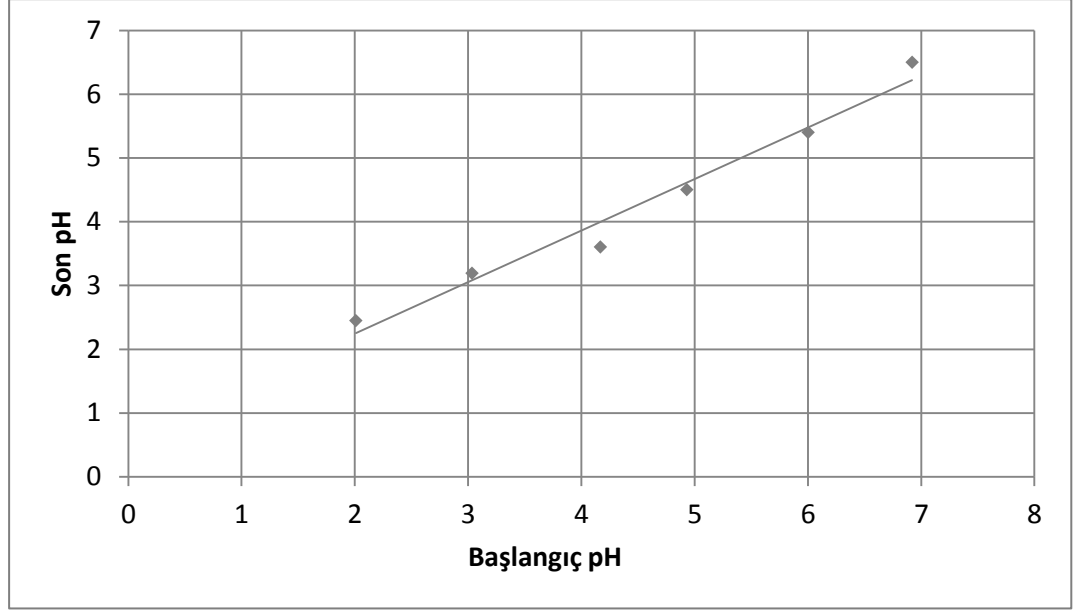
Kapaklı cam tüplerde 10 mL, 100 ppm'lik uranyum çözeltilerine 0.01 g modifiye ÇDKNT eklenerek, 30°C sıcaklıkta 2 saat boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra modifiye ÇDKNT'ler süzülerek, süzüntüde kalan uranyum miktarı ölçülmüştür. Çıkan sonuçlara göre hesaplanmış K_d ve q değerleri ve adsorpsiyon verimleri çizelge 4.2 gösterilmiştir. Ayrıca şekil 4.4 çalkalama işleminden önceki ve sonraki pH arasındaki farkı göstermektedir.

Çizelge 4.2 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi

pH	mKNT (g)	V (mL)	q (mg/g)	K_d (mL/g)	%	pH _{son}
2.01	0.0112	10.01	13.86	145.25	13.99	2.45
3.03	0.0108	10.01	29.27	369.03	28.47	3.19
4.16	0.0108	10.04	54.56	1045.10	52.92	3.6
4.93	0.0105	10.03	73.86	2199.63	69.72	4.5
6.00	0.0104	10.03	68.30	1704.50	63.87	5.4
6.90	0.0101	10.02	23.23	265.55	21.11	6.5



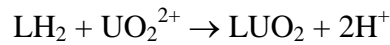
Şekil 4.3 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi (sıcaklık:30°C, süre: 2 saat, uranyum konsantrasyonu: 100 ppm)



Şekil 4.4 Çalkalama işleminden önceki pH değerleriyle sonraki pH değerlerinin karşılaştırılması

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda modifiye ÇDKNT üzerinde uranyum adsorpsiyonunda en verimli adsorpsiyon sonucu pH 5’de gözlemlendiğinden optimum pH 5 olarak belirlenmiştir.

Uranil iyonu kolaylıkla karbonat, sülfat, nitrat ve klor ile kombine olur. Uranil iyonu karbonatlı sulu çözeltilerde çok stabildir. pH 7’ye yakın uranil iyonu fosfat ve karbonat ile kararlı kompleksler oluşturur. Bu sonuçlardan, pH 6’nın üzerinde uranyum alımında azalmanın söz konusu olduğu, bunun da $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ ve/veya $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ stabil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanabileceği söylenebilir. pH 5’in altında aşağıdaki denkleme göre adsorbantdaki fonksiyonel gruplara bağlı bulunan H^+ ’lar uranil iyonu ile yer değiştirir.



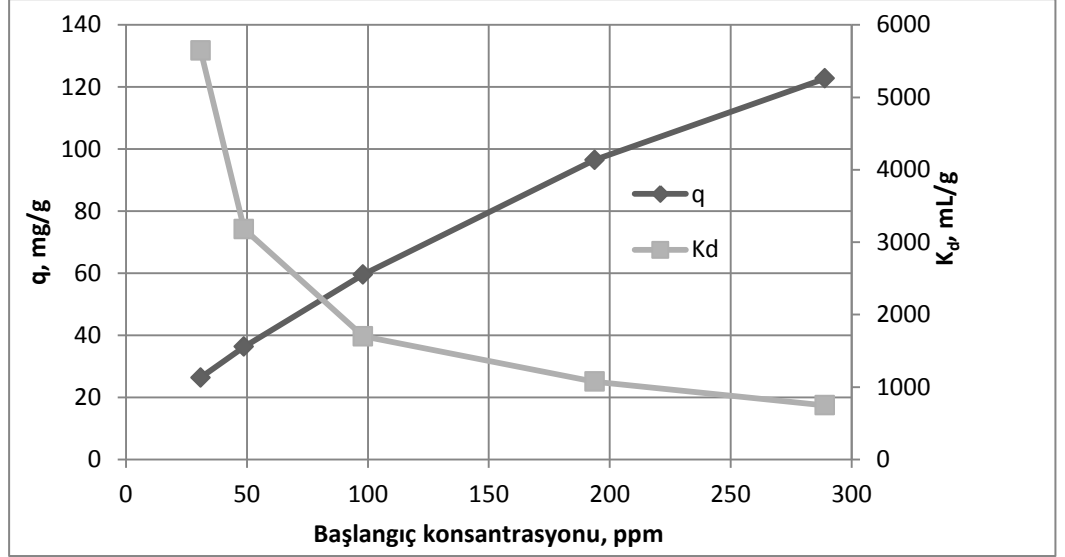
Burada L adsorbantta bulunan fonksiyonel grupları gösterir. Düşük pH’larda H^+ konsantrasyonunun artması nedeniyle denge sola kayar ve adsorplanmış uranyum miktarı azalır. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$, pH 5’te stabil bir kompleks olduğundan maksimum adsorpsiyon bu pH’da gerçekleşmiştir (Akyıl, 1996).

4.3.2 Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

30-300 ppm arasındaki konsantrasyonlarda uranyum içeren standart çözeltiler kullanılarak, pH 5'de uranyum alımına konsantrasyonun etkisi incelendi. 0.01 g aktif karbon örnekleri, değişen konsantrasyonlardaki uranyum çözeltilerinin 10 mL'si ile 30°C'de 2 saat boyunca kesikli yöntemle çalkalandı. Bu konsantrasyonlarda adsorban tarafından alınan uranyum miktarları ve hesaplanan q ve K_d değerleri ve adsorpsiyon verimi çizelge 4.3 ve şekil 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.3 Uranyumun modifiye ÇDNT üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

C_0 (ppm)	pH	mKNT (g)	V (mL)	q (mg/g)	K_d (mL/g)	%
30.83	4.92	0.0100	10.08	26.36	5647.77	84.86
48.77	5.04	0.0103	10.01	36.31	3179.59	76.59
98.03	5.03	0.0106	10.03	59.58	1698.92	64.22
193.77	5.11	0.0108	10.01	96.48	1075.08	53.68
289.05	5.00	0.0102	10.05	122.72	746.12	43.1



Şekil 4.5 Uranyumun modifiye ÇDNT üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi (pH:5, sıcaklık: 30°C, süre: 2 saat)

Çizelge 4.3 ve şekil 4.5'den de görüldüğü üzere 30 ppm uranyum derişiminde, modifiye ÇDKNT üzerinde uranyumun dağılma katsayısı 5647.77 mL/g olarak saptanmıştır. Uranyum derişiminin artmasıyla uranyumun modifiye karbon nanotüp üzerinde uranyumun dağılma katsayısı azalmış ve 300 ppm uranyum derişiminde 746.12 mL/g'a düşmüştür. q değeri yani katıdaki adsorpsiyon miktarı giderek artmıştır. Bunun nedeni konsantrasyon arttığında katıda adsorplanan miktarın doğal olarak artmasıdır. Adsorpsiyon verimlerine bakıldığında, en yüksek verim yüzdesi % 84.86 ile 30 ppm uranyum çözeltisinin kullanıldığı denemede elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda verimin düşmesinin nedeni adsorpsiyonun, çözelti ve adsorban arasında denge kurulana kadar devam etmekte oluşu ve bu yüzden konsantrasyon arttıkça denge durumunun aşılması sonucu adsorbanın daha fazla adsorplayamaması olarak düşünülebilir. Çalışmalar sonucunda optimum konsantrasyon değeri 30 ppm olarak belirlenmiştir.

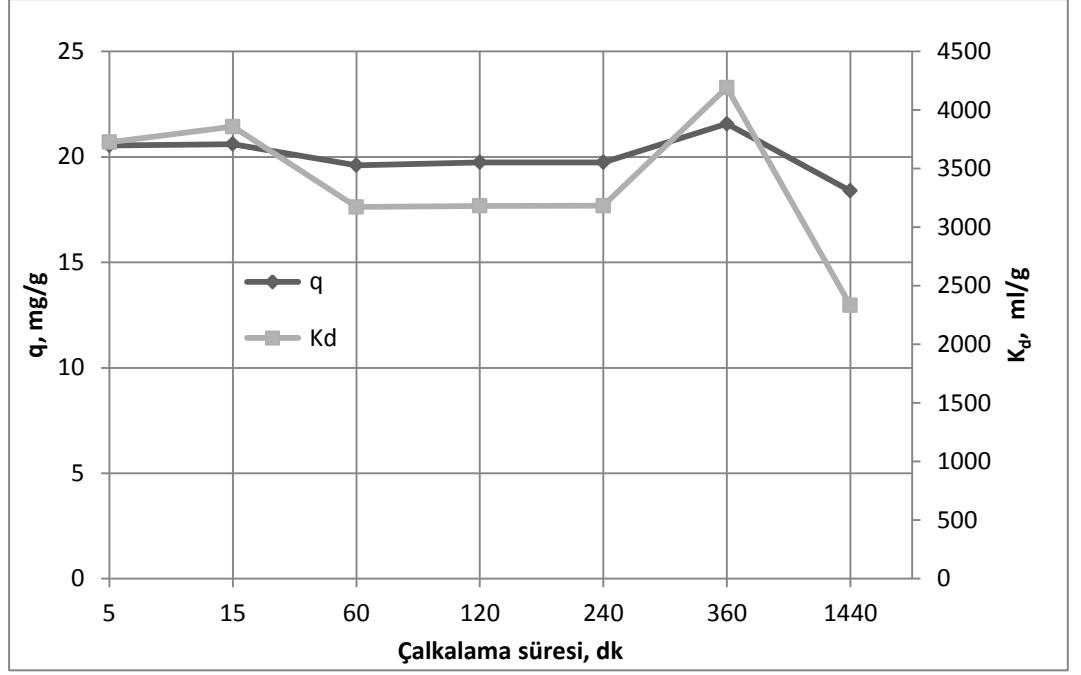
4.3.3 alkalama Süresinin Etkisi

Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi 5-1440 dakika zaman aralıklarında incelenmiştir. 30 ppm, 10 mL uranyum çözeltisi, pH 5’de 0.01 gram modifiye ÇDKNT ile farklı çalkalama süreleri boyunca çalkalandı. Çizelge 4.4 ve şekil 4.6’da modifiye ÇDKNT üzerinde uranyum adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi

Süre	mKNT (g)	V (mL)	q (mg/g)	K_d (mL/g)	%
5	0.0104	9.9991	20.55	3725.84	79.49
15	0.0106	10.1386	20.61	3858.45	80.14
60	0.0107	10.1334	19.61	3171.86	77.0
120	0.0105	10.0234	19.74	3181.80	76.92
240	0.0105	10.0191	19.74	3183.10	76.94
360	0.0101	10.0206	21.57	4191.59	80.86
1440	0.0105	10.1604	18.39	2332.35	70.68

5 dakikalık çalkalama sonrasında uranyumun katı adsorbanda tutunan miktarı 20.55 mg/g bulunmuştur. En yüksek dağılma katsayısı değeri, 4191.59 mL/g 6 saatlik çalkalama süresi sonucunda elde edilmiştir. 5 dakikalık ve 6 saatlik çalkalama sürelerinde en yüksek iki adsorpsiyon verimi elde edilmiştir ve aralarında çok büyük bir fark yoktur. Bu yüzden prosesin ekonomikliğı için 5 dakikalık çalkalama süresi optimum süre olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.6 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi (pH: 5, sıcaklık: 30°C, konsantrasyon: 30 ppm)

Sorpsiyon prosesinin kinetik analizi için çok çeşitli modeller bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi Psuedo ikinci dereceden hız eşitliğidir (Azizian, 2004). Aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

q_e = Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t = Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

k = İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dakika)

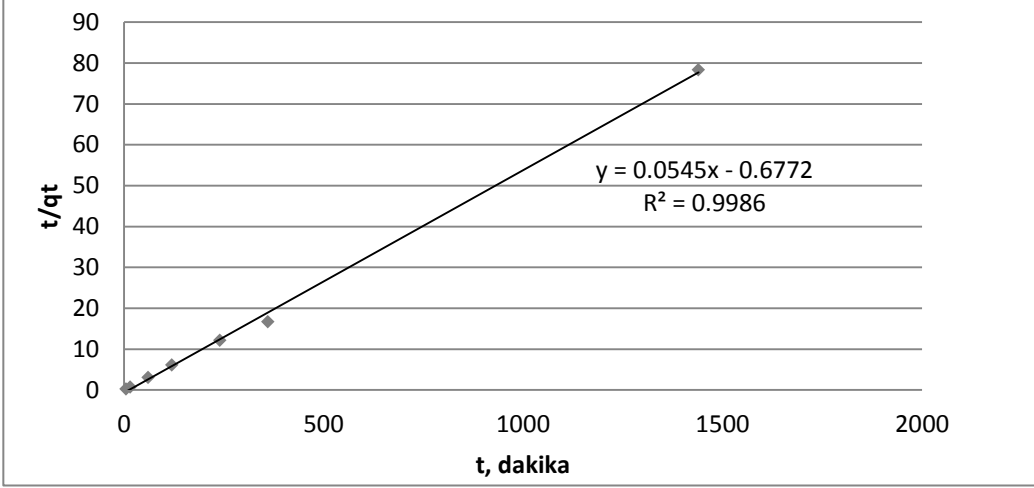
Eşitliğin lineer formu şu eşitlikle verilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

t/q_t 'ye karşı t 'nin grafiğinin çizilmesiyle elde edilen grafiğin eğiminden $1/q_e$ ve y eksenini kesitiği noktadan da $1/k_2 q_e^2$ bulunur. Böylece dengede adsorbanın

gramı başına adsorplanan madde miktarı (q_e) ve sorpsiyon hız sabiti (k_2) eğimden ve eğrinin eksenini kestiği noktadan hesaplanabilir.

Şekil 4.7'da t/q_t değeri ile t arasındaki ilişki görülmektedir. Çizelge 4.5 ise ikinci dereceden hız eşitliği ile ilgili veriler yer almaktadır.



Şekil 4.7 Uranyumun modifiye ÇDNT ile adsorpsiyonunda t/q_t değerinin t değerine karşı grafiği

Çizelge 4.5 Psuedo ikinci derecede hız eşitliği ile ilgili sayısal değerler

q_e (mg/g)	k_2 (g/mg dakika)	R^2
18.3486	0.00439	0.9986

Pseudo ikinci derece hız eşitliği düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyon davranışlarının açıklanmasında kullanılmaktadır (Kütahyalı ve ark., 2012) Şekil 4.7 ve Çizelge 4.5'ten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının (R^2) 1'e çok yakın değeri adsorpsiyonun bu sisteme uyduğunu göstermektedir.

4.3.4 Sıcaklık Etkisi

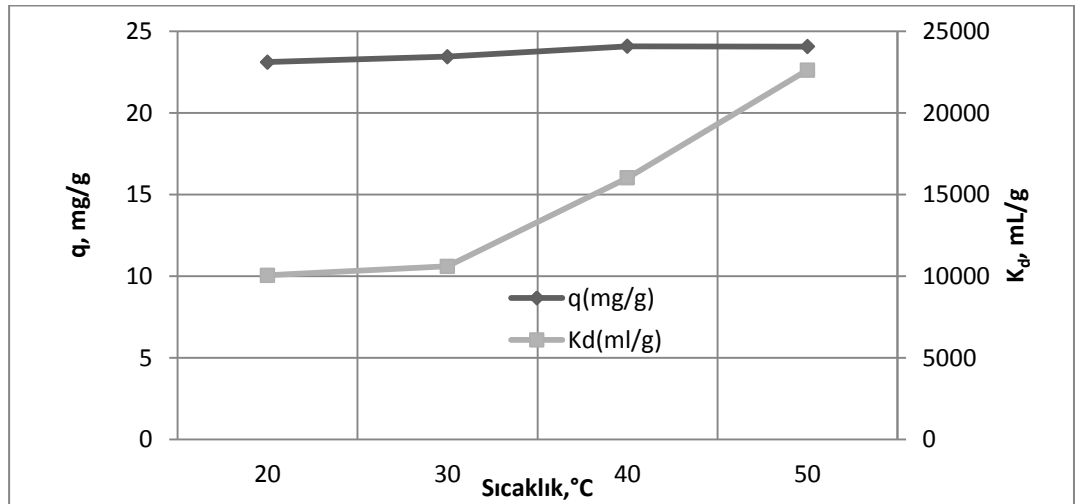
Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, pH'si 5 olan, 30 ppm'lik uranyum çözeltileri, 0.01 g adsorbanla 20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklıklarda 5 dk süreyle çalkalandı. Çizelge

4.5 ve şekil 4.7 sıcaklığın uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.6 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	c	V (ml)	q (mg/g)	K_d (ml/g)	%
20	0.0109	10.02	23.10	10044.05	91.61
30	0.0108	10.04	23.44	10593.26	91.93
40	0.0108	10.03	24.08	16020.31	94.52
50	0.011	10.04	24.06	22611.1	96.12

Çizelge 4.6 ve şekil 4.8'dan da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uranyum adsorpsiyon verimi 20°C'de % 91.61'den 50°C'de % 96.12'ye yükselmektedir. Adsorpsiyon miktarında da 20°C ve 50°C'lik sıcaklık arasında 0.96 mg/g'lık bir artış olmuştur. 30°C ve 50°C arasındaki fark ise, 0.62 mg/g'dır. Çalışma kolaylığı ve ekonomik olması açısından 30°C, modifiye edilmiş ÇDKNT üzerine uranyum adsorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH: 5, uranyum konsantrasyonu: 30 ppm, süre: 5 dakika)

4.3.5 Optimum Uranyum Adsorpsiyon Koşulları

Alım denemelerinde elde edilen optimum koşullar şöyledir:

pH	: 5
Uranyum Konsantrasyonu	: 30 ppm
Çalkalama Süresi	: 5 dakika
Sıcaklık	: 30°C

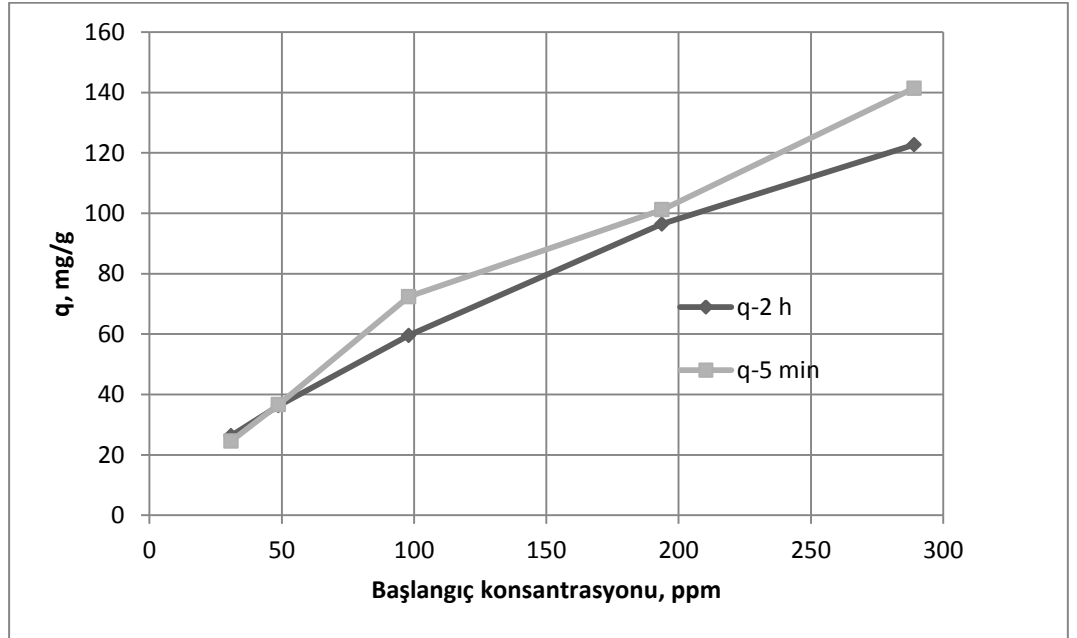
Denemelerin sonucunda uranyumun oksitlenmiş ÇDKNT'deki 6 denemenin ortalama verimi % 86 ± 3 olarak hesaplanmıştır.

4.3.6 Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

Adsorpsiyonun karakterizasyonu için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. 30 ppm ile 300 ppm arasındaki uranyum konsantrasyonlarındaki çözeltilerin 10 mL'si 0.01 gr modifiye ÇDKNT ile pH 5'te, 5 dakika boyunca çalkalanmıştır. Denemeler sonucunda Freundlich, Langmuir ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi incelenmiştir. Çizelge 4.7 bu denemelerin q ve K_d değerlerini ve adsorpsiyon verimlerini göstermektedir. Şekil 4.9'de ise 2 saatlik ve 5 dakikalık sürelerde çalkalanan adsorbanların uranyum adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de sırasıyla Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi gösterilmiştir. Çizelge 4.8 ise izotermere ait sayısal değerleri göstermektedir.

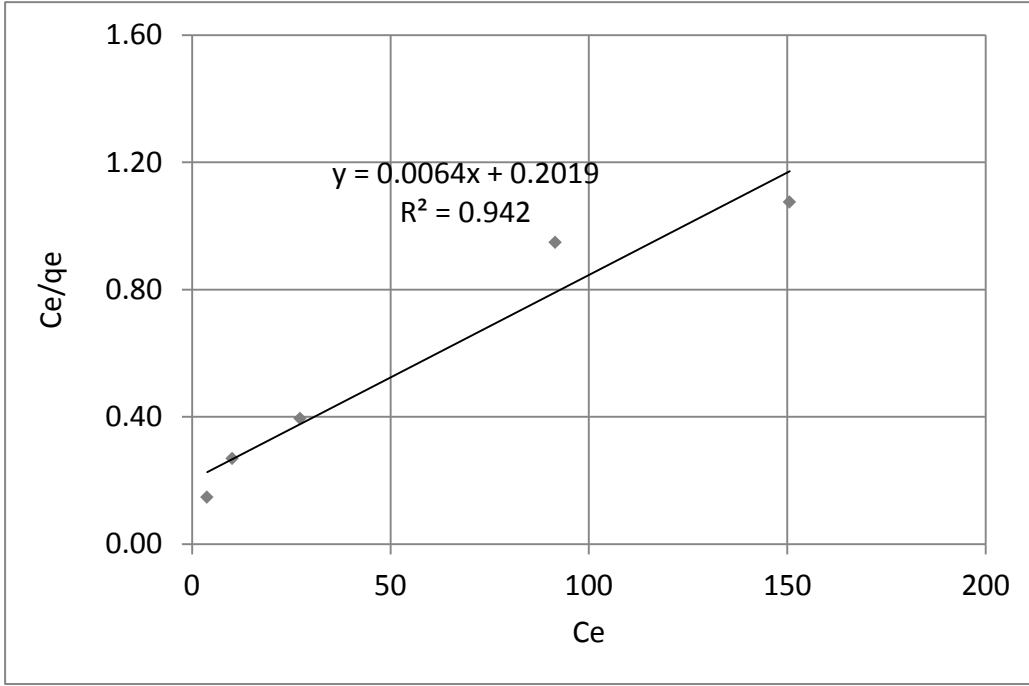
Çizelge 4.7 5 dakika çalkalama ile uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunun etkisi

C_0 (ppm)	pH	mKNT (g)	V (mL)	q (mg/g)	K_d (mL/g)	%
29.33	5.00	0.0105	10.08	24.51	6468.64	87.08
49.00	4.96	0.0106	10.00	36.68	3617.34	79.31
100.00	5.01	0.0101	10.05	72.40	2660.92	72.79
195.67	5.06	0.0103	10.01	101.20	1105.60	53.22
293.18	5.00	0.0101	10.02	141.43	939.13	48.63



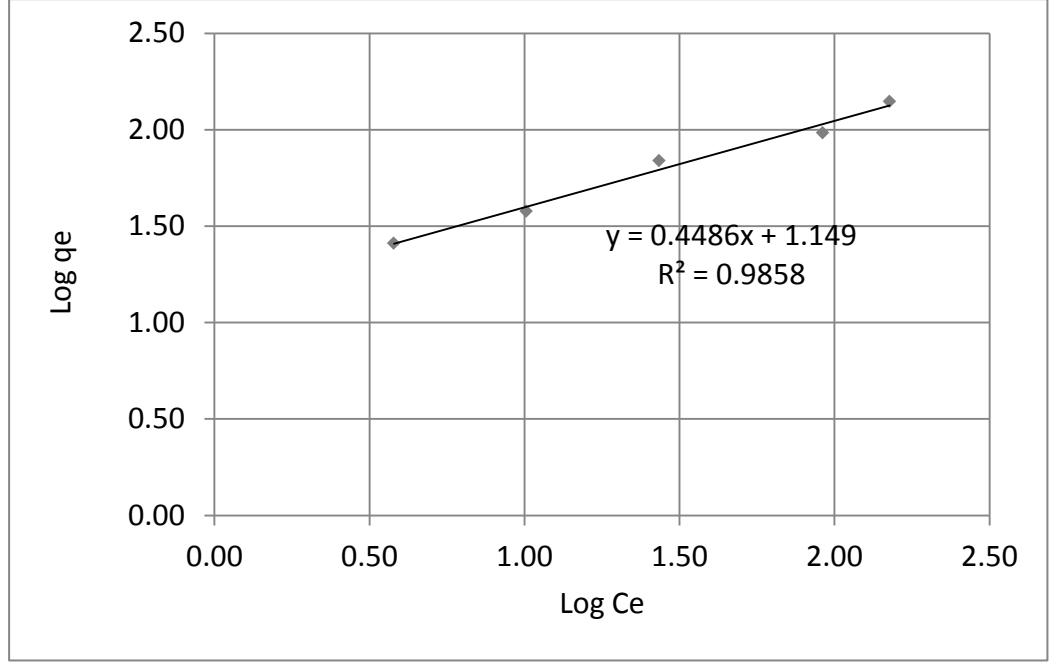
Şekil 4.9 Çalkalama süresi 2 saat olan konsantrasyon denemeleri ile çalkalama süresi 5 dakika olan konsantrasyon denemelerinin karşılaştırılması

Yapılan hesaplamalar sonucunda 5 dakika çalkalama süresi sonucunda katı adsorbanda tutulan madde miktarı ve 2 saat çalkalama süresi sonucunda katı adsorbanda tutulan madde miktarlarının arasında çok büyük bir fark olmadığı Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.10 Uranyumum modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

Şekil 4.10'a göre Langmuir sabiti b , 0.0032 L/mg, bağlanma bölgelerinin toplam sayısı (n_m) ise 156.25 mg/g bulunmuştur. Langmuir sabitinin düşük bir değere sahip olması, adsorbanın maddeyi adsorplama eğilimi olduğu anlamına gelmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi de n_m yüksek bir değere sahiptir. R^2 değeri 0.942 olarak hesaplanmıştır. Bu değer biraz düşük olmasına karşın etkin bir değerdir. Bu yüzden tek tabakada adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir.

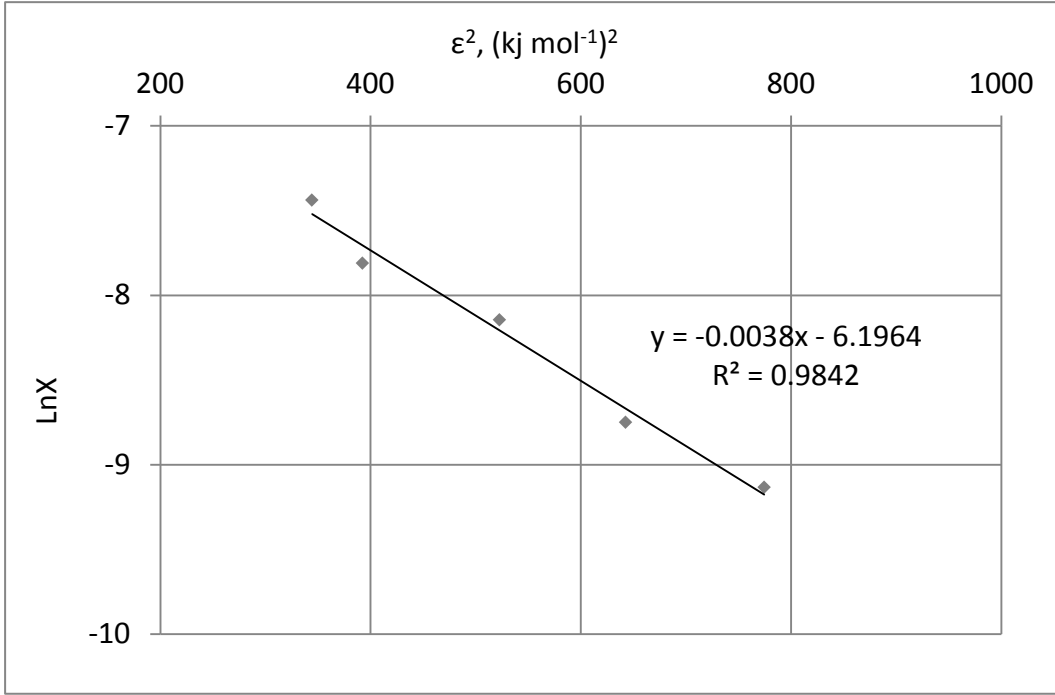


Şekil 4.11 Uranyumun modifiye ÇDNT üzerindeki adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

Şekil 4.11’de Freundlich izotermine ait grafikte R^2 değerinin 1’e yakın (0.9858) olduğu görülmektedir. Yani adsorpsiyon Freundlich izotermi ile açıklanabilir. Adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olma olasılığı söz konusudur.

Her iki izotermde de iyi kolerasyon katsayılarına ulaşılma nedeni muhtemelen kullanılan materyalin çok yüksek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Eral ve Kütahyalı’nın (2004) aktif karbon üzerinde uranyum adsorpsiyonunu incelediği çalışmada Langmuir izotermine ilişkin kolerasyon katsayısı 0.9702, Freundlich izotermine ilişkin kolerasyon katsayısı 0.9546 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu görülmektedir, fakat Freundlich izotermi ile ilgili hesaplamalar sonucunda da iyi bir kolerasyon katsayısı elde edilmiştir. Her iki izotermde de oldukça iyi kolerasyon katsayılarının elde edilmesi, karbon nanotüpün de aktif karbon gibi yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla açıklanabilir .



Şekil 4.12 Uranyumum modifiye ÇDNT üzerindeki adsorpsiyonunda D-R izotermi

D-R verileri incelendiğinde uranyum için hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri 11.47 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu enerji değerinin iyon değişimi enerji aralığına ($8 < E < 16$ kJ/mol) girdiği görülmektedir. Fasfous ve Dawoud (2012) U(VI)'nın karbon nanotüplerde adsorpsiyonu ile ilgili çalışmasında, 298 K, 308 K VE 318 K'de D-R izotermelerini incelemiştir. Ortalama sorpsiyon enerjisi değerleri 298 K'de 6.3 kJ/mol, 308 K'de 6.2 kJ/mol ve 318 K'de 6.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da adsorpsiyon mekanizması 8 kJ/mol'dan düşük olduğu için fiziksel adsorpsiyon olduğu anlamına gelmektedir. Fakat Fasfous ve Dawoud, ÇDKNT'lere herhangi bir modifikasyon işlemi uygulamamıştır. Bu bilgiler doğrultusunda bizim yaptığımız çalışmada iyon değişimi mekanizması gözlemlenmesinin nedeni ÇDKNT'lerin oksitlenmesi sonucu yüzeyinde oluşan karboksil gruplarının ÇDKNT'leri iyon değişimine elverişli hale getirmesinden kaynaklanıyor olabilir.

Çizelge 4.8 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerinde adsorpsiyonuna ait izotermelerin sayısal verileri

İzoterm tipleri	Katsayılar		
Langmuir	R^2	$n_m(mg\ g^{-1})$	$b(Lmg^{-1})$
	0.942	156.25	0.032
Freundlich	R^2	$K_f(mg\ g^{-1})$	n
	0.9858	14.09	2.229
D-R	R^2	$E(kJ\ mol^{-1})$	
	0.9842	11.47	

4.3.7 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

Oksitlenmiş ÇDKNT üzerine uranyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH_{ads}°), standart entropi değişimi (ΔS_{ads}°) ve Gibbs standart serbest enerjisi değişimi (ΔG_{ads}°) termodinamik verileri de incelenmiştir. (Levine, 2009)

Dağılım katsayısının logaritması ($\ln K_d$) ile sıcaklığın tersi $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden, (ΔH_{ads}°) ve y ekseninin kesim noktasından (ΔS_{ads}°) bulunmuştur. Şekil 4.13'de farklı sıcaklıklarda uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonu için ($\ln K_d$) ve $1/T$ arasında çizilen grafik, çizelge 4.9'da ise termodinamik hesaplamaya dair sayısal veriler görülmektedir. Konuya ilişkin formüller aşağıdaki gibidir:

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

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

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

K_d = dağılım katsayısı (mL/g)

ΔH_{ads}° = entalpi değişimi (kJ/ mol)

ΔS_{ads}° = entropi değişimi (J/mol K)

ΔG_{ads}° = Gibbs standart enerji değişimi kJ/mol

T = mutlak sıcaklık K

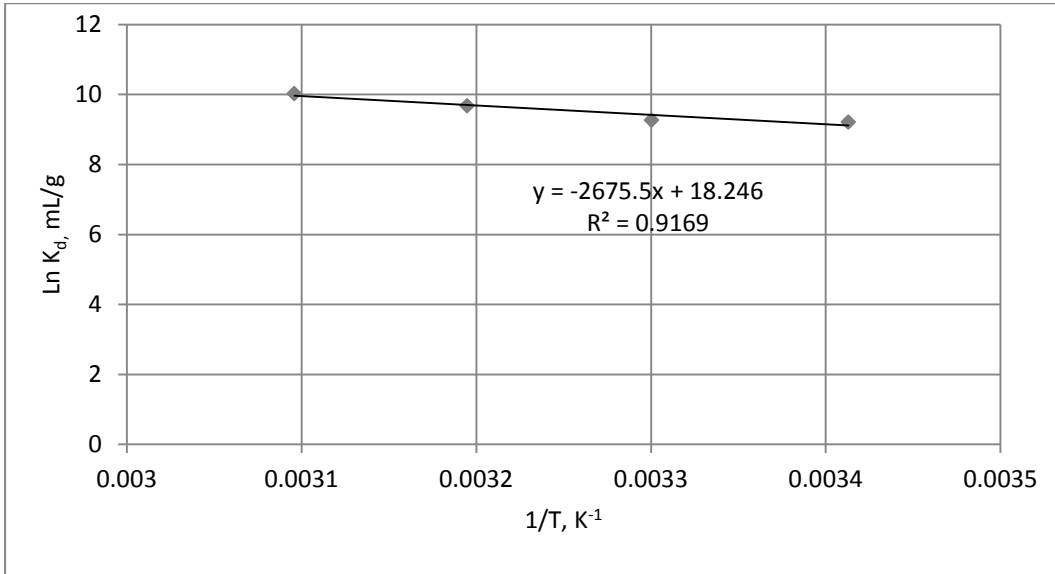
R = 8.314 (J/mol K) (gaz sabiti)

C_o : başlangıç uranyum derişimi (mg/ L)

C_e : dengedeki uranyum derişimi (mg/L)

V : çözelti hacmi (mL)

m : adsorban miktarı (g)



Şekil 4.13 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerine adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ değerleri

Çizelge 4.9 Uranyumun modifiye ÇDKNT üzerindeki adsorpsiyonda Termodinamik veriler

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	ΔG (kJ/mol)			
		293K	303K	313K	323K
22.2441	0.1517	-22.2081	-23.7251	-25.2421	-26.7591

İncelenen sıcaklık aralığında ΔH_{ads}° 'ın pozitif değerli olması uranyumun modifiye ÇDNT üzerine adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔG_{ads}° değerlerinin sıfırdan küçük olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Sıcaklık artışı ile ΔG_{ads}° 'nin daha negatif değerler alması adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha istemli yürüdüğünü göstermektedir. Pozitif entropi değeri katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığı anlamına gelmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp materyalinin uranyum adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon parametreleri üzerine çalışmalar yapılarak, izoterm ve termodinamik hesaplamalar kullanılarak adsorpsiyon incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasını karakterize eden veriler elde edilmiştir.

Kapsamlı literatür araştırmaları sonucunda; karbon nanotüplerin, 8 M HNO₃ çözeltisinde 16 saat boyunca bekletilerek modifiye edilmesine karar verilmiştir. Modifikasyon işlemi sonrasında adsorbanlar 0.1 µm'lik membran süzgeç kağıtlarından, nötr pH değerine ulaşıncaya dek yıkanarak süzülmüştür. Yapılan ön denemeler sonucunda ise oksitlenmiş karbon nanotüple yapılan uranyum adsorpsiyonu çalışmalarında, daha yüksek verim elde edilmiştir. Karbon nanotüplerin güçlü bir oksitleyici ajan olan HNO₃ ile modifiye edilmesi sonucunda, yüzeyinde karboksil gruplarının meydana geldiği FTIR analizleri sonuçlarının değerlendirilmesi ile teyit edilmiştir. Yüzey alanı ölçüm verilerine bakıldığında, ham ÇDKNT'nin BET yüzey alanı 121.1154±0.7598, oksitlenmiş ÇDKNT'nin ise 124.6402 ± 0.8399 olarak ölçülmüştür. Aralarında çok büyük bir yüzey alanı farkı olmamasına rağmen, hızlı ve iyi adsorplama özelliği fonksiyonel grup oluşumu ile açıklanabilir. Fonksiyonel gruplar, katalizör görevi görerek adsorpsiyonun hızlı olmasını sağlamış ya da bir iyon değişimi mekanizmasına sebep olmuş olabilir.

Çalışmalar süresince, pH, çalkalama süresi, sıcaklık ve çözeltideki uranyum konsantrasyonu parametreleri üzerine çalışmalar yapılmış ve optimum koşullar elde edilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinin hepsi kesikli yöntem ile yapılmıştır. Optimum koşullar olan; 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, 10 ml uranyum çözeltisi, HNO₃ ile modifiye edilmiş 0.01 gram çok duvarlı karbon nanotüp ile, pH 5'de, 5 dakika boyunca, 30°C'de çalkalanmıştır. Altı deneme sonucunda adsorpsiyon verimi %86±3 olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işlemini karakterize etmek amacı ile Freundlich, Langmuir ve D-R (Dubinin-Radushkievich) izotermi, 30-300 mg/L uranyum derişimi aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan korelasyon katsayısı en yüksek olan ($R^2=0.9858$) Freundlich izoterminin model olarak uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu da çok tabakalı adsorpsiyon olduğunu doğrulamaktadır.

Langmuir izoterminde korelasyon katsayısı Freundlich'e oranla daha düşük çıkmıştır ($R^2=0.942$). Fakat yine de etkin bir değerdir. Eral ve Kütahyalı'nın (2004) aktif karbon üzerinde uranyum adsorpsiyonunu incelediği çalışmada Langmuir izoterminin ilişkili korelasyon katsayısı 0.9702, Freundlich izoterminin ilişkili korelasyon katsayısı 0.9546 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon, Langmuir izoterminin uygun görülmektedir. Fakat Freundlich izoterminin ilgili hesaplamalar sonucunda da iyi bir korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Her iki izoterminin de iyi korelasyon katsayılarına sahip olmasının nedeni, kullanılan materyalin sorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olmasından kaynaklanıyor olabileceği anlamına gelmektedir. Bu iki çalışmanın verilerine bakıldığında karbon içeren adsorbanların sorpsiyon kapasitelerinin genellikle yüksek olduğu anlaşılabilir.

D-R verileri incelendiğinde uranyum için hesaplanan ortalama sorpsiyon enerjisi $E=11.47$ kJ/mol bulunmuştur. Bulunan bu değer 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasında olduğu için; etkin adsorpsiyon mekanizmasının 'iyon değişimi' olabileceği sonucuna varılmıştır. Fafous ve Dawoud'un (2012) modifiye edilmemiş ÇDNT üzerinde uranyum adsorpsiyonu ile ilgili yaptığı çalışmada D-R izoterminin çıkan ortalama sorpsiyon enerji değerlerinden (298 K'de 6.2 kJ/mol, 308 K'de 6.3 kJ/mol, 318 K'de 6.2 kJ/mol) yola çıkılarak adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olarak belirlenmiştir. Bu da yürüttüğümüz çalışmada modifikasyon sonucu oluşan karboksil gruplarının bir iyon değişim mekanizmasına neden olmuş olabileceği ihtimalini kuvvetlendirmiştir.

Hesaplanan termodinamik değerler sonucunda; adsorpsiyonun endotermik olduğu (pozitif ΔH°), uranyumun kendiliğinden ve istemli olarak adsorbana tutunduğu (negatif ΔG°), bulunan pozitif entropi ΔS° değeri, ise; katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığı, sonucunu ortaya koymaktadır.

Hesaplanan termodinamik veriler ile denemeler sonucu bulunan değerler birbirini doğrular niteliktedir. Adsorpsiyonun endotermik olması dolayısıyla denemelerde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Seyreltik atık çözeltilerde bulunan uranyumun ve diğer radyonüklidlerin konsantre edilmesi gerek geri kazanımı bakımından, gerekse atık hacminin azalması açısından oldukça önemlidir. Yapılan tüm bu çalışmaların sonucunda, nükleer teknoloji ile ilgili çeşitli aktivitelerde ortaya çıkan sulu atık çözeltilerindeki seyreltik uranyumun geri kazanılmasında ve atık gideriminde karbon nanotüpün, umut verici bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca karbon nanotüplerin, çoklu bariyer sisteminde depodan jeolojik formasyona kadar olan boşluğu dolduran, dolgu maddesi olarak kullanılabileceği öngörülebilir.

Adsorpsiyonun çok kısa sürmesi ve yüksek uranyum adsorpsiyon verimleri, çalışmanın en önemli bulgularındandır. Bu çalışmanın sonuçlarından yola çıkılarak, farklı fisyon ürünlerinin ve aktinitlerin adsorpsiyonu araştırılması ve çalışmalar sırasında karbon nanotüp modifikasyonunda farklı kuvvetli oksitleyici ajanların kullanılması önerilebilir.

Karbon materyallerin genellikle radyasyona karşı kararlı olduğu bilinmektedir fakat yine de karbon nanotüplerin radyasyona karşı davranışları ve yapısal kararlılığı incelenmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, S.T., Akar, T. and Çabuk, A.**, 2006, A decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by aspergillus parasiticus fungal biosorbents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2): 399-405.
- Akasaka, T., Wudl, F. and Nagase, S.**, 2010, Chemistry of Nanocarbons, Wiley, West Sussex-İngiltere, 484s.
- Akyıl, S.**, 1996, Uranyumun Ayrılmasında Kompozit İyon Değişiricilerin Geliştirilmesi ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 104s.
- Akyıldız, H.**, 2007, H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 115.
- Azizian, S.**, 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid Interf. Sci.* 276, 47–52.
- 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
- Benedict, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W.**, 1986. Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008p.
- Bethuna, D. S., Kiang C. H., Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vasquez and J., Beyers, R.**, 1993, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 365: 605.
- Brehigna, C., Houdy, P. and Lahmani, M.**, 2006, Nanometarials and Nanochemistry, Springer, Belin-Fransa, 474s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Carmody, O., Forst, R., Xi, Y. and Kokot, S.,** 2007, Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels, *Surface Science*, 601: 2066-2076.
- 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*, 30: 449-454.
- Clean Water Testing,** DNR Grants NR 149 Water Testing Certification to Clean Water, http://www.cleanwatertesting.com/news_NR149.htm, (Erişim tarihi, 5 Aralık 2012)
- Condon J. B.,** 2006, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory, Amsterdam, Elseiver, 296p.
- Dean, J.R.,** 1992, Atomic Adsorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd, England, 206p.
- Dresselhaus M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P.,** 2008, Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer Series in Topics in Applied Physics, V. 80, Berlin, 447s
- Ebdon, L, Evans, E. H., Fisher A. and Hill S. J.,** 1998, An indtroduction to Analytical Atomic Spectroscopy, West Sussex, Wiley Company, 193p.
- Eral, M.,** 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi I, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R .J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen T.C., and Wanner, H.,** 2004, Chemistry Thermodynamics of Uranium, Elseiver Science, North Holland, 715s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guo T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert D. T. and Smalley, R. E.,** 1995, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical Physics Letters*, 260; 471-475.
- Fasfous, I.I., Dawoud J.N.,** 2012, Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 259: 433-440.
- Hoshikawa T., Kawamura F., Sawaa T., Suzuoki A., Kumagai M., Takashima Y., Asou M., Namba T., Kinumaki H. and Ohe S.,** 1998, A new concept of nuclear fuel reprocessing by applying ion-exchange technology, *Progress in Nuclear Energy*, 32(3-4): 365-371
- Iijima, S.,** 1991, Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, 354: 56
- Iijima, S., and Ichihashi, T.,** 1993, ‘Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363: 603.
- Inglezakis, V. and Pouloupoulos, S.,** 2006, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Athens, 614p.
- International Adsorption Society,** ‘What is adsorption?’, <http://ias.vub.ac.be/What%20is%20adsorption.html> (Erişim tarihi: 25 Kasım 2012)
- International Atomic Energy Agency,** Radioactive Waste Management, <http://www.iaea.org/newscenter/focus/radwaste/> (Erişim tarihi 28 Kasım 2012)
- Jewell, J.,** 2011, Ready for nuclear energy?: An assesment of capacities and motivations for launching new national nuclear power programs, *Energy Policy*, 39(3): 1041-1055

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kandah, M. I. and Meunier, J.-L.** 2007, Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 146: 283–288.
- Katz, J.J. and Seaborg, G.T.,** 2008, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, Springer Company, The Netherlands, 3442p
- Kim, C., Choi, Y. S., Lee, S. M., Park, J. T., Kim, B. and Lee, Y. H.,** 2002, The Effect of Gas Adsorption on the Field Emission Mechanism of Carbon Nanotubes, *Jacs Articles Chemical Society*, 124(33): 9906
- Kirk-Othmer,** 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, V.1.
- Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y. and Yamagishi, I.,** 1997. Separation of technetium from high-level liquid waste, *Radiochemistry*, 39(4): 299-303.
- Kütahyalı C. and Eral M.,** 2004, Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, 40(2): 109-114.
- Kütahyalı, C., Çetinkaya, B., Acar, M.B., Işık N.O. and Cireli, İ.,** 2012, Investigation of strontium sorption onto Kula volcanics using Central Composite Design, *Journal Hazardous Materials*, 201-202: 115-124
- Langmuir, I.,** 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403
- Levine, I. N.,** 2009, Physical Chemistry, Mc Graw Hill, Sixth Edition, New York, 988s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Y-H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C. and Wu, D.,** 2003, Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon*, 41: 1057-1062.
- Lin, D and Xing, B.,** 2008, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environmental Science and Technology*, 42: 7254-7259
- Reyhani, A., Mortazavi, S.Z., Golikand, A.N., Moshfegh, A.Z. and Mirershadi, S.,** 2008, The effect of various acids treatment on the purification and electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Power Sources*, 183: 539-543.
- Sarikaya, Y.,** 1997, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1151s.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A.,** 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 230-251p.
- Slater, S.A., Raraz A.G., Willit J.L. and Gay E.C.,** 1999, Electrochemical separation of aluminum from uranium for research reactor spent nuclear fuel applications, *Separation and Purification Technology*, 15(3): 197-205.
- Souza, A. L., Cotrim, M.E.B. and Pires, M.A.F.,** 2013, An overview techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade, *Microchemical Journal*, 106: 194-201 (in press).
- Stafiej, A. and Pyrzynska, K.,** 2007, Adsorption of Heavy Metals on Carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 58: 49-52.
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A. and Prato Maurizio,** 2006, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chemical Reviews*, 106; 1105-1136.

Türk Atom Enerji Kurumu, ‘‘Günümüzde Nükleer Enerjiye Bakış’’
<http://www.taek.gov.tr/bilgi-kosesi/nukleer-enerji-ve-reaktorler/193-gunumuzde-nukleer-enerji-rapor/776-bolum-01-gunumuzde-nukleer-enerjiye-genel-bakis.html> (Erişim tarihi: 16 Kasım 2012).

Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto Y.S., Campbell, T.F., Pfefferkorn, R. and Rouneville, J.F., 1995, Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 281-318, Uranium, Uranium Alloys and Uranium Compounds, Peehs, M., Walter, T., Walter, S. (Eds.), VHC Company, Weinheim, 728p.

Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H. and Yang, J., 2007, Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), *Journal of Colloid and Interface Science*, 316: 277–283.

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, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 288: 859–865.

Wang, X., Chen, C., Hu, W., Ding, A., Xu, D. and Zhou, X., 2005, Sorption of ²⁴³Am(III) to Multiwall Carbon Nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 39: 2856-2860.

Wikipedia, Carbon Nanotube, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Multi-walled_Carbon_Nanotube.png, (Erişim tarihi, 29 Kasım 2012).

Wiles, D. R., 2003, Chemistry of Nuclear Waste Disposal, Polytechnic International Press, Canada, 182p.

Wu C-H., 2007, Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311: 338–346.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, F-C., Tseng R-L. and Juang, R-S.,** 1999, Role of pH in Metal Adsorption from Aqueous Solutions Containing Chelating Agents on Chitosan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1): 270-275.
- Yavari, R., Huang Y.D. and Mostofizadeh, A.,** 2010, Sorption of strontium ions from aqueous solutions by oxidized multiwall carbon nanotubes, *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 285: 703–710.

ÖZGEÇMİŞ

Neşe Çevirim, 1988 yılında Afyon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir'de tamamladı. 2006 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite eğitimine başlayarak 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Lisans hayatı boyunca bir çok sivil toplum kuruluşunda görev aldı ve yüksek lisans sırasında özel bir kurumda öğretmenlik yaptı.