

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(DOKTORA TEZİ)

120429

**MANGAL KÖMÜRÜNDEN ÜRETİLEN
AKTİF KARBON KULLANILARAK URANYUM'UN
SELEKTİF ADSORPSİYONUNUN VE UYGULAMA
ALANLARININ İNCELENMESİ**

Ceren KÜTAHYALI

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

Sunuş Tarihi: 01. 03. 2002

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meral ERAL

Bornova-İZMİR

120429

Sayın Ceren KÜTAHYALI tarafından hazırlanan Doktora Tezi olarak sunulan "Mangal Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uranyum'un Selektif Adsorpsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi" adlı bu çalışma "Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği" nin ve Enstitü yönergesinin ilgili hükümleri dikkate alınarak

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Meral ERAL
Raportör Üye: Prof. Dr. Perihan ÜNAK
Üye: Prof. Dr. Mithat YÜKSEL
Üye: Doç. Dr. Ali ÇELİK
Üye: Doç. Dr. F. Serap EREEŞ

Meral Eral
Perihan Ünak
Mithat Yüksel
Ali Çelik
F. Serap Ereeş

tarafından değerlendirilmiş olup, yapılan Tez Savunma Sınavında aday oy birliği ile başarılı bulunmuştur.

ÖZET

**MANGAL KÖMÜRÜNDEN ÜRETİLEN
AKTİF KARBON KULLANILARAK URANYUM'UN
SELEKTİF ADSORPSİYONUNUN VE UYGULAMA
ALANLARININ İNCELENMESİ**

KÜTAHYALI, Ceren

Doktora Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Meral ERAL

2002, 125 sayfa

Nükleer kimya ve radyasyon kimyasında, endüstride tıpta ve günlük yaşamda, adsorpsiyona dayalı önkonsantre etme ve ayırma işlemleri, önemli yer tutmaktadır. Radyoaktif maddelerin çeşitli katılar üzerine adsorpsiyonu, saflaştırma proseslerinde, elementlerin ayrılmasında, konsantre edilmesinde ve çevresel kontaminasyonu önlemek açısından önemlidir

Aktif karbon selektif adsorpsiyonu, yüksek radyasyon kararlılığı ve yüksek saflığı nedeniyle, nükleer endüstride çözeltilerden metal iyonlarının ayrılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmanın amacı, kimyasal aktiveleştirme yöntemiyle mangal kömüründen üretilen aktif karbonun uranyum adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin

incelenmesi, uygulama alanlarının araştırılması ve aktif karbonun uranyuma selektif maddelerle impregnasyon yolu ile asidik ortamlarda kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

Uranyum adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbon, 600°C karbonizasyon sıcaklığı ve 1:1 kömür/ZnCl₂ oranlarında hazırlanmıştır. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için optimum parametreler; pH 5; uranyum konsantrasyonu: 50 ppm; çalkalama süresi: 4 saat; sıcaklık: 30°C ve adsorban miktarı: 0.1 g olarak saptanmıştır. Bu sonuçların yakıt teknolojisinin çeşitli aşamalarında elde edilen gerçek çözeltilere uygulanabilmesi için matriks etkisi incelenmiştir. İmpregnasyon denemeleri uranil nitrat içeren örnekler için TBP (Tributilfosfat) ile ve uranil sülfat içeren örnekler için de TOA (Trioktilamin) ile yapılmıştır. Uranil nitrat ve uranil sülfatın değişen konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde, impregne aktif karbonlarla alım denemeleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, adsorpsiyon, uranyum, TBP, TOA.

VII

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE SELECTIVE URANIUM ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM CHARCOAL AND ITS APPLICATIONS

KÜTAHYALI, Ceren

PhD, in Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Meral ERAL

2002, 125 pages

Preconcentration and separation procedures based on adsorption processes are important in nuclear and especially radiation chemistry, industry, medicine and daily life. Adsorption of uranium onto various solids is important from purification, environmental and radioactive waste disposal points of view.

Due to its selective adsorption, high radiation stability and high purity, activated carbon is often used for the separation of metal ions from solutions resulted from nuclear industry. The purpose of this study is the determination of optimum parameters of uranium adsorption on activated carbon which was produced from charcoal by chemical activation, investigation of its applications and impregnation by uranium selective materials in order to investigate the adsorption from the acidic media.

The activated carbon used for uranium adsorption was produced in 600°C carbonization temperature and 1:1 charcoal/ZnCl₂ ratio. The optimum parameters effecting uranium adsorption on activated carbon are; pH 5, uranium concentration of 50 ppm, shaking time of 4 hours, temperature of 30°C and adsorbent amount of 0.1 g. Matrix effect was investigated in order to apply these results to the real solutions resulted from fuel technology. Impregnation experiments were carried out for uranyl nitrate samples by using TBP (Tributylphosphate) and for uranyl sulphate samples by using TOA (Trioctylamine). Adsorption experiments were carried out at different concentrations and periods by using impregnated activated carbons.

Key words: Activated carbon, adsorption, uranium, TBP, TOA.

IX

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm aşamalarında değerli bilgi ve önerileri ile katkıda bulunan, akademik hayatıma başlamamda en büyük destek ve yardımlarını gördüğüm, deneyimleriyle bana her zaman güç veren Enstitü Müdürümüz, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Başkanı, Tez Hocam Sayın Prof. Dr. Meral Eral'e, çalışmamın başlangıcından itibaren değerli bilgilerinden ve önerilerinden yararlandığım E. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mithat Yüksel'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bilgi birikimleri ve deneyimleri ile bana ışık tutan Sayın Doç. Dr. Hüseyin Tel ve Sayın Yard. Doç. Dr. Yüksel Altaş'a candan teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında önerilerinden yararlandığım Enstitümüz Müdür Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Şule Aytaş'a, Dr. Mahmoud (Ali Ashgar) Aslani'ye, Nükleer Bilimler Enstitüsü'ndeki tüm çalışma arkadaşlarıma, Yüksek Biyolog Mehmet Salih Yıkılmaz'a ve beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Ceren Kütahyalı

XI
İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Uranyum ve Özellikleri	5
2.2. Aktif Karbon	11
2.2.1. Hammaddeler	11
2.2.2. Üretim	12
2.2.3. Karbonizasyon	13
2.2.4. Aktivasyon	14
2.2.5. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon	15
2.2.6. Fiziksel aktivasyon	15
2.2.7. Kimyasal aktivasyon	16
2.2.8. Aktif karbonun yüzeyinin yapısı ve kimyasal niteliği	17
2.2.9. Kimyasal özellikler	22
2.2.10. Aktif karbon üzerine adsorpsiyon	22
2.2.11. Ticari aktif karbon çeşitleri	26
2.2.12. Aktif karbonun kullanım alanları	27
2.2.13. Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonu	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.2. Deneysel Yöntemler	30
3.2.1. Spektrofotometrik uranyum tayini	30
3.2.1.1. Salisilik asit metodu ile spektrofotometrik uranyum tayini	35
3.2.1.2. DBM/Piridin yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini	36
3.2.2. Infrared (Kızıl Ötesi) Soğurma Spektroskopisi	38
3.3. Uranyum Alım Kapasitesinin Tayini	42
3.4. Uranyum Alım Denemeleri	42
3.5. Uranyum Alımına Diğer Elementlerin Etkisinin İncelenmesi	43
3.6. Aktif Karbonun İmpregnasyonu Yoluyla Uranyum Alım Denemeleri	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Aktif Karbonun Hazırlanması	44
4.1.1. Ön denemeler ve etkin aktif karbonun hazırlanması	44
4.1.2. Yıkama işleminin önemi	47
4.1.3 Aktif karbonların optimum hazırlama koşulları	48
4.2. Hazırlanan Aktif Karbonların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	50
4.2.1. Yüzey alanı	50
4.2.2. Elementel analiz	53

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. Aktif karbondaki aktif grupların IR ile belirlenmesi	54
4.3. Uranyum Alım Denemeleri	58
4.3.1. pH etkisi	58
4.3.2. Uranyum konsantrasyonunun etkisi	62
4.3.3. Çalkalama süresinin etkisi	64
4.3.4. Tane boyutunun etkisi	66
4.3.5. Sıcaklık etkisi	67
4.3.6. Aktif karbon miktarının etkisi	68
4.3.7. Optimum alım koşulları	70
4.3.8. Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	70
4.3.9. Termodinamik özelliklerin incelenmesi	74
4.4. Aktif Karbon Üzerine Uranyum Adsorpsiyonunda	
Diğer Elementlerin Etkisinin İncelenmesi	77
4.4.1. Seryum (III) etkisi	77
4.4.2. Sodyum etkisi	79
4.4.3. Alüminyum etkisi	81
4.4.4. Demir (III) etkisi	81
4.4.5. Stronsiyum (II) etkisi	83
4.4.6. Manganın etkisi	85
4.5. Aktif Karbonun İmpregnasyonu Yoluyla Uranyum	
Alım Denemeleri	87
4.5.1. Uranil Nitratın TBP ile ekstraksiyonu	87

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5.2. TBP İmpregnasyonu	92
4.5.3. Optimum TBP impregnasyonu sonuçlarının belirlenmesi	93
4.5.4. Uranyum konsantrasyonunun etkisi	94
4.5.5. Çalkalama süresinin etkisi	96
4.6. Aktif Karbonun TOA ile İmpregnasyonu	98
4.6.1. Aktif karbon üzerine asidik çözeltilerden adsorpsiyon	100
4.6.2. TOA İmpregnasyonu	101
4.6.3. Optimum TOA impregnasyonu sonuçlarının belirlenmesi ...	101
4.6.4. Uranyum konsantrasyonunun etkisi	102
4.6.5. Çalkalama süresinin etkisi	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR DİZİNİ	113
ÖZGEÇMİŞ	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. pH'ın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize UO_2^{2+} türlerinin dağılımı	10
Şekil 2.2. Bir grafit kristalindeki karbon atomlarının dizilişi	18
Şekil 2.3. (a)Grafit ve (b)Turbostratik kafes yapısının karşılaştırması	19
Şekil 2.4. Dallanmış gözenek teorisiyle tanımlanan aktif karbon parçacığının şematik gösterimi	21
Şekil 2.5. Adsorpsiyon sisteminin 3 bileşeni için ilişkinin şematik diagramı	23
Şekil 3.1. Salisilik asit yönteminin kalibrasyon grafiği	36
Şekil 3.2. DBM/Piridin yönteminin kalibrasyon grafiği	38
Şekil 4.1. Mangal kömüründen aktif karbon üretimi	45
Şekil 4.2. Aktif karbon hazırlanmasında kullanılan düzenek	46
Şekil 4.3. Aktif karbonun optimum hazırlama koşulları	49
Şekil 4.4. Aktif karbon için N_2 (77 K) adsorpsiyon izotermi	52
Şekil 4.5. Mangal kömürünün IR spektrumu	56
Şekil 4.6. Aktif karbonun IR spektrumu	57
Şekil 4.7. Uranyum aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	60
Şekil 4.8. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi	63
Şekil 4.9. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi	65
Şekil 4.10. Uranyumun aktif karbon üzerine	

adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	68
Şekil 4.11. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	69
Şekil 4.12. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi	74
Şekil 4.13. Uranyum için $1/T^2$ 'ye karşı $\ln K_D$ grafiği	76
Şekil 4.14. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda seryumun etkisi	78
Şekil 4.15. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sodyumun etkisi	80
Şekil 4.16. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda demirin etkisi	82
Şekil 4.17. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda stronsiyumun etkisi	84
Şekil 4.18. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda manganın etkisi	86
Şekil 4.19 Uranil nitratın TBP ile ekstraksiyonunda nitrik asidin etkisi	91
Şekil 4.20. Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi	95
Şekil 4.21. Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına çalkalama süresinin etkisi	97
Şekil 4.22. Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi	103
Şekil 4.23. Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına çalkalama süresinin etkisi	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Uranyumun doğada bulunuşu	6
Çizelge 4.1. Aktif karbonun optimum hazırlama koşulları	49
Çizelge 4.2. Hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı	51
Çizelge 4.3. Aktif karbonun elementel ve yaklaşık analiz sonuçları	53
Çizelge 4.4. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	60
Çizelge 4.5. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi	63
Çizelge 4.6. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi	65
Çizelge 4.7. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda tane boyutunun etkisi	66
Çizelge 4.8. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	67
Çizelge 4.9. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	69
Çizelge 4.10. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	76
Çizelge 4.11. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda seryumun etkisi	78
Çizelge 4.12. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sodyumun etkisi	79

Çizelge 4.13. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda demirin etkisi	81
Çizelge 4.14. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda stronsiyumun etkisi	83
Çizelge 4.15. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda manganın etkisi	85
Çizelge 4.16. TBP'nin fizikokimyasal özellikleri	88
Çizelge 4.17. Aktif karbonun TBP ile impregnasyon koşulları	94
Çizelge 4.18. Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi	95
Çizelge 4.19. Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına çalkalama süresinin etkisi	96
Çizelge 4.20. Uranyumun aktif karbon üzerine asidik çözeltilerden adsorpsiyonu	100
Çizelge 4.21. Aktif karbonun TOA ile impregnasyon koşulları	102
Çizelge 4.22. Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi	103
Çizelge 4.23. Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına çalkalama süresinin etkisi	104

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur. İçme sularından ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla ilgili çok sayıda ve yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Endüstriyelleşmiş ülkeler giderek artan miktarlarda atık maddeler üretmekte ve bu atık maddelerin ekolojik dengeyi bozmadan doğa içinde zararsız hale getirilmeleri gerekmektedir. Bu da daha kapsamlı yasalar yapmaya ve izin verilen limitlerin düşürülmesiyle endüstriyi daha etkin kirlilik kontrol yöntemleri bulmaya zorlamaktadır. Bu nedenle, araştırmacılar, varolan prosesleri daha etkin kılmak ve yeni ayırma prosesleri geliştirmekle yükümlüdürler (Abbasi ve Streat, 1994). Dünyada gittikçe artan çevre kirliliği açısından bakılırsa, nükleer enerji gelecek kuşaklar için umut verici görünmektedir (Kubota ve Ark., 1997).

Radyoaktivitenin keşfinden bu yana radyoaktif maddeler çeşitli alanlarda pek çok uygulama alanı bulmuştur ve giderek artan miktarlarda tıp, endüstri, tarım ve her çeşit araştırma alanında kullanıldığı gibi, büyük ölçüde elektrik enerjisi ve ısı üretimi için de kullanılmaktadır. Radyoaktif maddelerin kullanıldığı tüm faaliyetlerde, kaçınılmaz bir şekilde, yan ürün olarak radyoaktif atıklar meydana gelmektedir. Meydana gelen bu radyoaktif atıklar, insan için olduğu kadar hayvan ve bitkiler için de zararlı olabilir.

Nükleer endüstride, özellikle nükleer güç için yakıt olarak kullanılan uranyumun eldesi, konsantre edilmesi, saflaştırılması ve

ayrılması önemlidir. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklenildiğinden yapılan araştırmalar uranyumun konvensiyonel olmayan kaynaklardan kazanılmasına doğru yönlendirilmiştir. Bu nedenle uranyumun doğal sulardan, deniz suyundan, endüstriyel atık sulardan, maden atık sularından ve çevre kirliliğine yol açan diğer atık kaynaklarından ayrılması üzerine yapılmakta olan ve yapılacak çalışmalar önem kazanmaktadır (Sakaguchi ve Nakajima, 1986; Güler ve Ark., 1997). Bu amaçla çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyonun önemi, büyük hacimli çözeltilerden, iz miktardaki elementlerin ayrılabilmesidir.

Endüstride, tıpta ve günlük yaşamda, çevre, nükleer ve radyasyon kimyasında adsorpsiyona dayalı önkonsantre etme ve ayırma işlemleri önemli bir yer tutmaktadır (Saleem ve Ark., 1992; Akyıl ve Ark., 1996). Radyoaktif maddelerin çeşitli katılar üzerine adsorpsiyonu, saflaştırma proseslerinde, elementlerin ayrılmasında, konsantre edilmesinde ve çevresel kontaminasyonu önlemek açısından önemlidir.

Sulu fazdaki çevresel örneklerde bulunan düşük derişimlerdeki uranyumun verimli bir şekilde tutulabilmesi için hızlı ve seçici bir şekilde uranyum adsorplayabilen, yeterli adsorpsiyon kapasitesi olan ve ortama karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren adsorbanlara gereksinim vardır. Bu amaçla, doğal ve sentetik adsorbanlar üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır. Son yıllarda organik, inorganik ve biyolojik adsorbanlar büyük önem

kazanmışlardır. Sulu ve organik çözeltilerden ağır metallerin, uranyumun ve diğer radyonüklidlerin adsorbanlar kullanılarak alımı ve konsantre edilmeleri ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbanlardan bazıları; cam, tungsten, fibrin, silikajel, reçine, poliüretan köpükler, doğal mineraller, alüminajeller, ferrijeller, titanojeller, linyitler, turba, demir cevheri, apatit, kemik unu, yosun, saman, yün, keratin türevleri, çitosan fosfat, çitin fosfat, mikroorganizmalar, mikroalgler, bitki atıklarıdır (kestanenin iç ve dış kabukları, yer fıstığının iç ve dış kabukları, soğan kabuğu, portakal ve greyfurt kabuğu) (Akyıl, 1996; Aslani, 1996; Aslani ve Ark., 1998).

Aktif karbon adsorpsiyonu, kimya ve çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir ayırma teknolojisidir (Furuya ve Ark., 1997). Aktif karbon; adsorpsiyon seçiciliği, radyasyona dayanıklılığı ve yüksek saflığı nedeniyle nükleer endüstride çözeltilerden radyonüklidlerin ayrılmasında önemli bir potansiyele sahiptir (Qadeer ve Ark., 1992). Radyonüklidlerin atıklardan geri kazanımı çöktürme ve/veya iyon değişimi ile yapılabilir. Çöktürme büyük hacimlerin filtrasyon güçlüğü ve prosesin uzun süre gerektirmesi nedeniyle dezavantajlıdır. Buna ek olarak bazı çöktürme reaktiflerinin kendileri toksik olabilirler. İyon değişimi prosesinin avantajı, sürekli akış sağlayabilmesidir. Bununla birlikte, yüksek maliyeti, reçinenin bozunması ya da polimerizasyonu (radyoaktivite düzeyine bağlı olarak) etkinliğini sınırlar. Aktif karbonun aynı koşullar için reçinenin 1/10'u kadar maliyeti vardır ve bozunma ya da polimerizasyona uğramaz (Litman ve Ark., 1979).

Aktif karbonun kullanımı yüzyıllar öncesine dayanır. Tıbbi amaçlarla kullanılışı M.Ö. 1550'lerde eski bir mısır papirüsünde tanımlanmaktadır (Ullmann's, 1986). Mısırlılar M.Ö. 1500 dolaylarında tıbbi amaçlı olarak aktif karbonu kullanıyorlardı. Aktif karbonun endüstriyel amaçlarla kullanımı 18. yüzyılın sonunda başlamıştır. İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele, 1773'te, aktif karbon üzerinde gazların adsorplanabildiğini bulmuştur. 1785'te Lovitz, aktif karbonun birçok sıvının rengini giderdiğini gözlemlemiştir. Bu buluş, 1794'te İngiltere'de şeker endüstrisinde aktif karbonun ilk endüstriyel uygulamasına neden olmuştur. Bu olay sıvı fazdan adsorpsiyon üzerine çalışmaları başlatmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında gaz maskelerine olan gereksinim nedeniyle, hindistan cevizi kabuklarından aktif karbon üretilmiştir. Savaştan sonra şeker endüstrisinde ve suların arıtılmasında geniş çapta kullanılmaya başlanmıştır (Jankowska ve Ark., 1991; Kirk-Othmer, 1997).

Aktif karbonlar, büyük gözenek boyutu dağılımı ve gram başına birkaç yüz metrekare yüzey alanıyla tanımlanır. Bununla birlikte, yüzey alanının çoğu, genellikle bu karbonların mikroporozitesi nedeniyle.

Selektif adsorpsiyonu, yüksek radyasyon kararlılığı ve yüksek saflığı nedeniyle aktif karbon, nükleer endüstride çözeltilerden radyonüklidlerin ayrılması için çok kullanılmaktadır (Park ve Ark., 1999).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Uranyum ve Özellikleri (Benedict ve ark., 1981; Ullmann's, 1986; Eral Ders Notları; Kirk-Othmer, 1997)

Uranyum 1789'da Alman Martin Klaproth tarafından bulunmuştur. Klaproth, pitchblende cevherlerinde çalışırken doğal sarı oksidi karbon ile indirgeyerek siyah bir toz elde etmiş ve onu bir element olarak kabul etmiştir. 50 yıl boyunca Klaproth'un bulduğu madde metalik uranyum sanılmıştır. 1841'de Fransız kimyacı Eugene Péligot, Klaproth'un bulduğunun metal oksiti olduğunu bulmuştur. ^{235}U izotopunun fisyonu 1938'de Otto Hahn ve Fritz Strassmann tarafından bulunmuştur.

Uranyumun atom numarası 92, atom ağırlığı 238.03'tür. Dört oksidasyon durumu vardır; III, IV, V, VI. Bunlardan sadece IV ve VI kararlıdır. Kütleleri 218, 222, 225-240 ve 242 olan 19 izotopu vardır ve yarı ömürleri 1 μs 'den (^{222}U), 4.468×10^9 yıla (^{238}U) kadar değişir.

İzotoplar

Doğal uranyum α -yayınlayıcı izotopların bir karışımıdır.

		<u>Yarı ömür</u>	
^{238}U	%99.274	4.47×10^9 yıl	4.15 MeV α
^{235}U	%0.7202	7.08×10^8 yıl	4.29 MeV α
^{234}U	%0.0057	2.45×10^5 yıl	4.78 MeV α

Doğada Bulunuşu

Uranyum doğada çok dağılmıştır. Kayalarda, okyanuslarda ve meteoritlerde önemli konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Uranyumun Doğada Bulunuşu

Yer	Uranyum Konsantrasyonu (ppm)
Vulkanik Kayalar	
Basalt	0.6
Granit (normal)	4.8
Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı	1.2-1.3
Yer kabuğu	2.1
Deniz suyu	0.002-0.003
Meteoritler	0.05
Uranyum içeren materyaller	
Yüksek tenörlü damarlar	$(3-8.5) \times 10^3$
Kumtaşı cevherleri	$(0.5-4) \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

Çizelge 2.1'e göre uranyumun yer kabuğundaki konsantrasyonu 2 ppm'dir ve Cd, Ag, Hg gibi elementlerden daha boldur. Yaklaşık olarak 155 mineral önemli miktarda ya da majör bileşen olarak uranyum içerir. Yaklaşık 60 mineral de uranyumun küçük miktarlarını ya da sadece safsızlık olarak uranyum içerir.

Kimyasal Özellikler

Taze kesilmiş uranyum, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Birkaç saat içinde, metal çeşitli renklere ve en sonunda siyaha dönüşür. 298 K'de metalden oksitlerin oluşumunun entalpi ve serbest enerjileri şöyledir:

UO ₂	$\Delta H = -1084 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G = -1029 \text{ KJ/mol}$
U ₃ O ₈	$\Delta H = -3565 \text{ KJ/mol}$ $\Delta G = -3360 \text{ KJ/mol}$
UO ₃	$\Delta H = -1218 \text{ KJ/mol}$ $\Delta G = -1138 \text{ KJ/mol}$

Toz halindeki uranyum piroforiktir ve oda sıcaklığında kendiliğinden yanar, suyla kuvvetli bir reaksiyon verir.

Kimyasal Reaktivite

Doğal olarak bulunan en ağır element olan uranyum, aktinit grubunun bir üyesidir. Uranyum aktif bir elementtir. Asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyona girer.

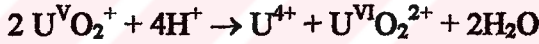
Uranyum havada donuklaşır, bir oksidasyon filmiyle kaplanır ve bu film oda sıcaklığında kütle halindeki uranyumun daha ileri

oksidasyonunu önler. Bununla beraber toz halindeki uranyum oda sıcaklığında kendiliğinden yanar. Kütle halindeki uranyum ise 700°C'de U₃O₈ oluşturarak devamlı yanar. Kütle halindeki uranyum, su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda hızlı reaksiyon verir. UO₂ ve UH₃ oluşur ve ısı açığa çıkar.

Uranyumun Çözelti Kimyası

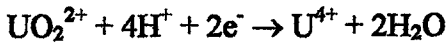
Sulu Çözeltide Uranyumun Oksidasyon Durumları

Sulu çözeltide uranyum, trivalent U³⁺, tetravalent uranous iyonu U⁴⁺, pentavalent U^VO₂⁺ ya da hekzavalent uranil iyonu U^{VI}O₂²⁺ olarak bulunur. U³⁺ kararlı değildir, suyu indirgeyerek hidrojen oluşturur. U^VO₂⁺ da kararlı değildir ve U⁴⁺ ve U^{VI}O₂²⁺ye ayrışır:



Bu yüzden sadece uranous ve uranil iyonlarının pratik açıdan önemi vardır.

Tetravalent uranyum tuzlarının çözeltileri uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır.



Uranil tuzlarının çözeltileri, uygun bir asitte UO₃'in çözülmesiyle hazırlanabilir. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür çok çözüdür. Uranil nitrat, uranyum metalinin ya

da oksitlerinin nitrik asitle çözünmesiyle hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat heksahidrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (UNH) olarak çözeltiden kristallenir.

Uranil nitrat çözeltisindeki uranyum, hidrojen peroksit ilavesiyle saflaştırılabilir. Böylece açık sarı uranil peroksit $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$ çöker. Uranil nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle sodyum diuranat, $Na_2U_2O_7$ çöker. Amonyum hidroksit ilavesi de amonyum diuranat çöktürür:

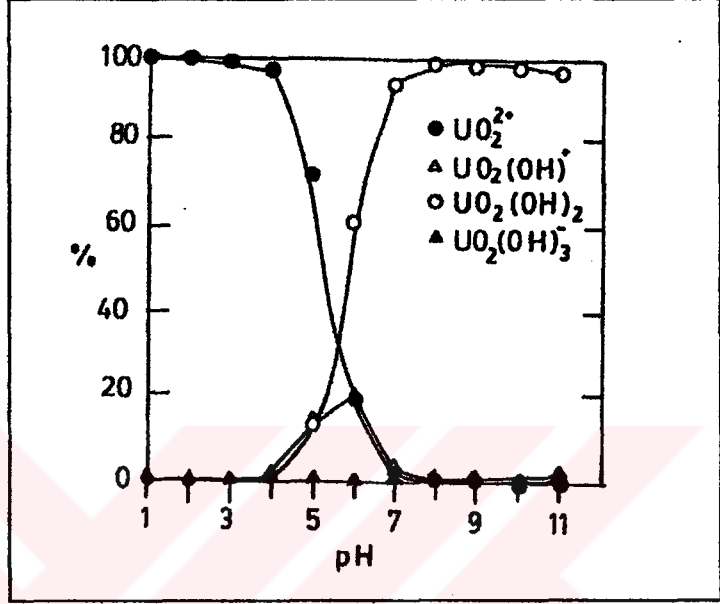


Uranil iyonu birçok anyonla kompleks oluşturur.

UO_2^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışları kompleks bir olaydır. UO_2^{2+} iyonları, farklı kompozisyonlardaki iyonlar olarak bulunabilirler ya da farklı aktivite dereceleri gösterebilirler. Hidrolize UO_2^{2+} iyon türlerinin yüzdeleri şu dengelerden hesaplanabilir ve karşılık gelen hidroliz sabitleri şöyledir:



UO_2^{2+} , $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_2$ ve $UO_2(OH)_3$ türlerinin farklı pH değerlerindeki yüzdeleri tahmin edilmiş ve şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. pH'nin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize UO₂²⁺ türlerinin dağılımı (Qadeer ve Saleem, 1997).

Şekil 2.1'den de açıkça görülüyor ki, pH 1-4 boyunca baskın tür UO₂²⁺'dir. pH 4'te UO₂(OH)⁺ iyonları sadece %2.2 oranında bulunurlar ve pH 6'da da maksimum değerleri %18.6'dır. UO₂(OH)₂ yüzdesi, pH 4'te %1.5 olarak hesaplanmıştır ve pH 8'de maksimum değeri (%99.40) vardır. pH < 10'da UO₂(OH)₃ ihmal edilebilecek kadar azdır.

pH 1-4 arasında H₃O ve UO₂²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda bir yarışma söz konusudur. Sulu çözeltinin pH'ı 1'den 4'e artarken H₃O

iyonlarının adsorpsiyonu azalır, UO_2^{2+} iyonlarının artar. pH 4'ün üzerinde, UO_2^{2+} iyonları, $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_2$ ve $UO_2(OH)_3$ gibi hidrokso iyonları oluştururken hidrolize olmaya başlar. Bu hidrokso iyonları, UO_2^{2+} iyonları ile karşılaştırıldığında daha zayıf adsorplanır ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu düşmeye başlar. pH 7'nin üzerinde UO_2^{2+} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar (Qadeer ve Saleem, 1997).

2.2. Aktif Karbon

Aktif karbon, gelişmiş poröz yapısı ve büyük iç spesifik yüzey alanı olan işlenmiş karbon bir maddedir. Bu özellikleri nedeniyle birçok maddeyi gaz ve sıvı fazdan adsorplama yeteneği vardır. Başlangıç maddesinin seçimi, aktivasyon yöntemi ve üretim koşullarının kontrolüyle ürünlerin adsorpsiyon özellikleri çeşitli uygulamalar için değiştirilebilir (Jankowska ve Ark., 1991; Kirk-Othmer, 1997).

2.2.1. Hammaddeler

Aktif karbonların temel özellikleri kullanılan hammaddenin türüne ve özelliklerine bağlıdır. Hemen hemen tüm karbon içeren maddeler aktif karbon üretimi için kullanılabilir (Abdel Raouf ve Daifullah, 1997; Teng ve Lin, 1998). Bunların doğada ya da sanayi atığı olarak yeter miktarda bulunması ve fiyatlarının ucuz olması

ekonomik bakımdan uygundur. Bu amaçla kullanılan maddeler; odun, odun kömürü, turba, linyit, kömür; meyve çekirdekleri ve badem, fındık, hindistan cevizi vb kabukları gibi tarımsal yan ürün ve atıklar, polimer atıklarıdır (Youssef ve Ark., 1994; Mostafa, 1997; Youssef ve Ark., 1997). Başlangıç maddesinin seçimi genellikle bulunabilirliğine, maliyetine ve saflığına bağlıdır. Fakat üretim prosesi ve ürünün kullanım amacı da önemlidir (Kirk-Othmer, 1997). Genellikle karbon miktarının ortalama olarak %40-80 arasında olması tercih edilir (Taner, 1983).

2.2.2. Üretim

Aktif karbon, karbonizasyonu izleyen aktivasyon prosesiyle elde edilir (Kovacik ve Ark., 1995; Teng ve Ark., 1997). Karbonizasyon (herhangi bir kimyasal ve hava yokluğunda yapılan, karbon içeren maddenin pirolizi) ürünü, birkaç m^2/g 'lık spesifik yüzey alanıyla, aslında adsorpsiyon bakımından inaktif durumdadır. Aktivasyon, bu ürünü büyük yüzey alanlı yüksek poroziteli bir adsorbana dönüştürmek için gereklidir.

Teknolojik proseslerde, kimyasallar, buhar ya da gaz ile aktivasyon yapılır. Kimyasal aktivasyonda, aktifleyici maddeler, çinko klorür ve fosforik asit gibi dehidratlama reaktifleridir. Başlangıç maddelerinin içindeki buharlaşıcı maddeler, aktivasyona ilgi açısından önemli bir parametredir. Bu oran grafitteki gibi küçükse, aktivasyon

zordur ya da tamamen imkansızdır. Buharlaşıcı madde içeriği yüksek olduğunda ise aktivasyon verimi artar.

Bir aktif karbon seğiminde şu parametreler göz önünde tutulmalıdır:

- Granüllerin boyutu ve bileşimi
- Porların spesifik yüzey alanı
- Por hacmi
- Por hacmi ve dağılımı
- Karbon yüzeyinin karakteri ve kimyasal yapısı

Yapım prosesinde, aktif karbonların özellikleri, hammaddenin kontrolüyle, aktivasyon prosedürüyle, süre ve aktivasyon koşullarıyla değiştirilebilir. Bununla birlikte aktif karbonun son özellikleri, birçok faktöre bağlıdır. Porların toplam sayısı ve hacim dağılımları, hammaddenin yapısına ve aktivasyon prosesinin fizikokimyasal parametrelerine dayanır (Jankowska ve Ark., 1991).

2.2.3. Karbonizasyon

Aktif karbon üretiminde en önemli adımlardan biridir. Cnk karbonizasyon işlemi boyunca başlangıçtaki poröz yapı biçimlenir (Teng ve Ark., 1996). Aktivasyon sadece bu yapıyı geliştirir. Karbonizasyon prosesi 500-800°C'de ilerler. Granüller bu aşamada mekanik dayanıklılık kazanır ve buharlaşıcı maddelerin çıkışıyla da

madde karbonca zenginleşir ve başlangıçtaki poröz yapı gelişir. Karbonizasyon prosesinin amacı istenen porozitedeki taneciklerin üretilmesi ve karbonlu maddenin yapısının düzenlenmesidir (Jankowska ve Ark., 1991). Karbonizasyon sırasında hidrojen ve oksijen gibi elementler poröz bir karbon üretebilmek için başlangıç maddesinden uzaklaştırılır (Kirk-Othmer, 1997).

2.2.4. Aktivasyon

Karbonizasyondan sonra ürün, az gelişmiş poröz bir yapıya sahiptir. Bu yüzden ilave bir aktivasyon olmazsa pratikte adsorban olarak kullanılamaz. Bu nedenle üretimde karbonizasyon ile beraber bir aktifleştirme işleminin uygulanmasına gerek vardır. Çünkü karbonizasyon sırasında oluşan katran, kömürün ince gözenegini tıkar. Bu yüzden gözenek ve boşluklarda bulunan katranın uzaklaştırılması gerekir (Taner, 1983). Aktivasyon prosesi aktif karbonun kalitesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar (Teng ve Hsieh, 1998). Aktivasyon sırasında, kömürleşmiş madde oksitleyici atmosfere maruz bırakılır, böylece karbonun yanması ve uçucu piroliz ürünlerinin ayrılmasıyla ürünün yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça artar. Aktivasyon sırasında karbonlu maddenin kütlesi azalırken porozite artar (Kirk-Othmer, 1997).

2.2.5. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon

İki temel aktivasyon yöntemi vardır: Kimyasallar ve gazlar kullanılarak yapılan aktivasyon.

Kimyasal Aktivasyon; karbonize olmamış başlangıç maddesinin fosforik asit ya da çinkoklorür gibi maddelerle dehidratlanması. Genellikle 400-1000°C arası sıcaklıklar uygulanır. Kimyasalların ayrılmasından sonra hammaddenin poröz ve aktif karbon yapısı geriye kalır.

Fiziksel Aktivasyon; bağlı oksijen içeren gazların, örneğin buhar ya da karbondioksitin kullanılmasını gerektirir. 800-1000°C'lik sıcaklıklarda, bazı karbonlu başlangıç maddeleri gözenekler oluşturarak dekompoze olur (Ullman's, 1986; Teng ve Ark., 1998).

2.2.6. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon hammaddenin karbonizasyonu ve ardından aktivasyonu içerir (Kirk-Othmer, 1997; Teng ve Yeh, 1998). Gazlarla aktivasyonda genellikle hava oksijeni, buhar ya da karbondioksit kullanılır. Ticari uygulamalarda buhar ve karbondioksit tercih edilir. Bu gazlarla yüksek bir reaksiyon hızına ulaşabilmek için reaksiyon 800-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılmalıdır (Ullman's, 1986).

2.2.7. Kimyasal aktivasyon

Önemli başka bir aktivasyon prosesi de, karbonize olmamış hammaddeler kullanılan kimyasal aktivasyondur. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon hazırlanması iki ardışık adım içerir: impregnasyon ve karbonizasyon (Teng ve Yeh, 1998). Hammaddenin aktif karbona dönüşüm prosesi, dehidrasyon reaktiflerinin etkisiyle, yüksek sıcaklıklarda ilerler. Sonra, hidrojen ve oksijen, karbonizasyon ve aktivasyon sırasında (genellikle 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda) karbon maddesinden hemen hemen tamamen uzaklaştırılır.

Endüstride, fosforik asit, çinkoklorür ve potasyum sülfür aktivasyon reaktifi olarak kullanılır. Bunun yanında potasyum tiyosiyanat ve sülfürik asit gibi dehidratlama aktivitesine sahip diğer reaktifler de kullanılabilir. Henüz ticari bir uygulaması olmayan diğer maddeler de şunlardır (Ullman's, 1986; Teng ve Ark., 1998):

Metalik sodyum ya da potasyum	Arsenik pentoksit
Potasyum karbonat	Borat
Kalsiyum oksit	Ortoborik asit
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Amonyak	Borik asit
Amonyum klorür	Kalsiyum klorür
Aluminyum klorür	Potasyum hidroksit
Demir ve nikel tuzları	Sodyum hidroksit
Hidrojen bromür	Kükürt dioksit
Nitrik asit	Azot oksitler (bazen sülfür dioksit ile beraber)

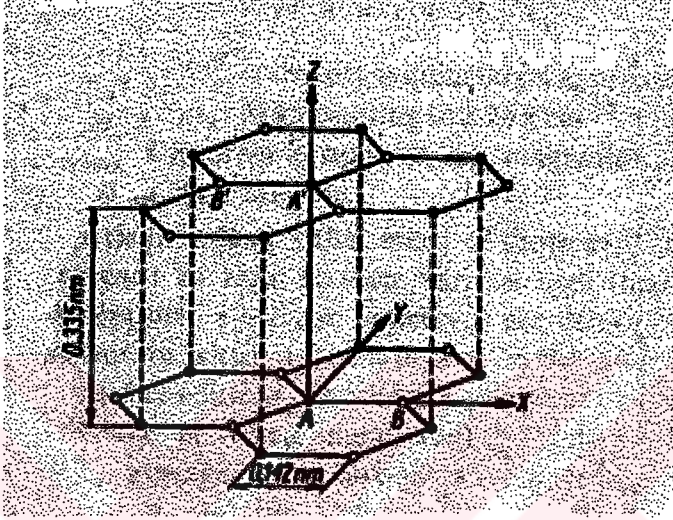
Kimyasal aktivasyonun avantajları: (Jankowska ve Ark., 1991; Teng ve Yeh, 1998)

- Nispeten kısa aktivasyon süresi
- Yüksek aktif karbon verimi
- Ürünün iyi adsorpsiyon özellikleri
- Prosesin daha düşük sıcaklıkta tamamlanması
- Toplam verimin daha büyük olması

Bununla birlikte, aktivatör tipine bağlı olarak kimyasal aktivasyonun sonuçları değişebilir. Kimyasal aktivasyon reaktifleri, katran ve diğer yan ürünlerin oluşumunu azaltır ve karbon verimini artırır (Kirk-Othmer, 1997).

2.2.8. Aktif karbonun yüzeyinin yapısı ve kimyasal niteliği (Jankowska ve Ark., 1991)

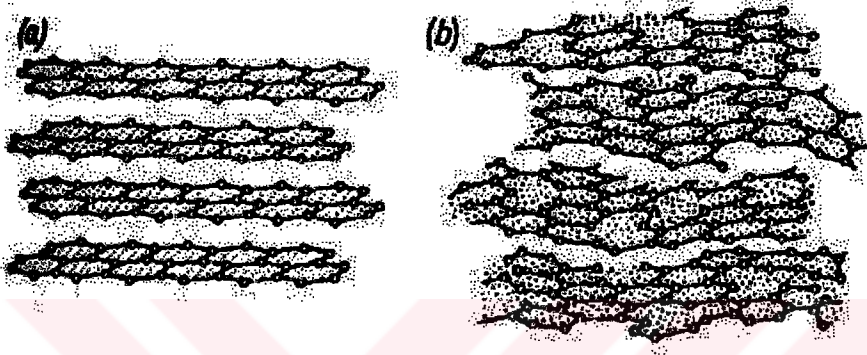
Aktif karbonun yüzeyinin poröz yapısı ve kimyasal niteliği kristal yapısıyla ilişkilidir. Grafit benzeri mikrokristal yapı, karbon siyahındaki gibi, aktif karbonun temel yapısal birimidir. Temel bir mikrokristalde karbon atomlarının dizilişi, saf grafit yapısına benzerlik gösterir ki bu kristaller, 0.335 nm uzaklıkta, düzenli, hekzagonal halkaların paralel tabakalarını içerir. Tabakalardaki karbon-karbon bağının uzunluğu 0.142 nm'dir. Her karbon atomu 3 kovalent bağla bağlanır ve dördüncü delokalize π -elektronu, aromatik halkaların konjuge çift bağları arasında serbestçe dolaşabilir (Şekil. 2.2).



Şekil 2.2.. Bir grafit kristalindeki karbon atomlarının dizilişi (Jankowska ve Ark, 1991).

Aktif karbonun kristal yapısı, başlangıç maddesinin karbonizasyonu sırasında oluşmaya başlar. Böylece çok sayıda grafit benzeri mikrokristallerin biçimlendiği aromatik halka grupları oluşur. Bunların yapısı bir grafit kristaline benzemesine karşın, yapıdan bazı sapmalar olur. Bu nedenle, aktif karbon kristalinde iç tabakalar arası uzaklıklar eşit değildir ve 0.34-0.35 nm arasındadır. Yine her bir tabakanın yönelimi de genelde sapma gösterir. Grafitin karakteristik düzenlenişinden bu sapmalara, turbostratik yapı denir (Şekil 2.3).

Kullanılan hammadde, yapısı ve safsızlık miktarı kadar, yöntem ve aktif karbon üretim işlemleri de buna neden olabilir.



Şekil 2.3 (a) Grafit ve (b) Turbostratik kafes yapısının karşılaştırması (Jankowska ve Ark., 1991).

Aktif karbon için 3 temel tip gözenek önerilmiştir:

1. Makroporlar
2. Mesoporlar
3. Mikroporlar

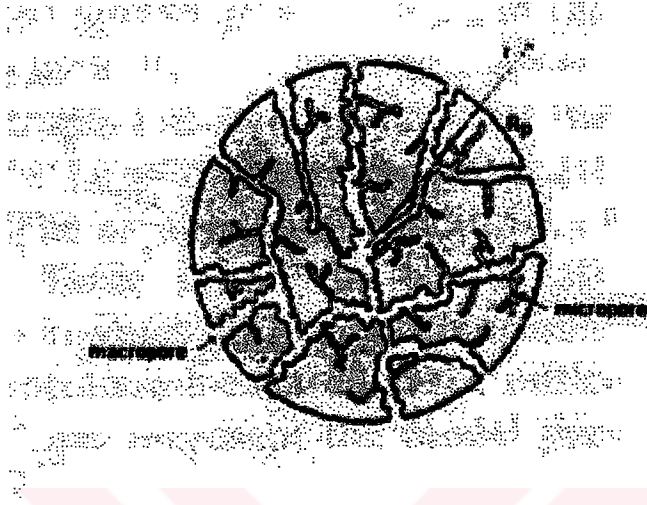
Makroporlar: Etkin yarıçapları $\geq 100-200$ nm'dir. Hacimlerinin tamamı adsorplanan madde ile dolmaz. Makroporların hacimleri genellikle $0.2-0.8$ cm³/g arasındadır. 0.5 m²/g'ı geçmeyen spesifik yüzey alanı değerleri, diğer gözenek tiplerinin yüzeyiyle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeyde küçüktür. Sonuçta

makroporların adsorpsiyon prosesinde büyük bir önemi yoktur. Sadece, karbon parçacıklarının iç bölümlerini, adsorplanan madde partikülleri için ulaşılabilir hale getirmek için taşınım kanalları olarak rol oynarlar.

Mesoporlar: Geçiş porları olarak da bilinirler. Etkin yarıçapları 1.5-1.6 nm'den 100-200 nm'ye değişir. Aktif karbonlarda ortalama mesopor hacmi 0.1-0.5 cm³/g ve özgül yüzey alanları 20-100 m²/g'dır. Adsorpsiyona olan katkılarının yanında mesoporlar, adsorplanan madde için temel taşınım kanalları olarak rol oynarlar.

Mikroporlar: Adsorplanan moleküllerinkiyle karşılaştırılabilen büyüklükleri vardır. Etkin yarıçapları genellikle 1.5-1.6 nm'den küçüktür ve aktif karbonlarda ortalama hacimleri 0.2-0.6 cm³/g arasındadır. Mikroporlarda adsorpsiyon, hacim doldurma mekanizması üzerinden yürür.

Adsorpsiyon kinetiğiyle ilgili faktörlerden biri de bu 3 tip pordur. Bu konuyla ilgili çok farklı hipotezler bulunmaktadır. Örneğin; birine göre (ağaç yapısı üzerinden geliştirilmiş olana göre) mikroporlar mesoporlardan dallanırlar (Şekil 2.4). Diğerine göre ise, 3 tip porun da karbon taneciklerinin yüzeyi ile direkt bağlantısı vardır. Bununla birlikte bu problemler tartışılmaktadır.



Şekil 2.4. Dallanmış gözenek teorisiyle tanımlanan aktif karbon parçacığının şematik gösterimi (Leitão ve Rodrigues, 1995).

Yüzey alanı, gözeneklerin boyutları ve dağılımları başlangıç maddesine, karbonizasyon ve aktivasyon koşullarına bağlıdır (Kirk-Othmer, 1997). Gözenek yapısı, aktif karbon gibi poröz katılar için önemli bir özelliktir. Genelde, büyük miktarda adsorpsiyon yapabilen, büyük yüzey alanlı ve poroziteli aktif karbonlar tercih edilir. Gerçekte porozite tipi, uygulanan hammaddeye bağlıdır. Bunun yanında aktivasyon yöntemi de, son gözenek boyutu dağılımını etkileyebilen diğer bir parametredir (Teng ve Ark., 1995;Teng ve Lin, 1998).

2.2.9. Kimyasal özellikler

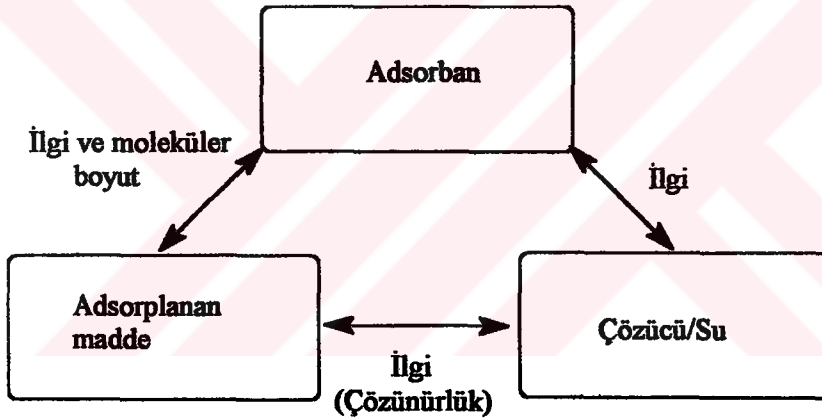
Aktif karbon sadece karbon içermez. Üretim şekline bağlı olarak, aktif karbonların bileşiminde % 80-95 C, % 1-8 O₂, % 0.6-3.0 H₂, % 0.0-0.6 N₂, % 0.0-0.3 S bulunmaktadır. Ayrıca küçük miktarda çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı oksijen ve hidrojen de içerir. Oksijen ile hidrojen daima OH-, COOH- ya da CO- grupları şeklinde olup asidik ya da bazik yüzey oksitlerini oluştururlar. Bu yüzey oksitleri, hammaddeden gelebilir ya da aktivasyon prosesi sırasında veya sonrasında oluşabilir. Genelde asidik karakterlidirler ve aktif karbonun asidik ya da bazik karakterini belirlerler. Fonksiyonel gruplar, aktif karbon yüzeyini kimyasal olarak aktif hale getirir ve adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Aktif karbon üretiminde kullanılan bütün hammaddeler, mineral bileşenler içerir ve bunlar aktivasyon prosesi sırasında konsantre hale gelirler. Aktif karbon, %20'si kadar kül ya da yanma sırasındaki kalıntı olarak tanımlanabilecek mineral madde içerebilir. Aktif karbonların kül miktarı; hammadde, aktifleştirme yöntemi ve üretimini takiben göreceği yıkama işlemine de bağlı olup % 0.2-30 arasında olabilir (Taner, 1983; Ullman's, 1986; Jankowska ve Ark., 1991).

2.2.10. Aktif karbon üzerine adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimini ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı,

gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorban denir.

Genelde adsorpsiyon, çözeltildeki moleküllerin adsorbanın dış ya da iç (gözenek) yüzeylerinde birikmesini içerir. Bu yüzey olayı, üç bileşen (adsorplanan madde, adsorban, çözücü) arasındaki karmaşık etkileşimler nedeniyledir. Şekil 2.5’de, bu üç bileşen ve bunların etkileşimleri için şematik bir adsorpsiyon modeli gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon sisteminin 3 bileşeni için ilişkinin şematik diagramı (Furuya ve Ark, 1997).

Normal olarak, adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgi adsorpsiyonun kontrolündeki temel etkileşim kuvvetidir. Bununla birlikte, adsorplanan madde ve çözücü arasındaki ilgi (yani çözünürlük) de adsorpsiyonda büyük bir rol oynar. Adsorpsiyon

kapasitesinin bu 3 adsorpsiyon bileşeni arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlı olabileceği düşünülebilir (Furuya ve Ark, 1997).

Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri iç yüzey alanına bağlıdır. Bu da ticari ürünlerde 500-1500 m²/g dolayındadır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla Brunauer-Emmett-Teller yöntemine dayanılarak azot adsorpsiyonu ile belirlenir ve BET yüzeyi olarak (m²/g) ifade edilir (Şengül ve Küçükgül, 1997; Teng ve Ark.,1995).

Aktif karbonda 3 tip gözenek vardır: Mikropor, mesopor ve makropor. Bunların adsorpsiyon prosesinde farklı rolleri vardır. Tipik aktif karbonlar için, çoğu adsorplanan madde mikroporlarda adsorplanır. Porların sınıflandırılması lineer boyutlarına göre yapılır. IUPAC'a göre adsorbandaki porların sınıflandırılması şöyledir:

- yarıçap < 2 nm ise mikropor
- yarıçap 2-50 nm arası ise mesopor
- yarıçap > 50 nm ise makropor

Adsorbandaki mikroporların varlığı, adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Mikroporlardaki adsorpsiyon, mesoporların yüzeyindekinden daha büyüktür. Makroporların yüzeyindeki adsorpsiyon, mikro- ve mesoporlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir (Jankowska ve Ark., 1991).

İç yüzey alanının büyüklüğü mikroporlar nedeniyledir. Geçiş porları ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını oluşturur (%95). Makroporlar, adsorpsiyon için relatif olarak önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gereklidirler (Ullman's, 1986; Şengül ve Küçükgül, 1997).

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin saptanmasında önemli faktörler; gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve yüzeydeki fonksiyonel grupların tipidir. Gözenek hacmi ve gözenek boyutunu, başlangıç maddesi ve ısıtma prosesi etkiler (Ullman's, 1986).

Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı; iç yüzey alanı, gözenek boyutu ve biçiminin dağılımına bağlıdır. Ayrıca aktif karbonun yüzey kimyasından da etkilenir (Teng ve Ark., 1998). Karbonun makroporozitesi, parçacıktaki adsorpsiyon bölgelerine adsorplanan madde moleküllerinin transferi için önemlidir (Kirk-Othmer, 1997; El-Nabarawy ve Ark., 1997a).

Tane halindeki aktive edilmiş karbon tarafından atık sudaki çözülmüş maddelerin adsorpsiyonunda birbirini takip eden başlıca üç basamak vardır:

Birinci basamak: Çözeltilin karbonun dış yüzeyine bir yüzey filmi içinden taşınması,

İkinci basamak: Aktive edilmiş karbonun gözenekleri içine çözeltinin difüzyonu,

Üçüncü basamak: Aktive edilmiş karbonun kapillerlerine ve gözeneklerin iç yüzeyleri üzerine çözeltinin adsorpsiyonu.

Aktif karbonla yapılan adsorpsiyonu etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar:

1. Karbonun yapısı,
2. Adsorbe olan materyalin yapısı,
3. Çözeltinin yapısı (Örn: pH, sıcaklık),
4. Etkileşim sistemi ve işlemin biçimidir (Neretnieks, 1976; Jankowska ve Ark., 1991).

2.2.11. Ticari aktif karbon çeşitleri

Aktif karbonun çok değişik özellikleri nedeniyle bir adlandırma ya da standardizasyonu yoktur. Ürün genellikle toz, granül ya da görünüşüne göre (silindirik ya da küresel pelletler) tanımlanır (Yalçın ve Arol, 1994). Son kullanımına göre gruplandırılması doğru olmaz, çünkü kullanım alanları çok çeşitlidir. Ayrıca hammaddeye ve üretim yöntemine göre de gruplandırma yapılamaz. Pratikte bu ürünler şöyle tanımlanır: Renk giderici toz karbon, su arıtması için granüler karbon vb. (Ullman's, 1986; Kirk-Othmer, 1997).

2.2.12. Aktif karbonun kullanım alanları (Ullman's, 1986; Hourieh ve Ark., 1992; Avom ve Ark., 1997; Humayun ve Ark., 1998; Johns ve Ark., 1998)

Karbonlar ve kömürden elde edilen aktivasyon ürünleri günümüz teknolojisinde birçok uygulama alanı bulmuşlardır. Bu uygulama alanları şöyle özetlenebilir:

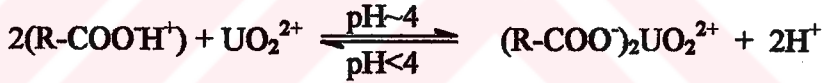
- Sulu ve organik çözeltilerden istenmeyen maddelerin ayrılması,
- Geri kazanma prosesleri,
- Suların içilebilir hale gelmesi için bu sulardan tat, renk, koku verici maddelerin ve istenmeyen organik safsızlıkların uzaklaştırılması,
- Evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması,
- Hidrometalürjide, özellikle siyanür çözeltilerinden altın ve gümüşün geri alınması,
- Gaz maskeleri,
- Klima sistemleri,
- Gazların ayrılması ve saflaştırılması,
- Kimyasal, ilaç ve gıda endüstrisinde organik ve inorganik maddelerin saflaştırılması.

2.2.13. Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonu

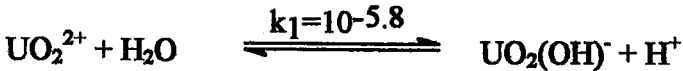
Nötral ve nötrale yakın çözeltilerde, uranyum hidrolize formda bulunur ve iyonik türleri şunlardır:

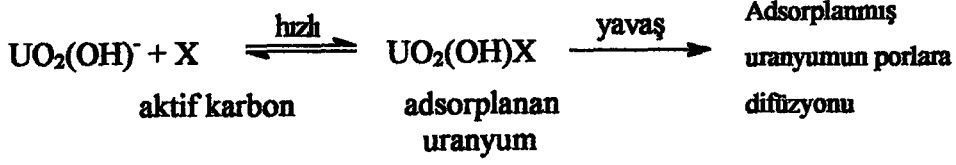


Uranil iyonlarının katyon formları pH 2-4 aralığında oluşur ve aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplarda değişenler bu türlerdir. Benzer olarak, pK değeri 4-5 olan karboksilik gruplar, nötrale yakın sulu çözeltilerden, uranyumun iyon değişimi için büyük oranda sorumludur. Uranyum sorpsiyon mekanizmasında, zayıf asidik fonksiyonel gruplarla katyon değişimi hakimdir ve divalent uranil iyonları için denge reaksiyonları şöyledir:



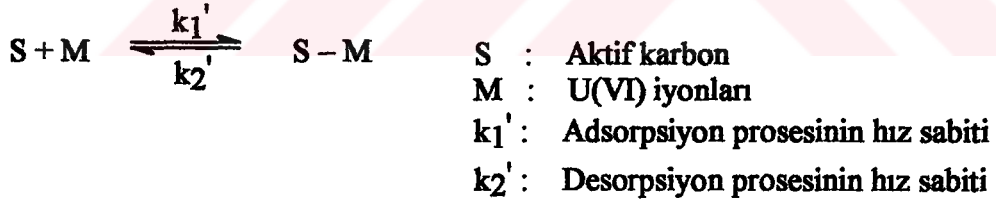
Adsorpsiyon belki de $\text{UO}_2(\text{OH})^-$ ve H^+ vererek uranilin hidroliziyle ilerler. Bu hidrolize ürünler, asidik fonksiyonel grupları olan aktif karbon üzerinde adsorplanır ve sonra aktif karbonun mikroporlarına difüze olur. Bu yavaş procestir ve uranyum adsorpsiyon kinetiğini kontrol eder.





İç yüzey bölgelerindeki U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı olduğu düşünülmektedir ve bu yüzden bir hız saptama adımı değildir. Bu nedenle de film ve partikül içi difüzyon, adsorpsiyon hızını kontrol edebilir. Bununla birlikte, U(VI) iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla dağılım sabiti (K_D) düşmektedir.

Adsorpsiyon iki faz arasındaki bir denge ile tersinir bir proses olarak açıklanabilir (Qadeer ve Hanif, 1994).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Denemelerde kullanılan mangal kömürü Popsi marka mangal kömürüdür. Kullanılan tüm kimyasal reaktifler Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Spektrofotometrik uranyum tayini

Spektrofotometre (Tural, 1981; TMMOB, 1987; Willard ve Ark., 1988)

Bir ışın, geçirgen bir katı, sıvı ya da gaz katmanından geçirilirse kimi frekanslarda şiddeti azalır. Bu durumda, madde bu frekansta soğurma (absorpsiyon) yapmıştır. Bu olay temel haldeki molekül ya da atomların daha yüksek enerjili konuma geçmesi ile oluşur. Bu yüksek enerjili konuma "uyarılmış hal" denir.

Moleküsel orbitaller σ , σ^* , Π , Π^* ve n olarak tanımlanır. UV-Görünür bölgedeki ışık soğurumu olayları molekül içindeki elektronik geçişlerden dolayıdır. Buna göre elektronik uyarılma bu orbitaller arasındaki geçişlerle oluşur. UV-görünür bölgede oluşan elektronik geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ve $n \rightarrow \Pi^*$ geçişleridir. $\sigma \rightarrow \Pi^*$ ya da

$\Pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri yasak geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri en büyük enerji isteyen geçişlerdir. 200 nm'nin altındaki ultraviyole ışınlar vakum ultraviyole ışınlar denir. Çünkü bu ışınlar hava moleküllerince tamamen soğurulurlar. Ancak vakumda elde edilirler. $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ve $n \rightarrow \Pi^*$ geçişleri daha az enerji isteyen geçişlerdir ve görünür bölgede gözlenirler.

Elektromanyetik spektrumun UV-görünür bölgesinde enerji paketleri şeklinde ilerleyen ışığın soğurulması sonucunda temel düzeydeki elektron uyarılmış düzeye geçer. Uyarılmış elektronik düzeyde elektronun kalma süresi 10^{-9} - 10^{-12} saniye olup çözüldüğü molekülün titreşim, dönme ve öteleme hareketleri sonucu enerji kaybeden elektron temel düzeye döner. Soğurduğu enerjiyi bir ışın olarak yayar (emisyon), enerjisini diğer atomlara çarparak kinetik ısı enerjisi olarak aktarır, kimyasal bir değişimde kullanır ya da bir elektronun kopmasına harcanır. Böylece sürekli olarak tanecikler temel hale döner ve tekrar ışıktan enerji soğurur. Bunun sonucu sürekli soğurma spektrumları elde edilir.

Spektrum, elektromagnetik ışının madde ile etkileşmesi sonucu, şiddetlerindeki azalmanın (soğurma, saçılma, yansıma ile olabilir) ya da maddenin saçtığı yeni ışınların (emisyon) şiddetlerinin, elektromagnetik ışının dalga boyuna, sayısına ya da frekansına karşı çizilen değişim eğrileridir.

Soğurma olayı Lambert-Beer yasasına bağlıdır. Bu yasaya göre monokromatik I_0 şiddetindeki bir ışın soğurucu bir sistemden çıkarken daha düşük bir I şiddetinde çıkar. Bu şiddet, giriş şiddeti ile doğru, soğurucu sistemin molar soğurma katsayısı (a), ışığın geçtiği ortamın kalınlığı (b) ve soğurucu sistemin derişimi (c) ile üstel orantılıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = a.b.c = A$$

$$I = I_0 \cdot e^{-abc}$$

A'ya absorbans denir.

Bir ışının çözelti tarafından ne kadar soğurulduğu değişik yollarla saptanır. Genel olarak ölçüm, beş temel bileşenle yapılır. (1) kararlı ışın kaynağı, (2) dalga boyu seçicisi, (3) örnek kabı, (4) örneği geçen ışını bir sinyale dönüştüren düzenek (ışın dedektörü), (5) sinyali bir gösterge ile belirleyen düzenek.

(1) *Işın kaynağı*: Görünür bölgedeki ışınları sağlamak için tungsten flamanlı lambalar amaç için yeterlidir. Bu lambalar 320-2500 nm aralığında sürekli spektrum verirler. Ultraviyole (mor ötesi) ışınları elde etmek için çoğunlukla hidrojen ya da döteryum lambaları kullanılır. Bu lambalar 180-375 nm aralığında sürekli spektrum verirler.

(2) *Dalga boyu seçicisi*: Genel olarak gelen ışın demeti, geniş bir dalga boyu aralığındaki ışınları içermektedir. Nicel spektrofotometrik ölçümlerde çok dar bir bant genişliği tercih edilmektedir. Dalga boyu aralığı ne kadar dar olursa analiz de o oranda sağlıklı olur. İstenilen dalga boylu ışınları elde etmek için iki yol vardır. a) Soğurma ya da girişim filtreleri ile b) monokromatörlerle.

- a) Filtreler belli bir bölgedeki ışınları geçirirken, diğer bölgelerdeki ışınları geçirmeyen maddelerdir. Örneğin, renkli camlar soğurma filtreleri olarak kullanılabilir. Girişim filtreleri, yarı saydam iki metalik levha arasına ışık geçirici dielektrik maddelerin yerleştirilmesiyle elde edilirler.
- b) Monokromatörler, ışınları dalga boylarına göre dağıtan sistemlerdir. Bunlar ya prizmalar ya da optik ağılardır. Prizmalarda ayırma, ışınların prizmadaki kırınma indislerine bağlıdır.

(3) *Örnek kabı*: Kullanılan kaplara cell ya da küvet denir. Küvetlerin ışının çalışılan bölgesinde soğurma yapmayan türden saydam maddelerden yapılması gerekir. 350 nm'nin altındaki çalışmalar için kuartzdan yapılmış küvetler gerekir. Silikat camları da 350 nm'den 2 μ 'a kadar kullanılabilir.

(4) *Işın dedektörü*: Işınların şiddetini saptamada a) fotovoltik piller, b) fototüpler, c) fotoiletken piller kullanılmaktadır. Fotovoltik

pilller, çoğu kez görünür bölgedeki ışığın şiddetini ölçmede kullanılır. Fotoiletken piller 750-3500 nm aralığında kullanılır.

Spektrofotometreler, dalga boyunu otomatik değiştiren ve değişen dalgaboyuna karşı soğurumu kaydeden cihazlardır. Işın kaynağı olarak hidrojen (döteryum) ve tungsten lamba kullanılır. Tek ışın demeti ile çalışan yanında çift ışınla çalışanlar da vardır. Spektrofotometreler nitel ve nicel analiz için çok kullanışlıdır. Sağlıklı bir spektrum almak için bazı etkilerin önceden göz önüne alınması gerekir.

Nitel analiz: Nitel analiz, elde edilen spektrumların maksimum soğurma dalga boylarından ve molar soğurmalarından gidilerek yapılır. Elde edilen spektrumlar, standartların spektrumları ile karşılaştırılır. Elde edilen bilgiler diğer spektroskopik bilgilerle pekiştirilirse daha sağlıklı bir tanı yapılabilir.

Nicel Analiz: Nicel analizde önce soğurmanın maksimum olduğu dalga boyu seçilir. Bilinmeyen örneğin nicel saptanması için standart çözeltilerle çizilen ve derişim-soğurma (absorbans) ilişkisini belirleyen eğrilere gereksinim vardır. Bu eğrilere kalibrasyon eğrisi denir. Kalibrasyon eğrilerinden, bilinmeyen saptanan soğurumuna karşılık gelen derişimi bulunur.

Spektrofotometrenin uygulama alanı geniştir. Spektrofotometrik analizler görünür ve ultraviyole bölgede soğurma yapan ya da

soğurma yapabilecek bileşiklere dönüştürülebilecek tüm inorganik ve organik maddelere uygulanabilir. Duyarlılığı fazladır. 10^{-4} - 10^{-5} M'lık çözeltiler analizlenebilir. Seçimliliği ve tekrarlanabilirliği iyidir. Ardışık ölçümlerde en çok % 1-3 düzeyinde yanılğı yapılır. Yöntem kolay ve hızlıdır.

3.2.1.1. Salisilik asit metodu ile spektrofotometrik uranyum tayini (Kabay, 1994)

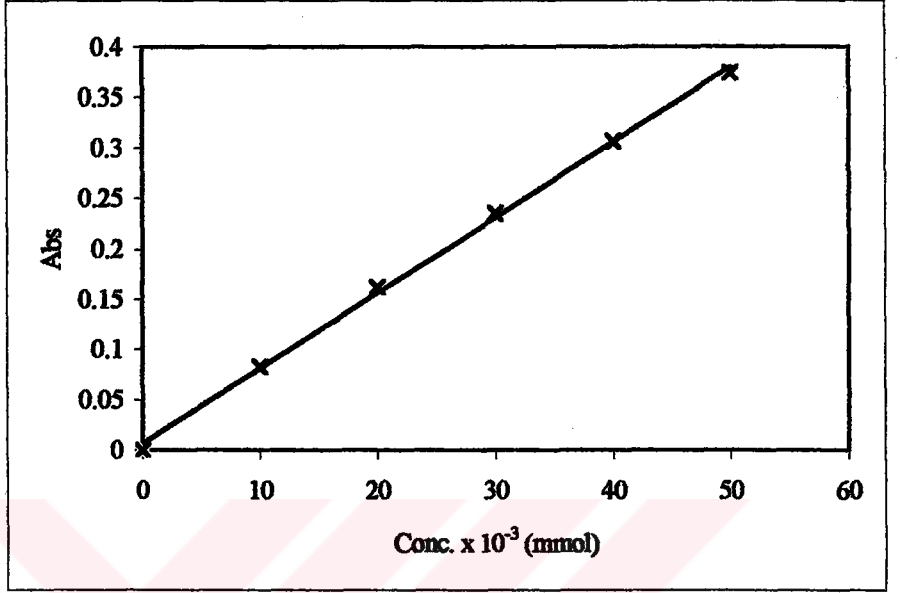
Sodyum salisilat ile spektrofotometrik uranyum tayini, adsorban veya iyon değiştiricilerde kapasite tayininde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile uranil iyonu konsantrasyonu mmol cinsinden tayin edilebilmektedir. Uranyum bu metot ile çok yüksek konsantrasyon aralığında 2000 ppm'e kadar tayin edilebilir. Metot interfere edici iyonların ayrılmasından sonra kullanılmalıdır.

Reaktifler:

- $UO_2(NO_3)_2$ çözeltisi (0.01 M)
- %10'luk sodyum salisilat çözeltisi

İşlem:

50 mL'lik bir balon jøjeye 2 mL örnek çözeltisinden konulur. Üzerine 1 mL %10'luk sodyum salisilat çözeltisinden ilave edilir. Saf su ile 50 mL'ye tamamlanır. 468 nm'de kör çözeltiye karşı adsorbansı ölçülür.



Şekil 3.1. Satisilik asit yönteminin kalibrasyon grafiği.

3.2.1.2. DBM/Piridin Yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini (Francais, 1958, Florence, 1970)

Uranyum, TOPO ekstraksiyonu ile diğer safsızlıklardan arındırılarak organik faza alınır. Bu faz DBM ile kompleks verir ve 405 nm'deki absorbans spektrofotometrede okunarak konsantrasyon saptanır.

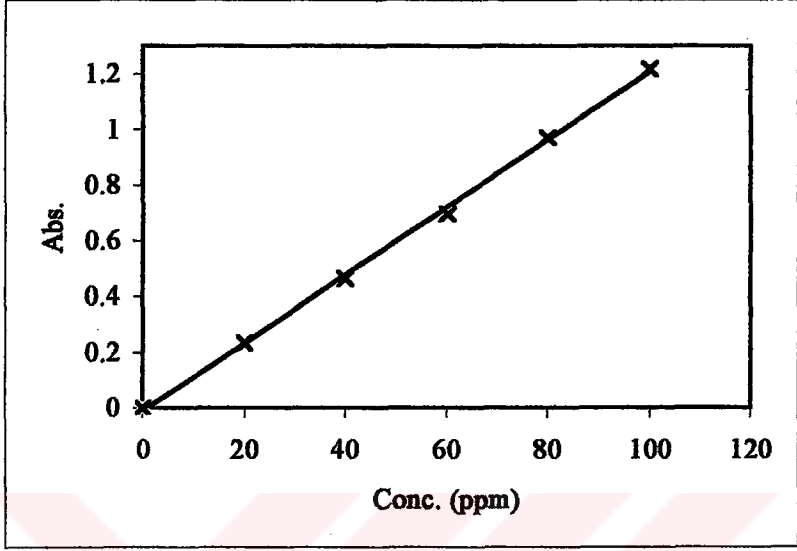
Kullanılan Reaktifler:

- 5 g TOPO kerozen ile litreye tamamlanır.

- DBM (Dibenzoil Metan)
- Piridin
- İzopropil Alkol
- DBM Çözeltisi: 3.5 g DBM+50 mL piridin+950 mL izopropil alkol
- %10'luk HNO₃ (v/v)

İşlem:

Bu yöntem ile %0.005'in üzerinde uranyum içeren katılar ile 0.02 g/L'den fazla uranyum içeren çözeltiler analiz edilirler. Analiz edilecek numune çözeltilerinden 10 mL alınır 25 mL'ye %10'luk HNO₃ ile seyreltilir. Üzerine 15 mL TOPO çözeltisi ilave edilir. 5 dakika çalkalanır. Organik faz süzülerek alınır. Süzülen organik fazdan 5 mL alınır, üzerine 15 mL DBM çözeltisi ilave edilir. Çalkalanır, bekletilir ve 405 nm'de absorpsiyon okunur.



Şekil 3.2. DBM/Piridin yönteminin kalibrasyon grafiği.

3.2.2. Infrared (Kızıl Ötesi) Soğurma Spektroskopisi (Tural, 1981; TMMOB, 1987; Willard ve Ark., 1988)

Elektromanyetik enerjinin $13\ 000$ ile $33\ \text{cm}^{-1}$ dalga bölgesine kızıl ötesi bölge denir. Bu bölge içindeki soğurma spektroskopisine de Kızıl Ötesi Soğurma Spektroskopisi (IR) adı verilir. Bu bölgenin en çok 4000 ile $200\ \text{cm}^{-1}$ aralığı kullanılır.

Kızıl Ötesi Spektroskopi'de enerjiyi soğurucu temel davranış titreşim hareketidir. Genel olarak molekül sel titreşimleri iki ana gruba ayırırız:

- 1- Gerilme (Stretching)
- 2- Burulma (Bending, yapısal bozukluk) titreşimleri

Gerilme titreşimi, atomları bağlayan bağ boyunca molekülde oluşan titreşimlerdir. Simetrik ve asimetrik olmak üzere iki tür gerilme vardır. Burulma titreşimleri ise, moleküldeki bağlar arası açığı değiştiren titreşimlerdir.

Moleüllerdeki atom sayısına bağlı olarak titreşimlerin etkileşmesi ya da çiftlenmesi (coupling) de olasıdır.

Her titreşim kızıl ötesi enerjisi soğurmaz. Eğer titreşim süresince molekülün dipol momentini değiştiriyorsa bu titreşim soğurma yapar.

Genel olarak bu spektrofotometreler, UV ve görünür bölge spektrofotometreleriyle benzer ana parçalar içerirler. Bu ana parçalar ışık kaynağı, örnek tutucu, monokromatör, dedektör, katlandırıcı ve kaydedici.

- 1- Işık Kaynağı: IR'de kullanılan ışık kaynakları 1500-2000 K'de elektriksel olarak ısıtılan inert katılardır. Bu kaynaklarda ve bu sıcaklıklarda ışınım şiddeti $5000-6000 \text{ cm}^{-1}$ 'de en büyük değerini alır ve daha uzun dalga boylarında şiddetini yitirir.
- 2- Örnek Tutucular: Kırmızı ötesi soğurma spektroskopisinde gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Örneğin niteliğine

göre tutucular değişir. Örnek tutucuların bu bölgede soğurma yapmayacak maddeler olması gerekir. Örneğin sıvı örnekler için küvet gereklidir. IR'de cam küvetler kullanılamaz. Çünkü büyük bir soğurma yaparlar. Gaz örneklerde gazın değişmez bir basınçta ışık yolu önünde bulundurulması gerekir ve gazın geçtiği kabın pencerelerinin soğurucu olmayan maddelerden yapılmış olması gerekir. Katı örneklerde ise örneğin ışık geçirecek őeffaflıęa getirilmesi gerekir.

3- Monokromatörler: IR ışık kaynaklarından gelen ışık geniş bir dalga boyu aralığındadır ve analizin yapılabilmesi için olabildiğince dar aralıkta ışın gereklidir. Bu amaçla kullanılan sistemler monokromatör olarak adlandırılır. Kırmızı ötesi monokromatörleri değişebilen giriş ve çıkıő slitleri içeren sistemlerdir. Ayrıca yansıtıcı ve toplayıcı çok sayıda ayna içerirler.

4- Dedektörler: Kırmızı ötesi fotonların enerjisi düşük olduğunda ölçümleri de güçleşir. Dedektörden elde edilen sinyal de küçük olur. Bu nedenle güçlü bir katlandırma gerekir. Kızılötesi fotonların şiddeti ölçümünde en çok kullanılan dedektörler, ışık (thermal) dedektörlerdir. Bunlar ışınların ısıtma etkisinden yararlanarak çalışırlar.

Monokromatör kullanılmayan FTIR'da yayılan tüm dalga boylarındaki ışık bir bilgisayar tarafından analizlenmektedir. Pulsar

halinde gönderilen ışın her dalga boyunda ayrı ayrı bilgisayarca analizlenerek soğurmalar toplanmaktadır. Böylelikle zayıf soğurma değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülmektedir.

Kırmızı ötesi spektrumları nitel ve nicel analiz amaçlarıyla kullanılırlar. En çok görevli grupların belirtilmesinde, yapısal analizde ve saflık kontrolünde kullanılırlar.

Nitel Analiz: Her grubun belli bir soğurma frekansı vardır. Her ne kadar bu grupların soğurma frekansları başka grup ve bağlarla etkileşip değişiyor ise de genel olarak belli bir bölgede kalmaktadır. Bu nitelik böyle grupların belirtilmesinde kullanılabilir.

Nicel Analiz: Organik ve anorganik maddelerin hemen hemen tümü kızıl ötesi bölgede soğurma yaptığına göre çoğunun nicel analizinin kızıl ötesi spektrofotometresiyle yapılabileceği söylenebilir. Ayrıca nicel analiz için maddenin saf olması gereği de söz konusu değildir. Nicel analiz için üst üste bilinmeyen ya da girişmeyen bantları bulmak olasıdır. Böyle olmakla birlikte kızıl ötesi spektrofotometrelerle nicel analiz pek fazla yapılmaz. Çünkü kalibrasyon eğrisinin çizimi, özellikle katı örneklerde güçtür ve yüksek oranda hata içerir.

3.3. Uranyum Alım Kapasitesinin Tayini

Aktif karbonun uranyum alım kapasitesinin tayini için 0.125 g aktif karbon 0.01 M uranyum nitrat çözeltisi ile GFL-1083 model termostatlı çalkalayıcıda 24 saat 30°C'de çalkalandı. Bu işlemden sonra katı faz filtre edildi. Çözeltide kalan uranyum miktarı salisilik asit yöntemi ile spektrofotometrik olarak saptandı. Sorplanan uranyum, başlangıç ve denge konsantrasyonu farkından hesaplandı.

3.4. Uranyum Alım Denemeleri

Adsorpsiyon denemeleri batch tekniğiyle yapıldı. Alım denemeleri, termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirildi. Değişen konsantrasyon ve pH'lardaki uranyum nitrat çözeltisi farklı sürelerde ve sıcaklıklarda aktif karbon ile temas ettirildi. pH ayarlamaları Na_2CO_3 ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak yapıldı. Alım işleminden sonra aktif karbonlar filtre edildi ve çözeltide kalan uranyum miktarı spektrofotometrik olarak DBM/Piridin yöntemi ile saptandı. Adsorplanan uranyum miktarı başlangıçtaki ve dengedeki konsantrasyon farkından hesaplandı. Adsorpsiyon yüzdesi ve dağılıma sabiti bilinen eşitliklerden hesaplandı.

Belirli miktarlarda aktif karbon, 100 mL'lik erlen de 25 mL'lik uranyum çözeltisiyle farklı sürelerde çalkalandı. Çözeltiler daha sonra filtre edildi ve uranyum konsantrasyonları spektrofotometrik olarak ölçüldü.

3.5. Uranyum Alımına Diğer Elementlerin Etkisinin İncelenmesi

Alım denemelerinden elde edilen sonuçların yakıt teknolojisinin çeşitli aşamalarında elde edilen gerçek çözeltilere uygulanabilmesi için matris etkisi incelendi. Bu amaçla, $Ce(III)$, Na^+ , Al^{III} , $Fe(III)$, $Sr(II)$, $Mn(II)$ 'ın uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırıldı. Aktif karbonlar, daha önce belirlenen optimum koşullarda, yukarıda belirtilen iyonların değişik konsantrasyonlarıyla muamele edildi.

3.6. Aktif Karbonun İmpregnasyonu Yoluyla Uranyum Alım Denemeleri

Uranyum işletmelerinde düşük pH'larda ve yüksek konsantrasyonlarda uranil nitrat içeren atık çözeltiler söz konusu olmaktadır. Ayrıca uranyum işletmelerinde cevher liç işlemleri sırasında yaygın olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Uranyumun gerek liç işlemlerinde gerekse solvent ekstraksiyonunda uranil sülfat formunda olması çeşitli proses adımlarında ortaya çıkan atıkların da göz önüne alınmasını gerektirmektedir.

Bu ortamlar göz önüne alınarak aktif karbon, uranil nitrat içeren örnekler için TBP (Tributilfosfat) ile ve uranil sülfat içeren örnekler için de TOA (Trioktilamin) ile impregne edildi. Uranil nitrat ve uranil sülfatın değişen konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde, impregne aktif karbonlarla alım denemeleri yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aktif Karbonun Hazırlanması

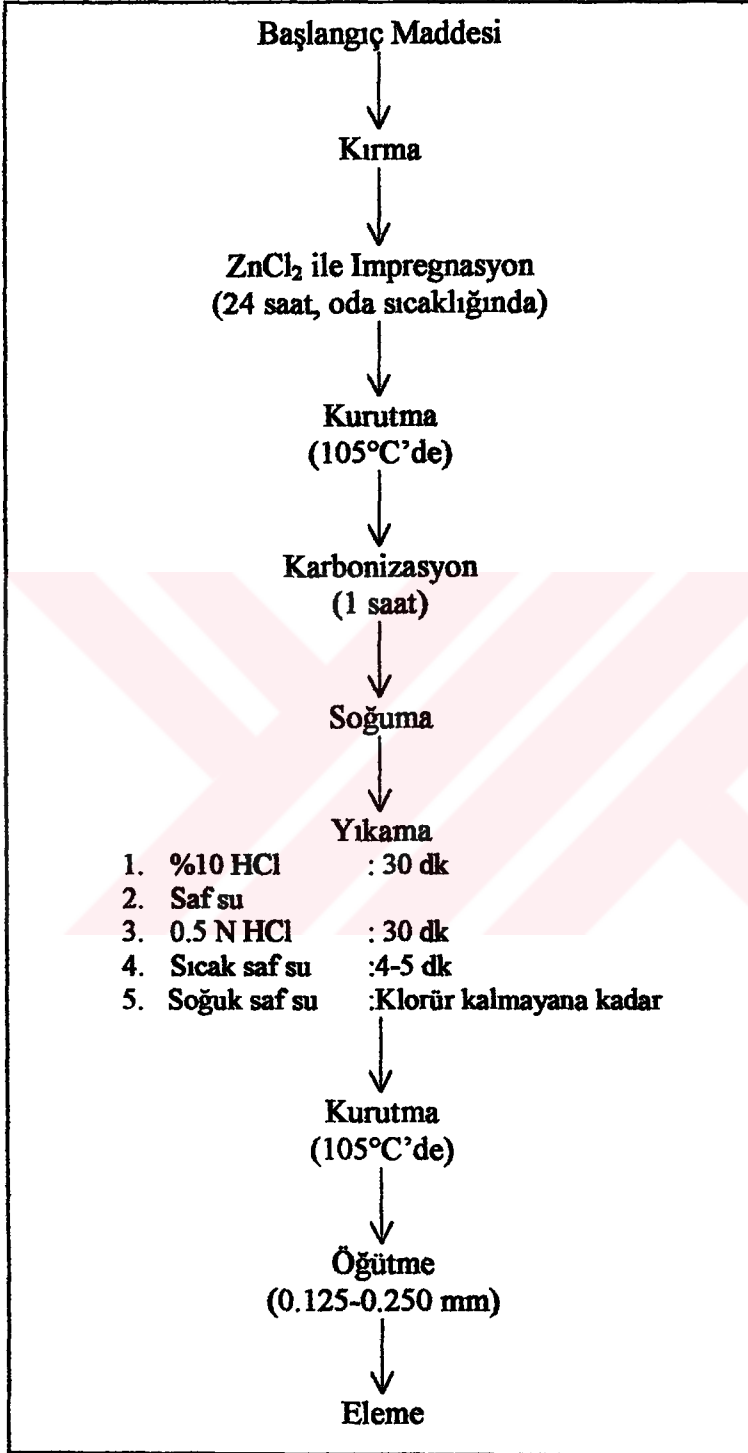
Uranyum alımında en etkin aktif karbonun hazırlanması için, hazırlamada etkin olabilecek parametreler; mangal kömürü/ $ZnCl_2$ oranı ve sıcaklık etkisi incelendi.

4.1.1. Ön denemeler ve etkin aktif karbonun hazırlanması

Kimyasal maddelerle aktifleştirme için, karbonize edilecek hammadde dehidratlama yapan maddelerin çözeltileri ile karıştırılır. Bundan sonra karışım $500-600^{\circ}C$ 'ye ısıtılarak karbonize edilir. Aktifleştirmede genellikle $ZnCl_2$ yöntemi uygulanır. Bu işlemden sonra başlangıçta ilave edilen çinkoklorür yıkanarak kömürden çıkarılır. Kalsinasyon sıcaklığı $400-700^{\circ}C$ arasında olup genellikle $600^{\circ}C$ 'de çalışılır. Aktifleştirme süresi ortalama 1 saattir. Madde soğuduktan sonra yıkamaya verilir. Yıkama klorür asidi ve su ile yapılır (Taner, 1983).

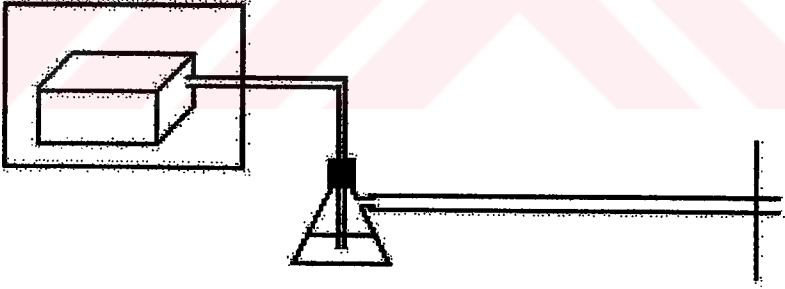
Adsorban olarak kullanılacak aktif karbonun hazırlanmasında şekil 4.1'deki işlem sırası izlendi.

1. $ZnCl_2$ ile aktifleştirme: (1:1 ve 1:2) oranları
2. Karbonizasyon: $500-600-700^{\circ}C$



Şekil 4.1. Mangal kömüründen aktif karbon üretimi.

Mangal kömürü ve çinkoklorür oranları 1:1 ve 1:2, karbonizasyon sıcaklıkları ise 500, 600 ve 700°C olarak belirlenmiştir. Bu amaçla alınan mangal kömürleri $ZnCl_2$ ile 24 saat oda sıcaklığında muamele edilmiş, bu sürenin sonunda süzülerek etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi gaz çıkışı bulunan bir fırında şekil 4.2'deki düzenek kullanılarak yapılmış ve 1 saatlik süre uygulanmıştır (Ahmadpour ve Ark., 1998). Daha sonra yıkama işlemine geçilmiş ve karbonlar sırasıyla %10'luk ve 0.5 M'lık HCl, sıcak saf su ve soğuk saf su ile klorür kalmayana kadar yıkanmıştır. Daha sonra kurutulmuş ve 0.125-0.250 mm arasındaki tane boyutuna öğütülmüş ve elenmiştir (Prof. Dr. Mithat Yüksel*, sözlü görüşme).



Şekil 4.2. Aktif karbon hazırlanmasında kullanılan düzenek.

* Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi

4.1.2. Yıkama İşleminin Önemi

Ürünler kalan organik ve mineral maddeleri uzaklaştırmak için sırasıyla, % 10 HCl, 0.5 N HCl, sıcak ve soğuk saf su ile yıkanmıştır. Ardından 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Asitle yıkama ham aktif karbondaki çinko bileşikleri atığı, alkali ve toprak alkali metalleri, suyla yıkama ise bütün suda çözünen bileşenleri uzaklaştırmaktadır. Ayrıca, yıkama işleminin sonucunda karbonize örnekte kalan kimyasalların uzaklaştırılması ile karbon yapısındaki porozitenin artacağı bilinmektedir.

Karbon örneklerinde oluşturulan porozite yapıdaki kimyasallar nedeniyle dolar. Yıkanmamış karbonlardaki düşük yüzey alanları, karbondaki kalan çinko tuzlarının gözenek girişlerini bloke etmesi nedeniyledir. ZnCl₂ ile impregnasyon maddenin dehidrasyonuna neden olur. Karbonizasyonla dehidrasyonun ilerlemesi sonuçta karbon iskeletinin aromatisasyonuna ve por yapısının oluşumuna neden olur.

Karbon yapısında oluşan porozitenin nedeni, partiküllerde kalan ZnCl₂'ün yıkamayla uzaklaştırılmasıdır. ZnCl₂ impregnasyonundan sonra ve karbonizasyondan önce uygulanan kurutma işlemi ile ise, partikülün dış tarafındaki ZnCl₂'ün bir kısmı, organik maddenin lokalize dekompozisyonuyla poroziteyi artırır ve böylece meso ve makroporozite oluşur (Ahmadpour ve Do, 1996).

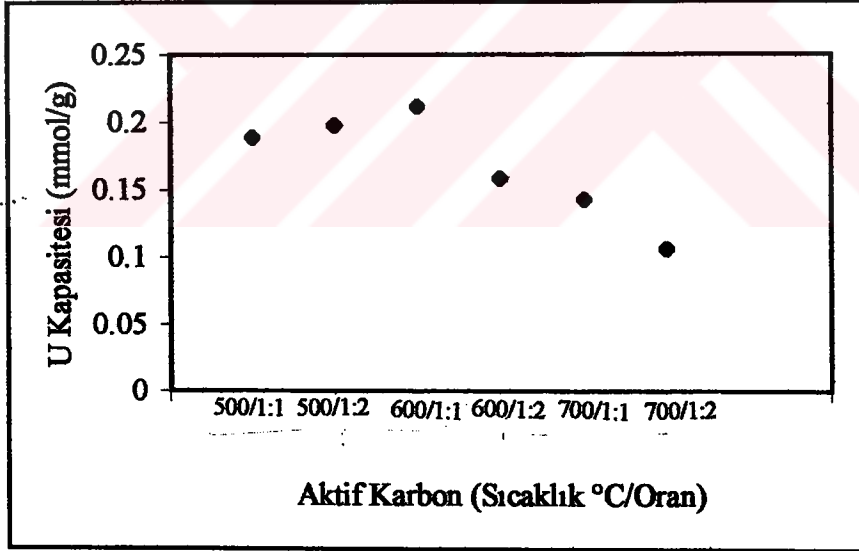
Yıkamayla karbonize örnekte kalan kimyasalların uzaklaştırılması sonucunda karbon yapısındaki porozitenin arttığı bilinmektedir. Teng ve Yeh'in yaptığı bir çalışmada, yıkama işleminin yüzey yapısına etkisi incelenmiştir. Hiçbir yıkama işlemi uygulanmamış, sadece su ile yıkanmış ve asitle yıkanmış örneklerin yüzey alanları ölçülmüştür. Asitle yıkanmış örneklerde en yüksek yüzey alanı değerleri saptanmıştır. Yıkama işlemi yapılmayan karbonların düşük yüzey alanlarının nedeni, karbondaki kalan $ZnCl_2$ 'ün moleküllerin girişini engellemesidir. $ZnCl_2$ ile karbonizasyonun ardından asit yıkama prosesinin uygulanması yüksek poroziteli karbonlar hazırlayabilmek için gereklidir (Teng ve Yeh, 1998).

4.1.3 Aktif karbonların optimum hazırlama koşulları

Uranyum adsorpsiyonunda kullanılmak üzere en uygun özellikteki aktif karbonun belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda ve kömür/ $ZnCl_2$ oranlarında adsorbanlar hazırlanmıştır. Bu adsorbanlar kullanılarak yapılan uranyum alım denemelerinde elde edilen sonuçlar çizelge 4.1 ve şekil 4.3'de görülmektedir. Çizelge 4.1 ve şekil 4.3'den de görüleceği gibi $600^\circ C$ karbonizasyon sıcaklığı ve 1:1 kömür/ $ZnCl_2$ oranı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki denemelerde kullanılacak aktif karbonlar bu koşullarda hazırlanmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının artması, karbon yapıları arasındaki çapraz bağların kırılmasına ve ardından gözeneklerin çöküşüne neden olur.

Çizelge 4.1. Aktif Karbonun Optimum Hazırlama Koşulları

	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Kömür/ZnCl ₂ Oranı	mmol UO ₂ ²⁺ /g	mg UO ₂ ²⁺ /g	mg U/g
C1	500	1:1	0.189	51.152	45.089
C2	500	1:2	0.198	53.582	47.231
C3	600	1:1	0.212	57.335	50.539
C4	600	1:2	0.159	42.984	37.890
C5	700	1:1	0.143	38.583	34.010
C6	700	1:2	0.106	28.580	25.192



Şekil 4.3. Aktif karbonun optimum hazırlama koşulları.

4.2. Hazırlanan Aktif Karbonların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1. Yüzey alanı

Aktif karbon gibi poröz katılar için gözenek yapısı önemli bir özelliktir. Genellikle, büyük miktarda adsorpsiyon yapabilen, büyük yüzey alanlı ve poroziteli aktif karbonlar tercih edilir. Pratikte, porozite tipi kullanılan hammaddeye bağlıdır. Bununla birlikte, aktivasyon yöntemi de gözenek boyutu dağılımını etkileyen diğer bir parametredir (Teng ve Yeh, 1998).

Poröz katıların adsorpsiyon yeteneği spesifik yüzey alanlarıyla tanımlanır. Genellikle katıların yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon kapasitesi de o kadar büyüktür. Brunauer-Emmett-Teller eşitliğiyle, N_2 gazı adsorpsiyonu verilerinden yüzey alanının saptanması, poröz katıların karakterizasyonu için kullanılan standart yöntemlerden biridir (Laszlo ve Ark., 1997).

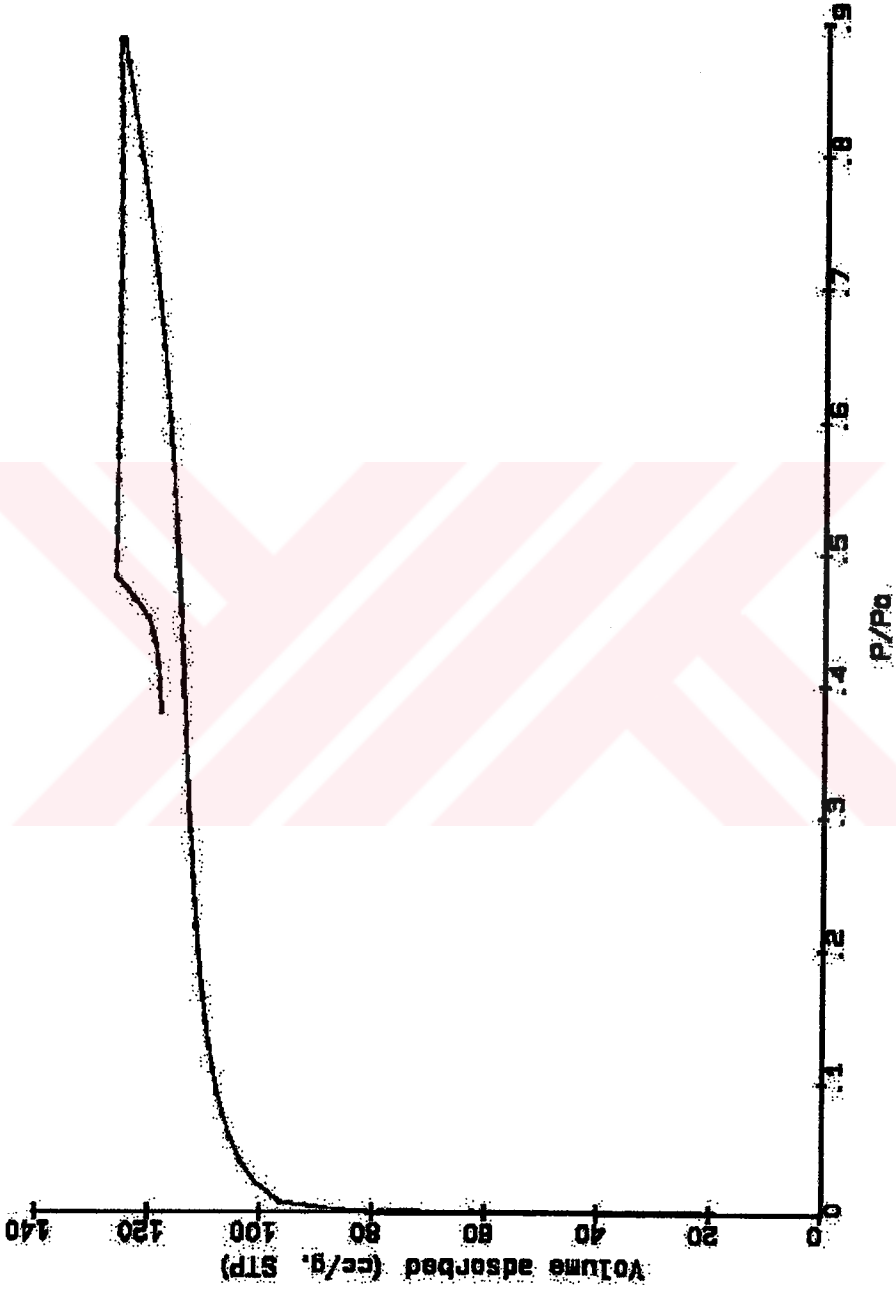
Aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek hacimleri azot gazı adsorpsiyonuyla saptandı. Omnisorp COULTER 100 cx yüzey alanı ölçüm cihazı bu ölçümler için kullanıldı. Analizler Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapıldı.

N_2 adsorpsiyonu 77 K'de yapıldı. Her analizden önce örneklere 100°C'de, 1 saat süreyle degazaj işlemi uygulandı. Örneklerin yüzey alanları ve mikropor hacimleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Hazırlanan Aktif Karbonların Yüzey Alanı

BET DENKLEMİNE GÖRE BULUNAN VERİLER:	
BET Yüzey Alanı	364.17 (m ² /g)
Adsorplanan Hacim	83.719 mL/g
T-PLOT ANALİZİ:	
Mikropor Hacmi	0.1474 mL/g
T-Plot Yüzey Alanı (meso ve makroporlar)	49.634 (m ² /g)
LANGMIUR DENKLEMİNE GÖRE BULUNAN VERİLER:	
Langmiur Yüzey Alanı	494.83 (m ² /g)
Adsorplanan Hacim	113.75 mL/g
DUBININ-RADUSHKEVICH-ASTAKHOV DENKLEMİNE GÖRE BULUNAN VERİLER:	
D-R-A Yüzey Alanı	474.26 (m ² /g)
Mikropor sisteminin toplam hacmi	109.03 mL/g

Poröz maddelerin özelliklerini saptamak için azot adsorpsiyonu izotermi kullanılır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında bilgiler içerir (Pradhan ve Sandle, 1999). Bu amaçla en çok kullanılan gaz azottur. Aktif karbon örnekleri için elde edilen azot adsorpsiyonu izotermi şekil 4.4'de görülmektedir. Aktif karbon örnekleri için elde edilen izoterm, gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) sınıflandırmasına göre (Gregg ve Sing, 1982; Park ve Jung, 2001) beş genel izoterm tipinden I. Tip izoterme uymaktadır. I. Tip izotermi mikroporöz adsorbanlar için karakteristiktir. P/P_0 oranının 0.1'den düşük olduğu bölgede adsorpsiyonda görülen hızlı artış, adsorban ve azot arasında bir etkileşim olması nedeniyle porların dolması şeklinde düşünülebilir. İzotermde görülen plato, adsorpsiyonun tek tabakalı oluşu nedeniyledir, yani tek tabakanın tamamlandığını gösterir.



Şekil 4.4 Aktif karbon için N₂ (77 K) adsorpsiyon izotermi.

4.2.2. Elementel Analiz

Aktif karbonun yaklaşık (proximate) analiz ve elementel (ultimate) analiz sonuçları çizelge 4.3’de görülmektedir. Örneklerin elementel analizi elementel analizör ile (Carlo Erba Strumentazione MOD-1106) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enstrümental Analiz Laboratuvarları’nda yapıldı.

Çizelge 4.3. Aktif Karbonun Elementel ve Yaklaşık Analiz Sonuçları

Elementel analiz		
Karbon	(%) C	82.54
Hidrojen	(%) H	1.17
Azot	(%) N	-
Yaklaşık Analiz		
Nem	(%)	3.91
Uçucu Madde	(%)	32.998
Kül	(%)	1.28

Kullanılan başlangıç maddesine ve aktivasyon yöntemine bağlı olarak aktif karbon, ağırlığının % 0-20’si oranında ısıtılınca kül olarak kalan inorganik bileşen içerebilir. Bunlar ısıtılırsa kül olarak kalır. Buna ek olarak H, O, N ve bazen S gibi kimyasal bağlı heteroatomlar içerir (El-Nabarawy ve Ark., 1997b).

4. 2. 3 Aktif karbondaki aktif grupların IR ile belirlenmesi

Başlangıç maddesi olan mangal kömürünün IR spektrumu Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Perkin Elmer 1600 Series FTIR ile, aktif karbon örneklerinin IR spektrumları ise Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki, Shimadzu IR-470 Infrared Spectrophotometer ile yapılmıştır.

Kullanılan mangal kömürü ve elde edilen aktif karbonun IR spektrumları şekil 4.5 ve 4.6'da görülmektedir. Şekillerin dalga sayılarının değerlendirilmesi aşağıda belirtilmiştir.

Mangal Kömürü

cm^{-1}	Grup ve Gerilme Tipi
3500-3350	Intramoleküler hidrojen bandı
3100-3000	Aromatik C-H gerilme
3000-2850	Alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilmeleri
1800-1650	Ketonlarda ve aldehitlerdeki C=O gerilmeleri
~1450	Aromatik C-H, değişik şiddette, ağırlıklı olarak (-CH ₂ -) makaslama titreşimleri
~1300	Alifatik ve aromatik aldehid iskelet frekansı
900-800	Karboksilik asit C-O gerilme ve O-H düzlemiçi eğilme
	Karboksilik asit düzlem dışı O-H eğilme
	Polikondanse aromatik halka grupları (polifeniller)
	Aldehidlerin C-H deformasyonu

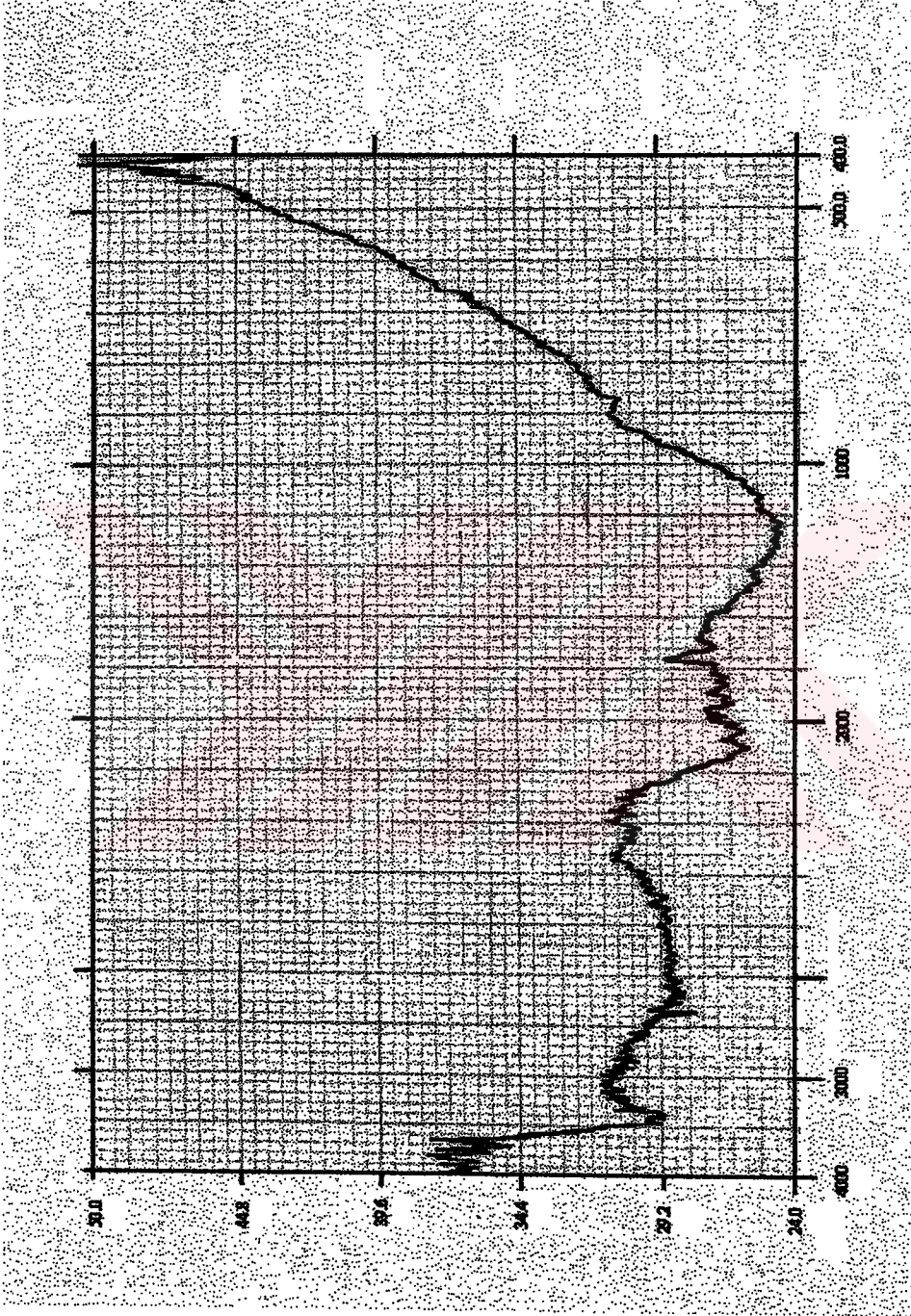
Aktif Karbon

cm⁻¹	Grup ve Gerilme Tipi
3450-3390	Intramoleküler hidrojen bandı, polimerik
~1730	Keton gruplarının C=O frekansı
1555-1450	Lineer polifenil ve nonlineer polifeniller
~1360	C-O gerilme ve O-H düzlemiçi eğilme (monomer) C-O-C gerilme titreşimi (zayıf)
1200-1100	Polifenillerin grup bandları
875	Polifenillerin grup bandları

Şekiller incelendiğinde mangal kömürünün aktifleştirmeye tabi tutulması ile, özellikle, 1800-1650 cm⁻¹'deki C=O gruplarının azaldığı, 1450 cm⁻¹'deki aromatik C-H'ların parçalanma ile dehidrogene olduğu ve polifenil halkaların oluştuğu görülmektedir. Aynı şekilde 3100-3000 cm⁻¹'deki aromatik C-H bandlarının yok olması da bu düşünceyi doğrulamaktadır. Yine aktifleştirme ile mangal kömüründeki 3000-2850 cm⁻¹'deki alifatik CH₃ ve CH₂ gruplarına ait C-H gerilme titreşimi bandlarının kaybolması da burada bir parçalanma olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5 Mangal kömürünün IR spektrumu (Perkin Elmer 1600 Series FTIR).



Şekil 4.6 Aktif karbonun IR spektrumu (Shimadzu IR-470 Spectrophotometer ile).

4.3. Uranyum Alım Denemeleri

Aktif karbon hazırlama koşullarının belirlenmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin ardından uranyum alımını etkileyen parametrelerin incelenmesine geçildi.

4.3.1. pH etkisi

Katılar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH'ıdır. Bu şu nedenlerle önemlidir:

1. Çözeltideki metal iyonlarının durumu pH'a bağlıdır ve değişik formlardaki metal iyonlarının adsorplanabilirliği genellikle farklıdır.
2. pH temelde, adsorbanın yüzey elektrik yükünü etkiler. Bu da iyonların ve kolloidlerin elektrostatik adsorpsiyonu için önemlidir.
3. H_3O^+ ve OH^- iyonları metal iyonlarıyla yarışabilir ve bu yarışın ölçüsü hidrojen ve hidroksit iyonlarının aktivitesine bağlıdır.
4. Çözeltinin asitliği ve bazlığı, adsorban yüzeyinin bileşimini ve özelliklerini etkileyebilir.
5. pH ayarlamalarında kullanılan asitlerin anyonları ve bazların kanyonları metal iyonlarıyla yarışabilir.

Bütün bu nedenlerden dolayı, metal iyonu adsorpsiyonunun pH'a bağılılığı, kompleks bir olaydır ve katılar üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunu etkiler (Saleem ve Ark., 1994).

Şekil 4.7 uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna pH'ın etkisini göstermektedir. Denemeler pH 2-8 aralığında gerçekleştirildi. pH ayarlamaları için Na₂CO₃ ve HNO₃ çözeltileri kullanıldı.

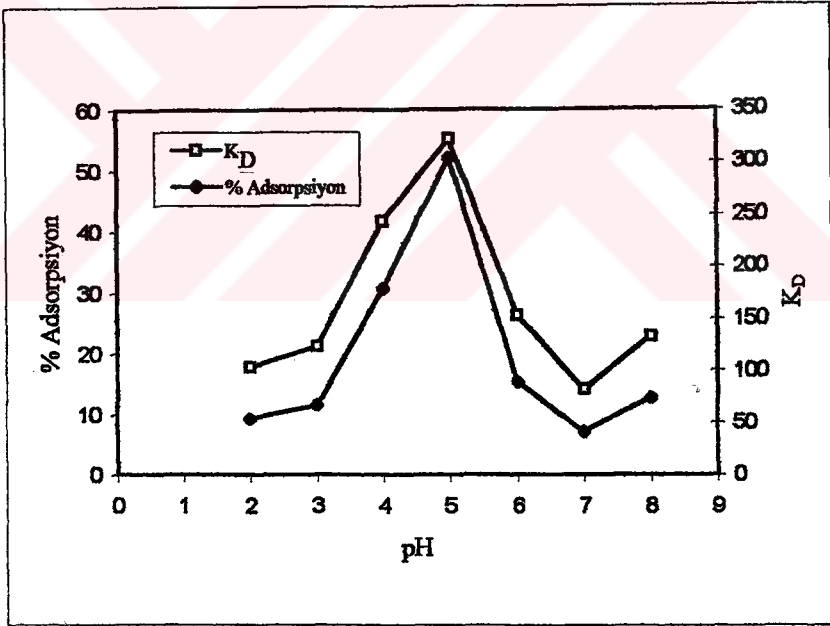
100 mL'lik erlende 25 mL, 100 ppm uranyum içeren çözelti, 0.1 g aktif karbon ile, 30°C'de, 3 saat süreyle çalkalandı. Belirlenen pH'larda adsorban tarafından alınan uranyum miktarları ve K_D değerleri çizelge 4.4'de verilmiştir. K_D değerleri şu formüle göre hesaplanır:

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

Burada C_i başlangıçtaki, C_e dengedeki uranyum miktarı (µg), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarını (g) göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, çizelge 4.4 ve şekil 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda pH'nin Etkisi

PH	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
2	2056.04	443.96	17.76	53.98
3	1969.67	530.33	21.22	67.31
4	1457.88	1042.12	41.69	178.71
5	1119.73	1380.27	55.21	303.71
6	1842.13	657.87	26.32	89.28
7	2149.10	350.90	14.04	40.82
8	1929.56	570.44	22.82	73.91



Şekil 4.7. Uranyum aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda pH'nin etkisi (Uranyum konsantrasyonu: 100 ppm, adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 30°C, süre: 3 saat).

Adsorpsiyon yüzdesi pH'ın artışıyla pH 5'e kadar artmakta ve sonra düşmeye başlamaktadır. Maksimum adsorpsiyon pH 5'de gözlenmektedir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda pH 5 kullanıldı.

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. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$, pH 5'te stabil bir kompleks olduğundan maksimum adsorpsiyon bu pH'da gerçekleşmiştir.

Uranil iyonunun $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ ve $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ çözünebilir anyonik karbonat kompleksleri pH 10'da baskın türlerdir. Ortamın pH'ına bağımlı olarak bu iki kompleks değişik oranlarda mevcuttur.

pH 10'da hidroksit kompleksleri (katyonlar), UO_2OH^+ , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ve $(UO_2)_3(OH)^{5+}$ oluşur.

pH 7 ile 10 arasındaki en önemli uranyum kompleksleri negatif yüke sahip olan $(UO_2(CO_3)_2)^{2-}$ ve $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$ anyonlarıdır. Ayrıca hidroksillenmiş karbonatlı çözeltilerde oluşabilecek negatif yüklü uranyl hidroksitler muhtemelen karbonatlı çözeltilerde oluşabilecek negatif yüklü karbonatlı komplekslerden bu pH'larda daha olasıdır (Akyıl, 1996).

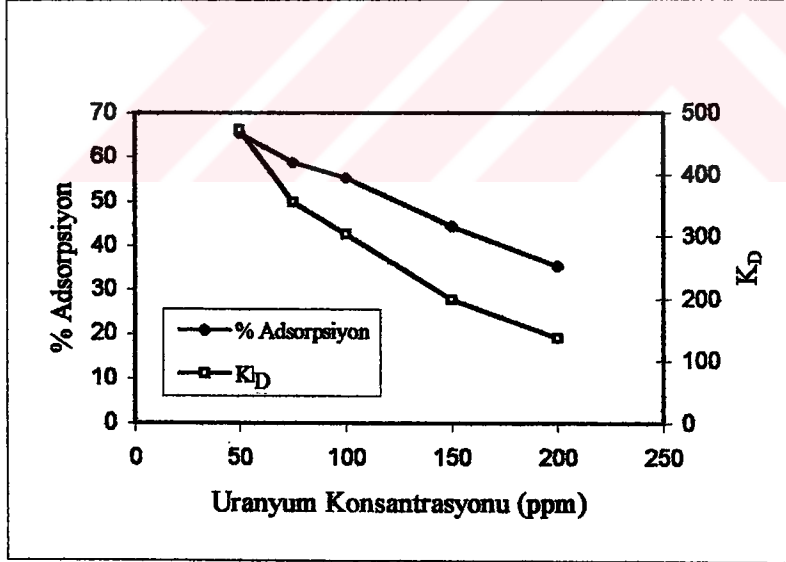
4.3.2. Uranyum konsantrasyonunun etkisi

25-200 ppm arasındaki konsantrasyonlarda uranyum içeren standart çözeltiler kullanılarak, belirlenen pH'da uranyum alımına konsantrasyonun etkisi incelendi. 0.1 g aktif karbon örnekleri, değişen konsantrasyonlardaki uranyum çözeltilerinin 25 mL'si ile 30°C'de 3 saat süre ile çalkalandı. Bu konsantrasyonlarda adsorban tarafından alınan uranyum miktarları ve hesaplanan K_D değerleri çizelge 4.5 ve şekil 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Etkisi

Uranyum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
25	-*	625	-	-
50	432.43	817.57	65.41	472.66
75	773.52	1101.48	58.75	356.00
100	1119.73	1380.28	55.21	303.71
150	2088.61	1661.39	44.31	198.86
200	3230.84	1769.16	35.39	136.90

* Saptanamadı



Şekil 4.8 Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi (pH: 5, adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 30°C, süre: 3 saat).

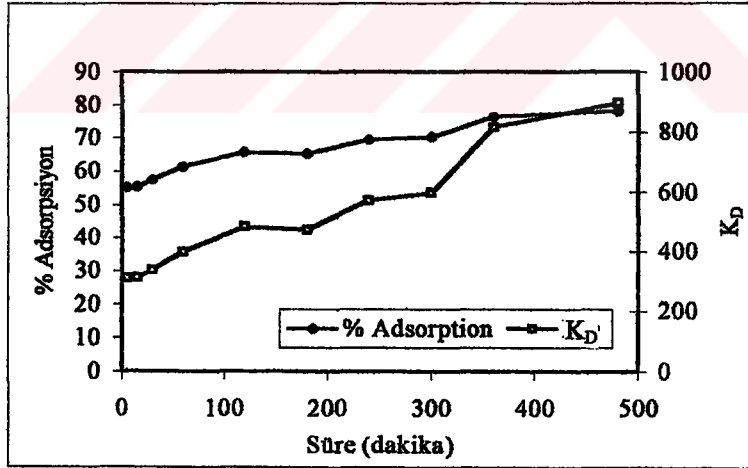
Çizelge 4.5 ve şekil 4.8'den de görüldüğü gibi 50 ppm uranyum derişiminde, aktif karbonun yüzde uranyum alım verimi 65.41 ve aktif karbon üzerinde uranyumun dağılma katsayısı 472.66 mL/g olarak saptandı. Uranyum derişiminin artmasıyla ortamda bulunan karbonat iyonları ile komplekslerin oluşması söz konusudur. Bu komplekslerin birbirleri ile yaptıkları etkileşimler sonucu muhtemelen büyük yapılı inorganik polimerler meydana gelmektedir. Dolayısıyla bu büyük inorganik polimerlerin aktif karbon tarafından alımları zor olabileceğinden uranyum alım verimi konsantrasyonun 50 ppm'den 200 ppm'e artması ile % 65.41'den % 35.39'a, K_D değerleri de 472.66'dan 136.90'a bir azalma gösterdiği görülmektedir.

4.3.3. Çalkalama süresinin etkisi

Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi 5-480 dakika zaman aralıklarında incelendi. 25 mL uranyum çözeltisi (50 ppm), pH 5'de 0.1 g adsorbanla 5 dakikadan 8 saate kadar değişen zaman aralıklarında çalkalandı. Çizelge 4.6 ve şekil 4.9'da çalkalama süresinin değişmesiyle aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunun ve dağılma katsayısının değişimi gösterilmektedir. Adsorpsiyon çalkalama süresinin artışıyla artmaktadır.

Çizelge 4.6. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Çalkalama Süresinin Etkisi

Çalkalama Süresi (dakika)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
5	560.71	689.29	55.14	307.33
15	557.86	692.14	55.37	310.18
30	532.27	717.73	57.42	337.11
60	482.81	767.19	61.38	397.25
120	427.43	822.57	65.80	481.11
180	432.43	817.57	65.41	472.66
240	380.86	869.14	69.53	570.51
300	369.44	880.56	70.44	595.88
360	293.26	956.74	76.54	815.61
480	272.56	977.44	78.20	896.54



Şekil 4.9. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi (pH: 5, uranyum konsantrasyonu: 50 ppm, adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 30°C).

Başlangıçta uranyum adsorpsiyon yüzdesi 55.14 iken sürenin artışıyla, 6 saatlik çalkalama süresinin sonunda % 78.20'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Ancak prosesin ekonomikliği göz önüne alındığında 4 saatlik çalkalama süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

4.3.4. Tane boyutunun etkisi

Uranyum alımı üzerine tane boyutunun etkisi, farklı iki tane boyutu kullanılarak incelendi. Daha önce belirlenen parametrelerdeki koşullarda 0.1 g adsorban, 30°C'de, 4 saatlik süreyle 50 ppm'lik uranyum çözeltileriyle çalkalandı.

Çizelge 4.7. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Tane Boyutunun Etkisi

Tanecik Boyutu (mm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (µg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K _D (mL/g)
0.125-0.250	380.86	869.14	69.53	570.51
<0.125	277.81	972.19	77.78	874.87

Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi, küçük tane boyutlu örneklerde adsorpsiyon verimi daha yüksektir. Bunun nedeni, büyük boyutlu taneciklerde, uranyum çözeltisiyle etkileşmek için daha az dış yüzey alanı bulunmasıdır. Bu nedenle bundan sonraki denemelerde <0.125 mm tane boyutu kullanılmıştır.

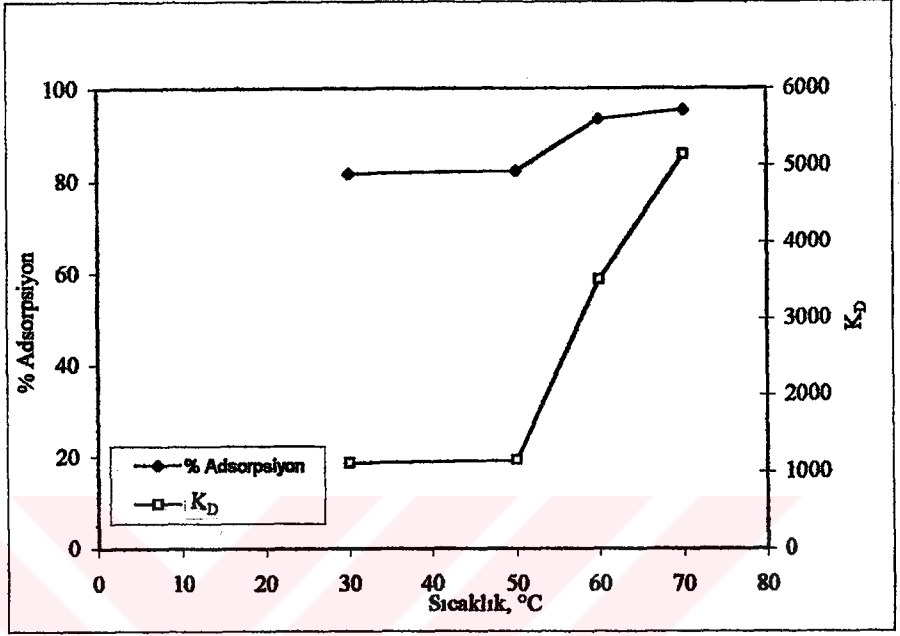
4.3.5. Sıcaklığın etkisi

Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, pH'ı 5 olan, 50 ppm'lik uranyum çözeltileri, 0.1 g adsorbanla 30, 50, 60 ve 70°C'lik sıcaklıklarda 2 saat süreyle çalkalandı.

Çizelge 4.8 ve şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uranyum adsorpsiyon yüzdesi 30°C'de % 81.73'den 70°C'de % 95.36'ya yükselmektedir. Ancak ekonomik olması ve çalışma kolaylığı açısından 30°C, aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlendi.

Çizelge 4.8. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık (°C)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (µg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K _D (mL/g)
30	228.37	1021.63	81.73	1118.39
50	222.06	1027.94	82.24	1157.28
60	83.09	1166.91	93.35	3510.98
70	57.95	1192.05	95.36	5142.58



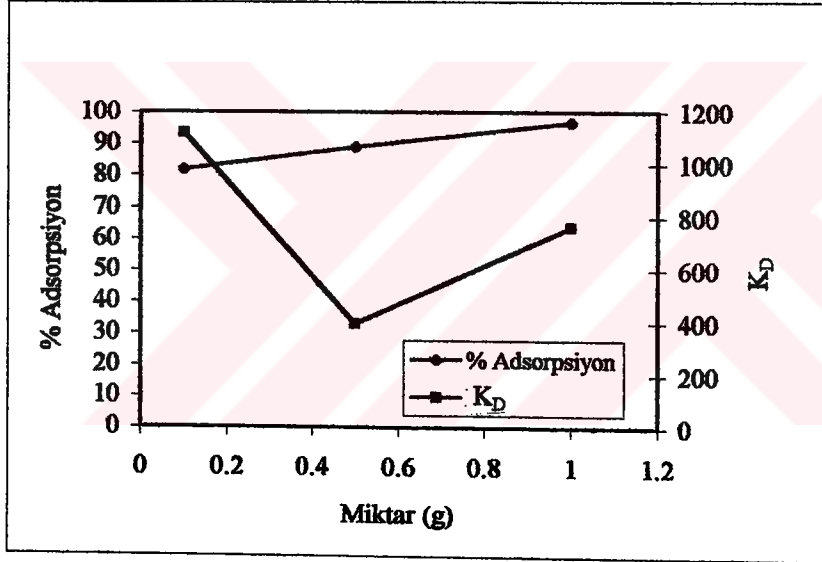
Şekil 4.10. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH: 5, uranyum konsantrasyonu: 50 ppm, adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 30°C, süre: 2 saat).

4.3.6. Aktif karbon miktarının etkisi

Aktif karbon miktarına bağlı olarak uranyum adsorpsiyonunun değişimi, çizelge 4.9 ve şekil 4.11'de gösterilmektedir. Bu amaçla, 50 ppm uranyum içeren, pH'ları 5'e ayarlanmış 25 mL'lik çözelti hacimlerine 0.1-0.5-1 g'lık aktif karbon miktarları ilave edilerek 30°C'de 120 dakika süre ile çalkalandı. Uranyum adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi ile ilgili sonuçlar şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.9. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi

Miktar (g)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (µg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
0.1	228.37	1021.63	81.73	1118.39
0.5	140.73	1109.27	88.74	394.11
1.0	39.67	1210.33	96.83	762.75



Şekil 4.11 Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 5, uranyum konsantrasyonu: 50 ppm, sıcaklık: 30°C, süre: 2 saat).

Adsorban miktarının artışıyla, adsorpsiyon %'si artmakta fakat K_D düşmektedir. Bu yüzden 0.1 g'lık adsorban miktarı diğer denemelerde kullanılacak optimum miktar olarak belirlenmiştir.

4.3.7. Optimum uranyum alım koşulları

Alım denemelerinde elde edilen optimum koşullar şöyledir:

pH	: 5
Uranyum Konsantrasyonu	: 50 ppm
Çalkalama Süresi	: 4 saat
Sıcaklık	: 30°C
Adsorban Miktarı	: 0.1 g

Optimum koşullarda yapılan altı paralel denemenin sonucunda çalışılan aktif karbondaki uranyum adsorpsiyonu verimi % 92±4 olarak bulunmuştur.

4.3.8. Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması

Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, basınçla hızla artar. Daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich, Freundlich izotermi denilen şu bağıntıyı önermiştir:

$$x/m = kp^n$$

$$\log x/m = \log k + n \log p$$

x: m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı

p: adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n: sabitler

Bir çok hallerde ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır. x/m oranı bir limite ulaşır ki bu tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Bu durumu açıklamak için Langmiur izotermi denilen bağıntı bulunmuştur. Langmiur'a göre adsorpsiyon dinamik bir dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir. Adsorpsiyon hızı, katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir. Dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmiur adsorpsiyon izotermi:

$$y = \frac{aP}{1 + bP}$$

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{(x/m)} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)P$$

a ve b: sabitler

y: 1 g adsorban tarafından adsorplanan maddenin gram miktarı

Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
- Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.
- Adsorpsiyon izotermi, gaz adsorpsiyonundakine benzer. Ancak gazın kısmi basıncı yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer alır.

$$\frac{C}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)C$$

$$\log (x/m) = \log k + n \log C$$

- Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha kuvvetli adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir (Berkem ve Baykut, 1977).

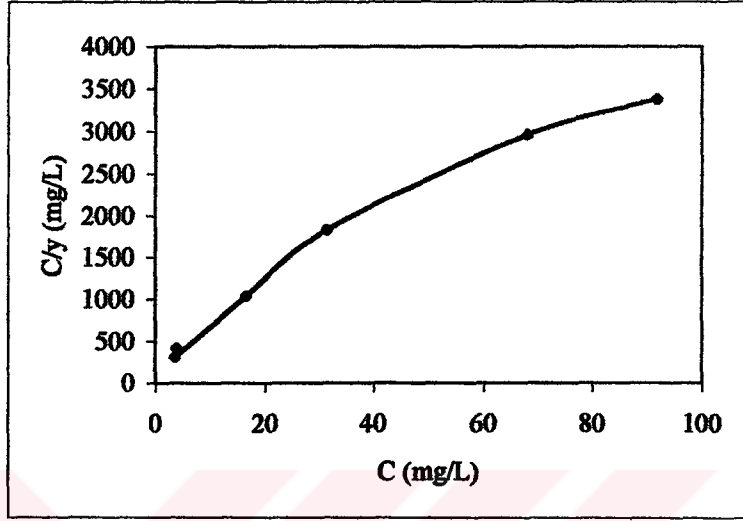
40-200 ppm uranyum içeren çözeltiler ile çalışılarak aktif karbonların adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelendi ve adsorpsiyonun Langmiur tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu saptandı.

Langmiur adsorpsiyon izotermi oluşturulurken önce, C ve C/y değerleri hesaplandı. C ve C/y değerleri arasında çizilen grafikten m ve b değerleri bulundu. Buna göre aktif karbon için Langmiur adsorpsiyon denklemi;

$$\frac{C}{y} = b + mC$$

$$\frac{C}{y} = 399.14 + 35.14C$$

olarak verilebilir. Langmiur izoterm denklemine uyduğu için tek tabakalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Şekil 4.12'de oluşturulan adsorpsiyon izotermi görülmektedir.



Şekil 4.12 Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.

4.3.9. Termodinamik özelliklerin incelenmesi

Adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için hesaplanmıştır.

Termodinamikte,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad \text{denklemini,}$$

$$k = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \text{olarak yazılabilir.}$$

Yine termodinamikten;

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ eşitliği bilinmektedir. Buradan;

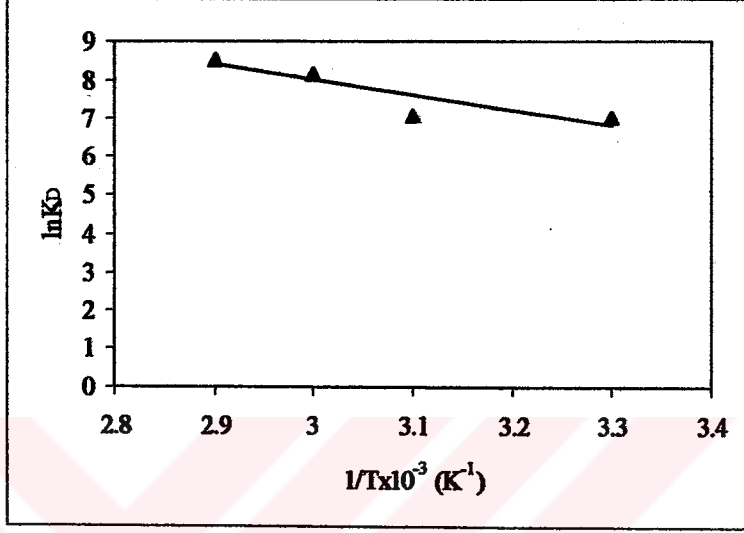
$$k' = e^{\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}}$$

$$\ln k'_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

elde edilir. Şekil 4.13'de $1/T$ 'ye karşı $\ln k'_D$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. ΔH° ve ΔS° değerleri, sıcaklığa karşı $\ln k'_D$ 'nin lineer değişiminin kesişim ve eğiminden hesaplanmıştır. Spesifik adsorpsiyonun serbest enerjisi de (ΔG°) şu eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Grafikteki eğim ve kesim noktalarından ΔH° ve ΔS° hesaplanır. Sonuçlar çizelge 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.13 Uranyum için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_D$ grafiği.

Çizelge 4.10 Uranyumun Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

Uranyum Konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			303 K	323 K	333 K	343 K
50	33.49	0.17	-18.02	-21.42	-23.12	-24.82

ΔH° 'ın pozitif değeri ve sıcaklığın artışıyla ΔG° değerlerinde görülen azalma, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygun olduğunu göstermektedir.

4.4. Aktif Karbon Üzerine Uranyum Adsorpsiyonunda Diğer Elementlerin Etkisinin İncelenmesi

Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda diğer metallerin girişimlerinin denenmesi çok önemlidir. Çünkü matriks ortamında çalışıldığında muhtemel kontaminasyonlar söz konusudur. Gerçek çözeltilerle çalışılması durumunda önemli olabilecek elementlerden Ce(III), Na(I), Al(III), Fe(III), Sr(II), Mn(II)'ın etkisi incelendi.

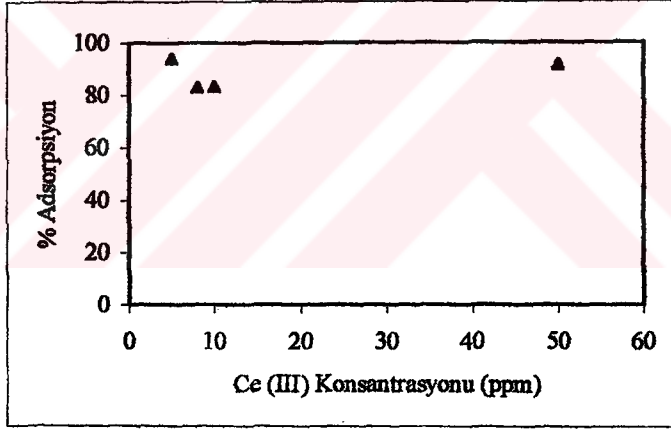
4.4.1. Seryum (III) etkisi

Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda seryumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı. Uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında, değişen konsantrasyonlardaki seryumun uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna etkisi incelendi. Bu amaçla $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ kullanılarak değişik konsantrasyonlardaki seryum çözeltileri hazırlandı ve uranyum için belirlenen optimum koşullarda çalkalandı.

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliği gözönüne alındığında seryumun da adsorpsiyonu sözkonusu olabilir. +3 değerlikli seryum da adsorpsiyon yeteneğine sahiptir. Sonuçta uranyumun hem aktif karbon, hem de seryum tarafından adsorbe edildiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Seryumun Etkisi

Seryum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% U Adsorpsiyonu	K_D (mL/g)
5	73.86	1176.14	94.10	3980.98
8	215.00	1035.00	82.80	1203.49
10	208.05	1041.95	83.36	1252.04
50	104.30	1145.70	91.66	2746.16



Şekil 4.14. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda seryumun etkisi.

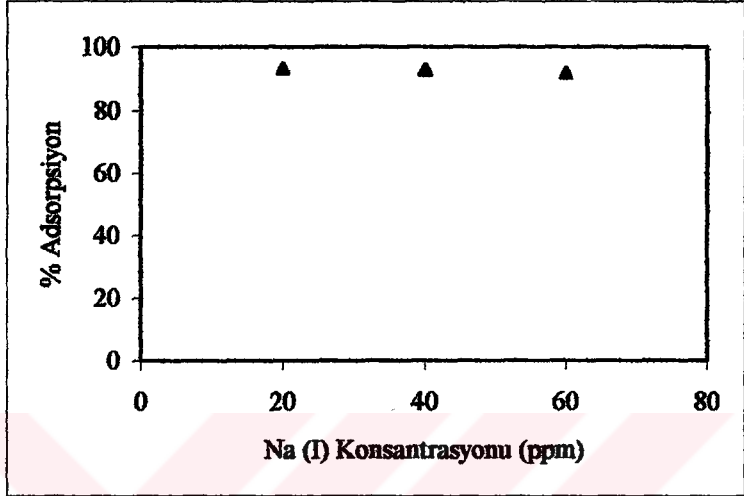
Optimum koşullarda uranyum adsorpsiyon verimi % 92 ± 4 olarak saptanmıştır. Çizelge 4.11 ve şekil 4.14'den de görüldüğü gibi 5-50 ppm arasında değişen seryum konsantrasyonlarında, uranyumun aktif karbon üzerinde ortalama adsorpsiyonu yaklaşık % 88'dir. Bu adsorpsiyon verimi de hata sınırları içinde optimum koşullarda elde edilen sonuçlarla uygunluk göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığı altında seryumun, aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda önemli bir etkisinin söz konusu olmadığı görülmektedir.

4.4.2. Sodyum (I) etkisi

Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda sodyumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı ve uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında değişen konsantrasyonlardaki sodyumun etkisi incelendi. Bu amaçla 20, 40 ve 60 ppm'lik NaNO_3 çözeltileri hazırlandı ve daha önce belirlenen optimum koşullarda uranil nitrat çözeltisiyle birlikte çalkalandı.

Çizelge 4.12. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Sodyumun Etkisi

Sodyum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% U Adsorpsiyonu	K_D (mL/g)
20	84.68	1165.32	93.23	3440.36
40	89.32	1160.68	92.86	3248.66
60	102.89	1147.11	91.77	2787.22



Şekil 4.15. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sodyumun etkisi.

Şekil 4.15 ve çizelge 4.12'deki sonuçlardan da görüldüğü gibi sodyum konsantrasyonunun 20 ppm'den 60 ppm'e arttırılmasıyla, uranyumun aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon veriminde önemli bir değişme görülmemektedir. Bu adsorpsiyon verimi de hata sınırları içinde optimum koşullarda elde edilen sonuçlarla uygunluk göstermektedir. Bu verilerin ışığı altında sodyumun, aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda önemli bir etkisinin söz konusu olmadığı açıkça görülmektedir.

4.4.3. Alüminyum etkisi

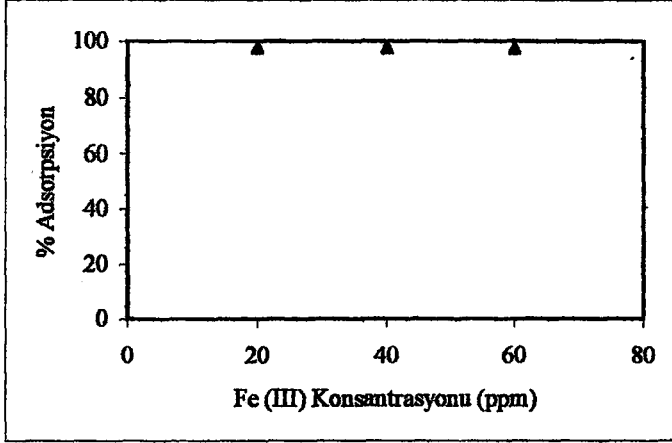
Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda alüminyumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanılarak farklı konsantrasyonlarda alüminyum çözeltileri hazırlandı. Uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında çalışıldı. Ancak jel oluşumu gözlemlendi ve ölçüm yapılamadı.

4.4.4. Demir (III) etkisi

Diğer metaller, özellikle ligantlar ile çok kararlı kompleksler oluşturan Fe (III)'ün muhtemel etkisini saptamak amacıyla denemeler yapıldı. Bu amaçla değişen konsantrasyonlarda $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözeltileri hazırlandı ve uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında demirin etkisi incelendi.

Çizelge 4.13. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Demirin Etkisi

Demir Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% U Adsorpsiyonu	K_D (mL/g)
20	28.77	1221.23	97.70	10612.01
40	28.76	1221.24	97.70	10615.79
60	35.48	1214.52	97.17	8557.78



Şekil 4.16. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda demirin etkisi.

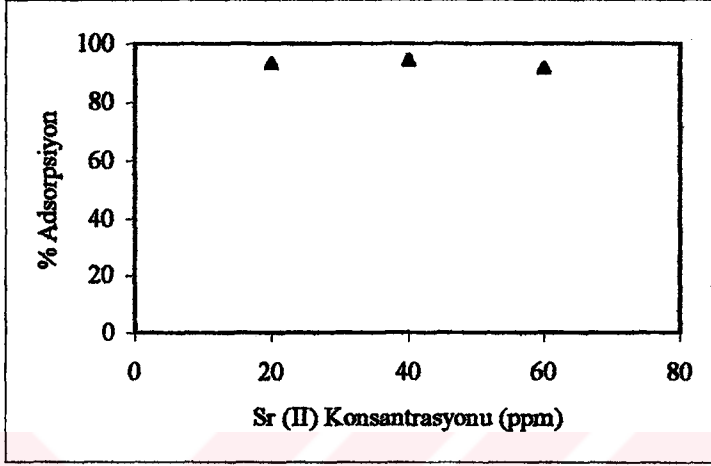
Uranyumun aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna demirin etkisinin incelenmesi amacıyla 20-60 ppm arasındaki demir konsantrasyonlarında çalışıldı. Çizelge 4.13 ve şekil 4.16'daki sonuçlardan da görüleceği gibi demir konsantrasyonunun 20 ppm'den 60 ppm'e artırılmasıyla, uranyumun aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon veriminde bir değişme görülmemektedir. Sonuç olarak, demirin de aktif karbon üzerine adsorbe olması ve adsorplanan demirin de uranyum adsorpsiyonuna katkıda bulunabileceği düşünülmektedir.

4.4.5. Stronsiyum (II) etkisi

Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda stronsiyumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı ve uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında değişen konsantrasyonlarda $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri hazırlandı ve aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonuna etkisi incelendi.

Çizelge 4.14. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Stronsiyumun Etkisi

Stronsiyum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% U Adsorpsiyonu	K_D (mL/g)
20	84.95	1165.05	93.21	3428.63
40	71.49	1178.51	94.28	4121.24
60	104.89	1145.11	91.61	2729.31



Şekil 4.17. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda stronsiyumun etkisi.

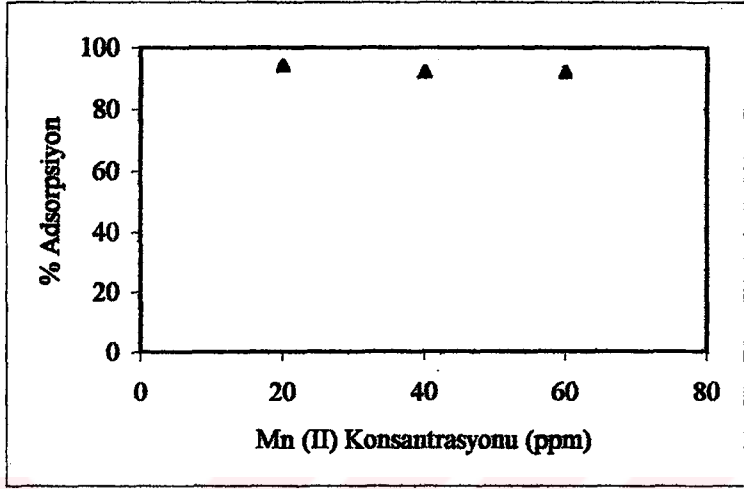
20-60 ppm arasında değişen stronsiyum konsantrasyonlarında uranyumun aktif karbon üzerinde ortalama adsorpsiyon verimi yaklaşık % 93'tür. Optimum koşullarda yapılan denemeler sonucu saptanan uranyum adsorpsiyon verimi ise % 92 ± 4 'tür. Çizelge 4.14 ve şekil 4.17'deki sonuçlardan da görülebileceği gibi stronsiyumun uranyum alım verimi üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır.

4.4.6. Mangan (II) etkisi

Aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda manganın etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı ve uranyum için belirlenen optimum alım koşullarında değişen konsantrasyonlarda mangan çözeltileri hazırlandı ve aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonuna etkisi incelendi.

Çizelge 4.15. Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunda Manganın Etkisi

Mangan Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide Kalan Uranyum Miktarı (μg)	Adsorbanda Tutulan Uranyum Miktarı (μg)	% U Adsorpsiyonu	K_D (mL/g)
20	72.06	1177.94	94.24	4086.66
40	100.19	1149.81	91.99	2869.07
60	99.44	1150.56	92.05	2892.60



Şekil 4.18. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda manganın etkisi.

Mangan konsantrasyonu 20 ppm'den 60 ppm'e artırıldığında çizelge 4.15 ve şekil 4.18'deki sonuçlardan da görüleceği gibi uranyumun aktif karbon üzerindeki ortalama adsorpsiyon veriminde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bu sonuçlara göre manganın uranyum alım verimi üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır.

4.5. Aktif Karbonun İmpregnasyonu Yoluyla Uranyum Alım Denemeleri

4.5.1. Uranil Nitratın TBP ile ekstraksiyonu (Abdelhamid, 1987)

1942-1953 yılları arasındaki dönemde uranyum rafinasyonunda, uranil nitratın eter ekstraksiyonu kullanılmaktaydı. Eter, 1953'te yerini günümüzde hala kullanılan TBP'ye (tri-n-butil fosfat) bıraktı. 1957'den beri de sekonder ve tersiyer aminler en çok kullanılan ekstraktantlar olmuştur. (Ritcey ve Ashbrook, 1984b). Metal ekstraktantlar arasında TBP özel bir yer tutar ve 1944 yılından bugüne kadar birçok uygulama alanı bulmuştur. (Abdelhamid, 1987). Bugün TBP ekstraksiyonu teknolojisi ve prosesleri, işlenmemiş uranyum ve toryumun saflaştırılması için dünya çapında uygulanmaktadır (Schulz ve Ark., 1987a).

$(C_4H_9O)_3PO$ kimyasal formülündeki TBP'nin fizikokimyasal özellikleri çizelge 4.16'da verilmiştir:

Çizelge 4.16. TBP'nin Fizikokimyasal Özellikleri (Abdelhamid, 1987)

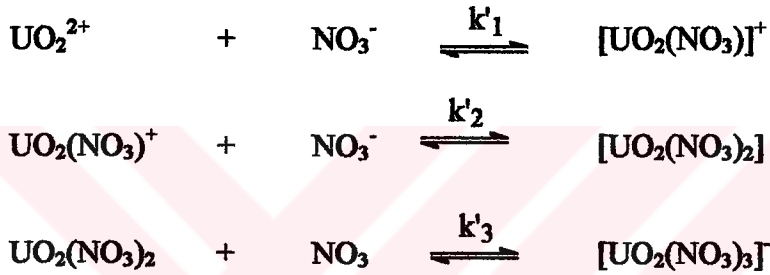
Özellikler	Koşullar	Değerler
Molekül Ağırlığı	-	266.32 g/mol
Kaynama Noktası	-	284 ± 5°C
Yoğunluk	Saf	0.9727 g/cm ³
Parlama Noktası	-	146°C
Kırılma indisi n_D^{20}	Saf	1.4225
Dielektrik sabiti	-	8.09±0.04
Dipol Moment	-	3.1 debye
Yüzey gerilimi	-	27.2±0.5 mN m ⁻¹
Çözünürlük	Suda TBP	% 0.6
Çözünürlük	TBP de su	% 6.7
Viskozite	Saf	3.32 ± 0.07 cP
Renk	-	Renksiz

Uranyum ve toryumun saflaştırılması proseslerinde TBP ile ekstraksiyonun avantajları şunlardır:

- TBP, uranyum ve toryuma karşı çok selektiftir ve çoğu safsızlıklardan mükemmel bir dekontaminasyon sağlar.

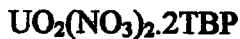
- Uranyum ve toryumun saflaştırılmasında kullanılan koşullar altında bozunmaya karşı oldukça kararlıdır (Schulz ve Ark., 1987b).

Nitrik asit çözeltisinde bulunan uranyumun kimyasal türleri temel olarak H^+ ve NO_3^- iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Uranyum, nitrik asit çözeltilerinde IV ve VI oksidasyon kademelerinde bulunabilir. Sulu bir uranil nitrat çözeltisinde çözülmüş iyonlar yalnızca UO_2^{2+} şeklinde bulunmazlar. Aynı zamanda aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca kompleksler şeklinde de bulunabilir:



Oda sıcaklığında denge çok hızlı bir şekilde bu 3 tür arasında oluşmaktadır. Çok nitratlı kompleksler nitrat iyonlarının nitrik asit şeklinde veya dışarıdan nitrat ilavesiyle oluşur. Dolayısıyla, $[UO_2(NO_3)]^+$ iyonu 4 M'lık nitrik asitte, $[UO_2(NO_3)_2]$ türü 5-7 M nitrik asitte baskındır.

Uranil nitratın TBP ile ekstraksiyonu çözünürlüğe dayanır ve aşağıda formülle açıklanır:

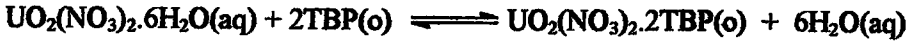
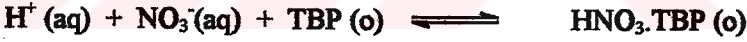


$$K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2][NO_3]^{-2}[TBP]^2}$$

$$D_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{org}}{(UO_2^{2+})_{aq}}$$

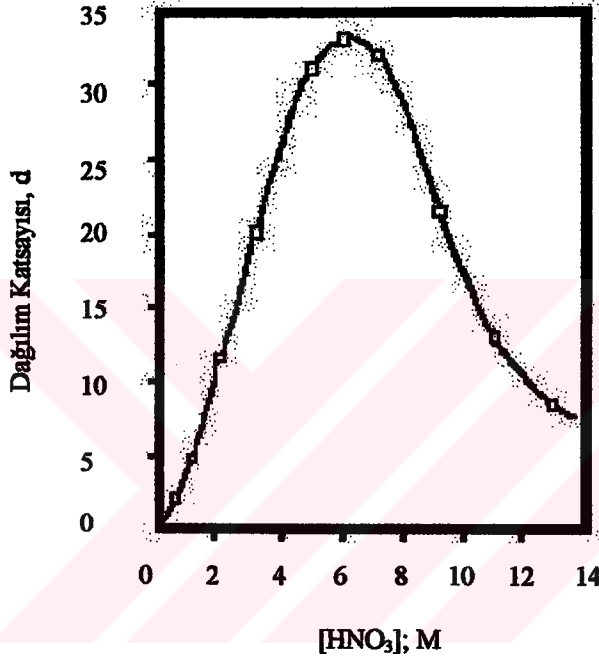
Bu denkleme göre TBP miktarı arttıkça dağılım katsayısı da artar.

Nitrik asit de TBP ile hidrojen bağlı bir kompleks şeklindedir. Reaksiyon şöyledir:



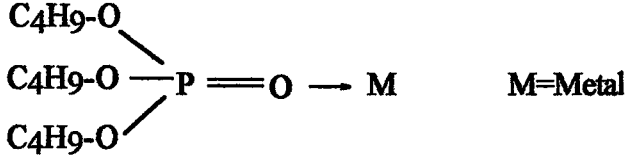
Uranil nitratin TBP ile ekstraksiyonunda nitrik asidin etkisi incelendiğinde 6 M'lık nitrik asit konsantrasyonunun en uygun konsantrasyon olduğu görülmüştür. Sabit TBP/Seyreltici oranında nitrik asit konsantrasyonu yavaş yavaş arttırılacak olursa, başlangıçta dağılım katsayısı $[NO_3^-]^2$ ile orantılı olarak artar. 6 M'lık nitrik asit konsantrasyonunda maksimuma ulaşır. Ancak nitrik asit konsantrasyonunun daha da arttırılmasıyla dağılım katsayısı

düşmektedir (Şekil 4.19). Bu durum nitrik asit ile uranil nitrat iyonları arasındaki rekabet dolayısıyla (Abdelhamid, 1987; Benedict ve Ark., 1981; Schulz ve Ark., 1987a).



Şekil 4.19 Uranil nitratın TBP ile ekstraksiyonunda nitrik asidin etkisi (Abdelhamid,1987).

Uranil nitrat TBP ile kompleksler yapar, ekstraksiyon bu komplekslerin organik fazdaki çözünürlüğüne dayanır. TBP ile metalin bağlanması TBP'nin P=O bağı üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Abdelhamid,1987).



4.5.2. TBP İmpregnasyonu

Uranyum işletmelerinde düşük pH'larda ve yüksek konsantrasyonlarda uranil nitrat içeren atık çözeltiler söz konusu olmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak aktif karbon, TBP ile impregne edildi.

Sulu nitrik asit çözeltilerinden uranyum kazanımı için TBP-impregne edilmiş aktif karbonların kullanımı batch denemeleriyle yapıldı. Öncelikle impregnasyon koşullarının belirlenmesine çalışıldı ve 6 M HNO₃ ile hazırlanmış (Ritcey ve Ashbrook, 1984a; Abdelhamid, 1987), 500 ppm'lik uranil nitrat çözeltileri kullanıldı. TBP seyreltilmeden ve seyreltilerek denemeler yapıldı ve aktif karbonun TBP-impregnasyonu için en uygun koşullar belirlendi. Seyreltici olarak genelde kullanılan kerosen yerine n-hekzan (Lee ve Ark., 2001) ile çalışıldı.

Hekzan-Kerosen Karşılaştırması (Schulz ve Ark., 1987a)

Kerosen ile karşılaştırıldığında, hekzan daha az yoğun ve daha az viskozdur. Düşük yoğunluk ve viskozitenin sağladığı birçok avantaj bulunmaktadır:

- kütle transferi artar.
- faz ayrılmasını hızlandırır ve böylece ekstraksiyon kontaktör kapasitesi artar.
- TBP fazı içinde sulu fazın daha düşük sürüklenme hızı olması nedeniyle daha saf bir uranyum ürünü sağlanır.

TBP-hekzan'ın, TBP-kerozen üzerindeki diğer bir avantajı da HNO_3 ile kimyasal bozunmaya karşı büyük bir dayanıklılık göstermesidir.

TBP için çözücü olarak kullanılan hekzanın en büyük dezavantajı, daha uçucu olması nedeniyle daha zararlı bir çözücü olmasıdır. TBP-kerozene göre, TBP-hekzan'ın uçuculuğunun fazla olması daha özenli bir çalışmayı gerektirir.

4.5.3. Optimum TBP impregnasyonu sonuçlarının belirlenmesi

Aktif karbonun TBP ile impregnasyonu için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla 6 M HNO_3 ile hazırlanmış 500 ppm'lik uranil nitrat çözeltileri kullanıldı. Değişen sürelerde ve farklı seyreltme

oranlarında hazırlanmış TBP/n-hekzan ile adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Yapılan denemelerin sonuçları ve uranyum adsorpsiyon verimleri çizelge 4.17’de görülmektedir.

Çizelge 4.17. Aktif Karbonun TBP ile İmpregnasyon Koşulları

	Çözeltide kalan uranyum miktarı (µg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K _D (mL/g)
TBP/24 saat	8855.33	3644.67	29.16	102.89
1:1 TBP/n-hekzan 24 saat	8632.14	3867.86	30.94	112.02
TBP/8saat	8121.21	4328.79	34.63	133.26
1:1 TBP/n-hekzan 8 saat	8007.50	4492.50	35.94	140.24

Alınan bu sonuçlara göre 1:1 TBP/n-hekzan oranı ve 8 saatlik karıştırma impregnasyon için optimum koşullar olarak belirlendi. Bu amaçla, TBP ve n-hekzan 8 saat karıştırıldı (Abbasi ve Streat, 1998), süzüldü ve 80°C’de etüvde kurutuldu.

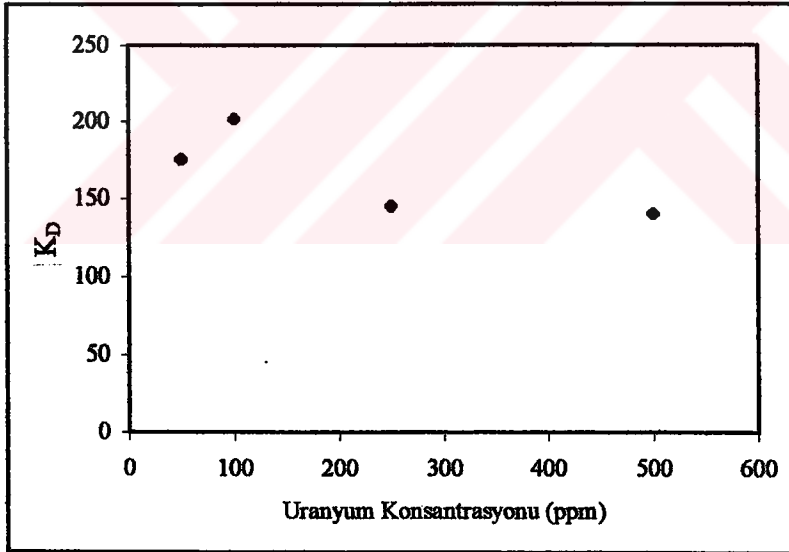
4.5.4. Uranyum konsantrasyonunun etkisi

TBP impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla uranyum konsantrasyonunun etkisi incelendi. Bu amaçla 50, 100, 250 ve 500 ppm’lik uranyum

çözeltileri hazırlandı ve impregne aktif karbonlarla 30°C'de 4 saat çalkalandı. Sonuçlar, çizelge 4.18 ve şekil 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.18 Uranyumun TBP-İmpregne Edilmiş Aktif Karbon ile Alımına Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

Uranyum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide kalan uranyum miktarı (μg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
50	734.75	515.25	41.22	175.31
100	1384.62	1115.38	44.62	201.42
250	3953.64	2296.36	36.74	145.21
500	8007.50	4492.50	35.94	140.24



Şekil 4.20. Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi.

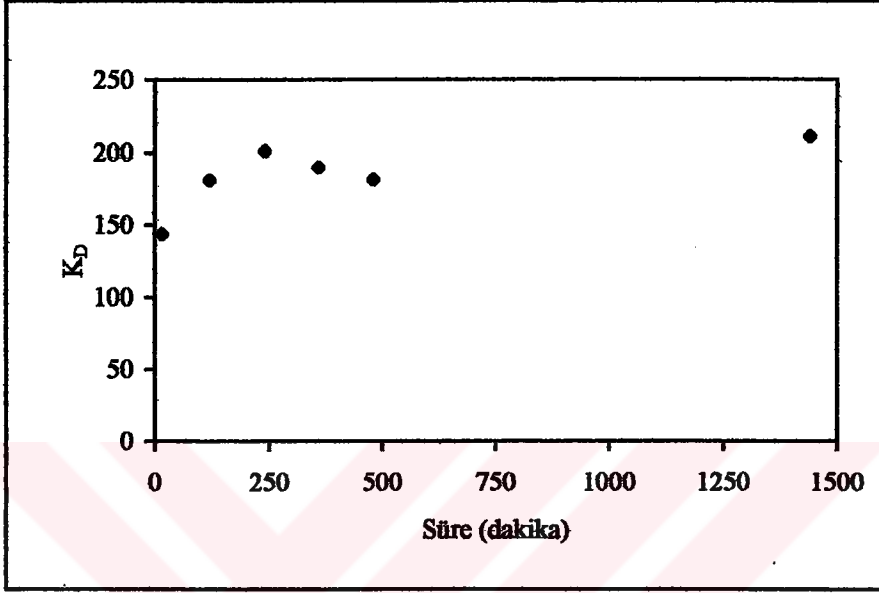
Çizelge 4.18 ve şekil 4.20'den de görüldüğü gibi uranyum konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e artışıyla adsorpsiyon yüzdesinde artış gözlenmekte, konsantrasyonun artışıyla da adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir. Bu sonuçlara göre maksimum alım 100 ppm'de gerçekleşmektedir.

4.5.5. Çalkalama süresinin etkisi

TBP impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla çalkalama süresinin etkisi incelendi. Bu amaçla 15 dakikadan 24 saate kadar değişen sürelerle 100 ppm'lik uranyum çözeltileri impregne aktif karbonlarla çalkalandı. Çizelge 4.19 ve şekil 4.21'den de görüleceği gibi 4 saatin sonunda adsorpsiyon dengesi kurulmaktadır.

Çizelge 4.19 Uranyumun TBP-İmpregne Edilmiş Aktif Karbon ile Alımına Çalkalama Süresinin Etkisi

Çalkalama Süresi (dakika)	Çözeltide kalan uranyum miktarı (μg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
15	1587.94	912.06	36.48	143.59
120	1450.15	1049.85	41.99	180.99
240	1384.62	1115.38	44.62	201.42
360	1420.28	1079.72	43.19	190.05
480	1447.92	1052.08	42.08	181.65
1440	1356.63	1143.37	45.74	210.70



Şekil 4.21 Uranyumun TBP-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alınma çalkalama süresinin etkisi

Çizelge 4.19 ve şekil 4.21’de çalkalama süresinin değişmesiyle TBP-impregne edilmiş aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunun değişimi gösterilmektedir. 15 dakikalık sürede adsorpsiyon verimi % 36.48 iken sürenin artışıyla, 1440 dakikalık çalkalama süresinin sonunda % 45.74’e kadar yükseldiği görülmektedir. 240 dakikalık çalkalama süresindeki % 44.62’lik adsorpsiyon veriminin de 1440 dakikadaki adsorpsiyon verimine yakın olduğu görülmektedir. Prosesin ekonomikliği de göz önüne alındığında 240 dakikalık çalkalama süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

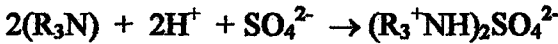
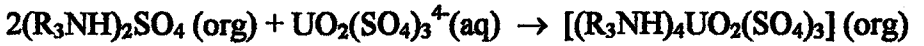
4.6. Aktif Karbonun TOA ile İmpregnasyonu (Tel ve Kınacı, 1991)

Asit liç işlemlerinde genellikle ekonomikliği ve daha az korozyona neden oluşundan dolayı sülfürik asit kullanılır. Uranyum ve sülfürik asit arasındaki reaksiyonları şu şekilde özetlemek mümkündür:

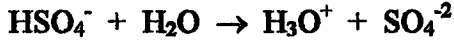
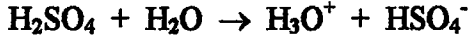


Uranyum, uranil sülfat kompleksi şeklinde çözeltiliye geçer.

Uzun zincirli organik aminler, uranil sülfat kompleks anyonu için sıvı anyon değişim ortamı olarak davranır.



Bilindiği gibi sülfürik asit, seyrelme derecesine bağlı olarak iki kademedeki iyonlaşan bir asittir.



Yüksek asit konsantrasyonlarında (düşük pH'ta) bisülfat majör anyonik kökü oluşturur. Asit konsantrasyonu düşükçe, sülfat iyonu pre-dominant kökü oluşturur.

Anyonik metal türleri aminlerle ekstrakte edilebilir. Amin-sülfat sistemi uranyum ekstraksiyonunda çok kullanılır. Sülfat sisteminde primer, sekonder ve tersiyer aminler iyi ekstraktantlardır (Ritchey ve Ashbrook, 1984a).

Uranyumun sülfürik asit liç likörlerinde UO_2^{2+} , UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ve $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ türlerinin bir karışımı şeklinde bulunması nedeniyle, uranyum katyon değiştirici ya da anyon değiştirici reçinelerle ekstrakte edilebilir.

1953 başlarında, Oak Ridge'deki araştırmacılar tarafından aminlerin anyonik bir kompleks olarak uranyumu ekstrakte edebildiği gözlenmiştir. Sıvı anyon değiştiriciler olarak davranan aminler, uranyum ekstraksiyonunda organofosfor bileşiklerinden daha seçicidir (Benedict ve Ark., 1981).

Trioctylamine: $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$



4.6.1. Aktif Karbon Üzerine Asidik Çözeltilerden Adsorpsiyon

Özellikle uranyum işletmelerinde cevher liç işlemleri sırasında yaygın olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Uranyumun gerek liç işlemlerinde gerekse solvent ekstraksiyonunda uranil sülfat formunda olması çeşitli proses adımlarında ortaya çıkan atıkların da göz önüne alınmasını gerektirmektedir. Bu düşünceden yola çıkılarak 500 ppm'lik stok uranil sülfat çözeltisi hazırlanmış ve optimum koşullarda pH 1-5 arasında 0.1 g aktif karbon, 50 ppm uranyum çözeltisi ile 30°C ve 4 saatlik süreyle çalkalanarak adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20 Uranyumun Aktif Karbon Üzerine Asidik Çözeltilerden Adsorpsiyonu

pH	Çözeltide kalan uranyum miktarı (µg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K _D (mL/g)
1	993.82	256.18	20.49	64.44
2	1050.22	199.78	15.98	47.56
3	1071.85	178.15	14.25	41.55
4	947.97	302.03	24.16	79.65
5	726.85	523.15	41.85	179.94

pH 5'te görülen artma çökme nedeniyle olabilir. Sülfatlı atıkların düşük pH değerlerinde olacağı bilindiğinden çalışmalara bu yönde devam edilmiştir. Bu amaçla uranil sülfat için selektifliği bilinen TOA'nın adsorban üzerine impregnasyonu ile denemeler yapılmıştır.

4.6.2. TOA İmpregnasyonu

Uranil sülfat çözeltilerinden uranyum kazanımı için TOA-impregne edilmiş aktif karbonların kullanımı batch denemeleriyle gösterilmiştir. Öncelikle impregnasyon koşullarının belirlenmesi için denemeler yapılmıştır. 2 M H_2SO_4 ile 500 ppm'lik $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ çözeltileri hazırlanmıştır. TOA seyreltilmeden ve seyreltilerek kullanılarak denemeler yapılmış ve aktif karbonun TOA-impregnasyonu için en uygun koşullar belirlenmiştir. Seyreltici olarak kerosen (Ritcey ve Ashbrook, 1984b) kullanılmıştır.

4.6.3. Optimum TOA İmpregnasyonu Sonuçlarının Belirlenmesi

Aktif karbonun TOA ile impregnasyonu için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla 2 M H_2SO_4 ile hazırlanmış 500 ppm'lik uranil sülfat çözeltileri kullanıldı. Değişen sürelerde ve farklı seyreltme oranlarında hazırlanmış TOA/kerosen ile adsorpsiyon denemeleri yapıldı. Yapılan denemelerin sonuçları ve uranyum adsorpsiyon verimleri çizelge 4.21'de görülmektedir.

Çizelge 4.21. Aktif Karbonun TOA ile İmpregnasyon Koşulları

	Çözültide kalan uranyum miktarı (µg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (µg)	% Adsorpsiyon	K _D (mL/g)
TOA/24 saat	10722.14	1777.86	14.22	41.45
1:1 TOA/kerozen 24 saat	10104.16	2395.84	19.17	59.28
TOA /8saat	10869.12	1630.88	13.05	37.51
1:1 TOA/kerozen 8 saat	10098.79	2401.21	19.21	59.44

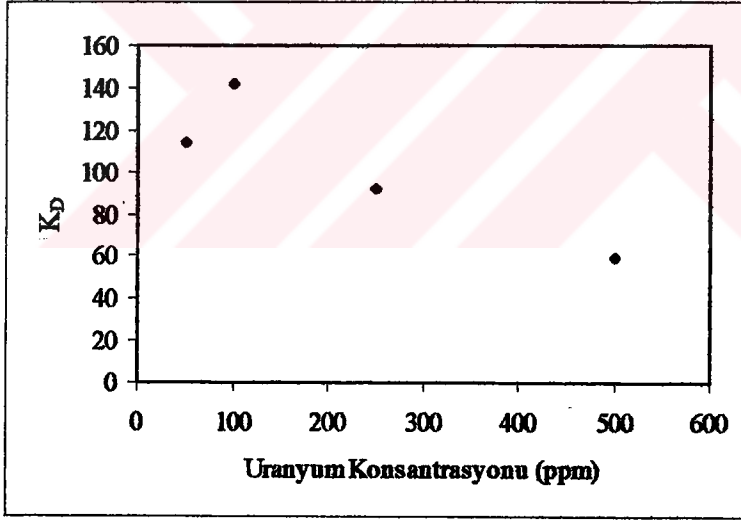
Alınan bu sonuçlara göre 1:1 TOA/kerozen oranı ve 8 saatlik karıştırma süresinde hazırlanan impregne aktif karbonların en yüksek alım verimine sahip olduğu görülmektedir. 8 saatlik sürenin sonunda süzme işlemi yapılmış ve 80°C'de etüvde kurutulmuştur.

4.6.4. Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

TOA impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla uranyum konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 50, 100, 250 ve 500 ppm'lik uranyum çözeltileri hazırlanmış ve impregne aktif karbonlarla 30°C'de 4 saat çalkalanmıştır. Sonuçlar, çizelge 4.22 ve şekil 4.22'de görülmektedir.

Çizelge 4.22. Uranyumun TOA-İmpregne Edilmiş Aktif Karbon ile Alımına Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

Uranyum Konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide kalan uranyum miktarı (μg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
50	857.45	392.55	31.40	114.45
100	1596.85	903.15	36.13	141.40
250	5534.95	715.05	11.44	92.30
500	10098.79	2401.21	19.21	59.44



Şekil 4.22 Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alımına uranyum konsantrasyonunun etkisi.

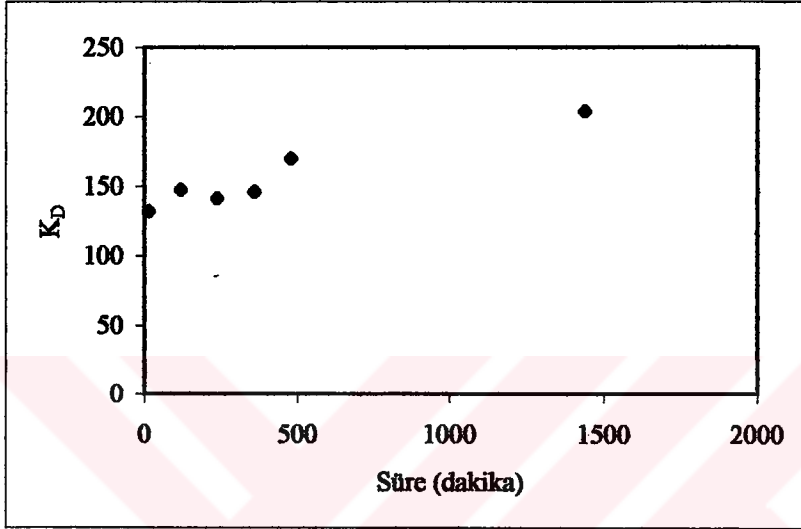
Çizelge 4.22 ve şekil 4.22'den de görüldüğü gibi uranyum konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e artışıyla adsorpsiyon yüzdesinde artış gözlenmekte, konsantrasyonun artışıyla da adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir. Bu sonuçlara göre maksimum alım 100 ppm'de gerçekleşmektedir.

4.6.5. Çalkalama süresinin etkisi

TOA impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla çalkalama süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 15 dakikadan 24 saate kadar değişen sürelerle 100 ppm'lik uranyum çözeltileri impregne aktif karbonlarla çalkalanmıştır. Çizelge 4.23 ve şekil 4.23'den de görüleceği gibi 4 saatin sonunda adsorpsiyon dengesi kurulmaktadır.

Çizelge 4.23. Uranyumun TOA-İmpregne Edilmiş Aktif Karbon ile Alımına Çalkalama Süresinin Etkisi

Çalkalama Süresi (dakika)	Çözeltide kalan uranyum miktarı (μg)	Adsorbanda tutulan uranyum miktarı (μg)	% Adsorpsiyon	K_D (mL/g)
15	1636.09	863.91	34.56	132.01
120	1572.41	927.59	37.10	147.48
240	1596.85	903.15	36.13	141.40
360	1577.16	922.84	36.91	146.28
480	1488.02	1011.98	40.48	170.02
1440	1377.57	1122.43	44.90	203.70



Şekil 4.23 Uranyumun TOA-İmpregne edilmiş aktif karbon ile alınma çalkalama süresinin etkisi.

Çizelge 4.23 ve şekil 4.23’de çalkalama süresinin değişmesiyle TBP-impregne edilmiş aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunun değişimi gösterilmektedir. 15 dakikalık sürede adsorpsiyon verimi % 34.56 iken sürenin artışıyla, 1440 dakikalık çalkalama süresinin sonunda % 44.90’a kadar yükseldiği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmalarla elde edilen sonuçlar özetlenerek önerilerle birlikte aşağıda verilmektedir:

- Bu çalışmada aktif karbon hazırlamak için başlangıç maddesi olarak mangal kömürü kullanılmıştır. Adsorban olarak kullanılacak aktif karbon, kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanmış ve hazırlamada etkin olabilecek parametreler olan, mangal kömürü/ZnCl₂ oranı ve karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu parametrelerin incelenmesi sonucunda, mangal kömürü ve ZnCl₂'ün 1:1 oranı ve 600°C'lik karbonizasyon sıcaklığı optimum hazırlama koşulları olarak belirlenmiştir.

- Aktif karbon hazırlarken asit ve su ile yıkama adımı çok önemlidir. Çünkü asitle yıkama ham aktif karbondaki çinko bileşikleri atığı, alkali ve toprak alkali metalleri, suyla yıkama ise bütün suda çözünen bileşenleri uzaklaştırmaktadır. Yıkama işleminin sonucunda karbonize örnekte kalan kimyasalların uzaklaştırılması ile karbon yapısındaki porozite artmaktadır.

- Poröz katıların adsorpsiyon yeteneği spesifik yüzey alanlarıyla tanımlanır. N₂ gazı adsorpsiyonuyla yüzey alanının saptanması, poröz katıların karakterizasyonu için kullanılan standart yöntemlerden biridir. Bu nedenle, hazırlanan aktif karbonun yüzey

alanı ölçülmüştür. Adsorpsiyon izotermi I. Tip izoterme uymaktadır ve bu da mikroporöz bir yapıya karşılık gelmektedir.

- Mangal kömüründen laboratuvar koşullarında kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden uranyum alımını etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Alım mekanizmasının çözelti pH'ı, uranyum konsantrasyonu, çalkalama süresi, adsorbanın tane boyutu, sıcaklık ve adsorban miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Optimum parametrelerin belirlenmesi ve uygulanması ile adsorpsiyon verimi % 92±4 olarak saptanmıştır.

- Katılar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH'ıdır. Metal iyonu adsorpsiyonunun pH'a bağıllığı, kompleks bir olaydır ve katılar üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunu etkiler. Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna pH'ın etkisi 2-8 arasında değişen pH aralıklarında incelenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi pH'ın artışıyla pH 5'e kadar artmakta ve sonra düşmeye başlamaktadır. Maksimum adsorpsiyon pH 5'te gözlenmektedir.

- 25-200 ppm arasındaki konsantrasyonlarda uranyum içeren standart çözeltiler kullanılarak, uranyum konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, 50 ppm'lik uranyum konsantrasyonunda adsorpsiyon verimi % 65.41 ve uranyumun aktif karbondaki dağılım katsayısı 472.66 mL/g olmaktadır. Çözeltide uranyum derişimi arttıkça

meydana gelen büyük yapılı inorganik polimerler nedeniyle uranyum alım veriminde konsantrasyon artışıyla azalma gözlenmektedir.

- Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi 5-480 dakika zaman aralıklarında incelenmiş ve adsorpsiyon veriminin çalkalama süresinin artışıyla arttığı gözlenmiştir. Prosesin ekonomikliği de göz önüne alınarak 240 dakikalık çalkalama süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

- Uranyum alımı üzerine tane boyutunun etkisi, farklı iki tane boyutu kullanılarak incelenmiştir. <0.125 mm tane boyutunda adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni, büyük boyutlu taneciklerde, uranyum çözeltisiyle etkileşmek için daha az dış yüzey alanı bulunmasıdır.

- Uranyum adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla nasıl değiştiği $30-70^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir. Sıcaklığın artışıyla uranyum adsorpsiyonunda da artış gözlenmektedir. Ancak ekonomik olması ve çalışma kolaylığı açısından 30°C , uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.

- $0.1-1.0$ g arasında üç farklı adsorban miktarı denenerek uranyum adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi incelenmiştir. Adsorban miktarının artışıyla, adsorpsiyon %'si artmakta fakat K_D düşmektedir. Bu nedenle 0.1 g'lık adsorban miktarı optimum parametre olarak belirlenmiştir.

- Bu adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve non-lineer Langmiur adsorpsiyon izotermine uygun olduğu saptanmıştır. Bu izoterme ilişkin bağıntıdan sabitler (b: 399.14, m: 35.14) olarak bulunmuştur.

- Ortamda bulunan diğer elementlerin aktif karbonda uranyum alımına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla uranyum yanında Ce(III), Na, Al, Fe(III), Sr(II), Mn(II) içeren çözeltiler aktif karbonla muamele edilerek uranyum alımındaki değişimler araştırılmıştır. Buna göre, bu elementlerin yanında uranyum adsorpsiyon veriminde bir değişme gözlenmemiştir.

- Uranyum işletmelerinde düşük pH'larda ve yüksek konsantrasyonlarda uranil nitrat içeren atık çözeltiler söz konusu olmaktadır. Ayrıca uranyum işletmelerinde cevher liç işlemleri sırasında yaygın olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Uranyumun gerek liç işlemlerinde gerekse solvent ekstraksiyonunda uranil sülfat formunda olması çeşitli proses adımlarında ortaya çıkan atıkların da göz önüne alınmasını gerektirmektedir. Bu ortamlar göz önüne alınarak aktif karbon, uranil nitrat içeren örnekler için TBP (Tributilfosfat) ile ve uranil sülfat içeren örnekler için de TOA (Trioktilamin) ile impregne edildi. Uranil nitrat ve uranil sülfatın değişen konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde, impregne aktif karbonlarla alım denemeleri yapıldı.

- Sulu nitrik asit çözeltilerinden uranyum kazanımı için TBP-impregne edilmiş aktif karbonların kullanımını incelendi. Öncelikle

impregnasyon koşullarının belirlenmesi için denemeler yapıldı. 6 M HNO_3 ile hazırlanmış, 500 ppm'lik uranil nitrat çözeltileri kullanıldı. TBP seyreltilmeden ve seyreltilerek impregnasyon denemeleri yapıldı ve aktif karbonun TBP-impregnasyonu için en uygun koşullar belirlendi. Seyreltici olarak n-hekzan kullanıldı.

- Optimum TBP impregnasyonu parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan denemelere göre 1:1 TBP/n-hekzan oranı ve 8 saatlik karıştırma impregnasyon için optimum koşullar olarak belirlendi. Ardından uranyum konsantrasyonu ve çalkalama süresinin etkisi incelendi.

- TBP impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla uranyum konsantrasyonu etkisi incelendi. Bu amaçla 50, 100, 250 ve 500 ppm'lik uranyum çözeltileri hazırlandı ve impregne aktif karbonlarla 30°C 'de 4 saat çalkalandı. Alınan sonuçlara göre maksimum alımın 100 ppm'de gerçekleştiği gözlemlendi.

- TBP impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla çalkalama süresinin etkisi incelendi. Bu amaçla 15 dakikadan 24 saate kadar değişen sürelerle 100 ppm'lik uranyum çözeltileri impregne aktif karbonlarla çalkalandı. Alınan sonuçlara göre 4 saatin sonunda adsorpsiyon dengesi kurulmaktadır.

- Özellikle uranyum işletmelerinde cevher liç işlemleri sırasında yaygın olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Uranyumun gerek liç işlemlerinde gerekse solvent ekstraksiyonunda uranil sülfat formunda olması çeşitli proses adımlarında ortaya çıkan atıkların da göz önüne alınmasını gerektirmektedir. Bu amaçla, uranil sülfat için selektifliği bilinen TOA'nın adsorban üzerine impregnasyonu ile denemeler yapılmıştır. Uranil sülfat çözeltilerinden uranyumun kazanımı için TOA-impregne edilmiş aktif karbonların kullanımı incelendi. Öncelikle impregnasyon koşullarının belirlenmesi için denemeler yapılmıştır. 2 M H_2SO_4 ile 500 ppm'lik $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ çözeltileri hazırlanmıştır. TOA seyreltilmeden ve seyreltilerek impregnasyon denemeleri yapılmış ve aktif karbonun TOA-impregnasyonu için en uygun koşullar belirlenmiştir. Seyreltici olarak kerosen kullanılmıştır.

- Optimum TOA impregnasyonu sonuçlarının belirlenmesi amacıyla yapılan denemelere göre 1:1 TOA/kerosen oranı ve 8 saatlik karıştırma impregnasyon için optimum koşullar olarak belirlendi. Ardından uranyum konsantrasyonu ve çalkalama süresinin etkisi incelendi.

- TOA impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla uranyum konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 50, 100, 250 ve 500 ppm'lik uranyum çözeltileri hazırlanmış ve impregne aktif karbonlarla $30^\circ C$ 'de 4 saat

çalkalanmıştır. Alınan sonuçlara göre maksimum alım 100 ppm'de gerçekleşmiştir.

- TOA impregne edilmiş aktif karbonların uranyum alım kapasitesinin belirlenmesi amacıyla çalkalama süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 15 dakikadan 24 saate kadar değişen sürelerle 100 ppm'lik uranyum çözeltileri impregne aktif karbonlarla çalkalanmıştır.

- Uranyumun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda elde edilen büyük adsorpsiyon verimi, uranyumun aktif karbon prosesiyle sulu ve asidik ortamlardan kazanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca hammadde çeşitliliği ve kolay hazırlanması onu avantajlı bir adsorban durumuna getirmektedir. Aktif karbon prosesi, yüksek adsorpsiyon verimi ve ekonomik olması nedeniyle, çevresel kontaminasyonun önlenmesinde ve uranyum yakıt çevrimine dayanan nükleer yakıt üretiminin çeşitli aşamalarında ortaya çıkan atıklardan uranyumun geri kazanılmasında kullanılabilir.

- Aktif karbonun selektif adsorpsiyonu, yüksek radyasyon kararlılığı ve yüksek saflığı bilinmektedir. Bu nedenle nükleer endüstride önemli diğer metallerin de üretilen aktif karbon üzerindeki davranışı ve buna ek olarak desorpsiyonu incelenmelidir. Ayrıca organik maddelerle impregne edilmiş aktif karbonların, uranyumun diğer bileşikleri ve toryum bileşikleri için kullanılabilirliği ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbasi, W.A., Streat, M., 1994. Adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon, *Separation Science and Technology*, 29 (9): 1217-1230.

Abbasi, W.A., Streat, M., 1998. Sorption of uranium from nitric acid solutions using TBP-Impregnated activated carbons, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16 (5): 1303-1320.

Abdel Raouf, M.W., Daifullah, A.A.M., 1997. Potential use of bone charcoal in the removal of antimony and europium radioisotopes from radioactive wastes, *Adsorption Science and Technology*, 15(8): 559-569.

Abdelhamid, M., 1987. Détermination des Paramètres de Dissolution du Yellow-cake. Production du Nitrate d'uranyle de Pureté nucléaire. Précipitation de l'AUC par les Gaz, Centre d'Etudes Nucléaires et Solaires, These de Magister, Haut Commissariat a la Recherche, Algerie, 165 p.

Ahmadpour, A., Do, D. D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34(4): 471-479.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ahmadpour, A., King, B. A., Do, D. D., 1998.** Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37: 1329-1334.
- Akyıl, S., 1996.** Uranyumun Ayrılmasında Kompozit İyon Değiştiricilerin Geliştirilmesi ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 104s.
- Akyıl, S., Aslani, M., Ölmez, Ş., Eral, M., 1996.** Kinetic studies of Uranium(VI) adsorption on a composite ion exchanger, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters*, 213(6): 441-450.
- Aslani, M., 1996.** İpek Fibroin ile Toryum Sorpsiyonu ve Düşük Düzeydeki Radyoaktif Atıklarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 124s.
- Aslani, M., Eral, M., Akyıl, S., 1998.** Separation of thorium from aqueous solution using silk fibroin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 238(1-2): 123-127.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Avom, J, Mbadcam, K. J., Noubactep, C., Germain, P., 1997.
Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to
activated carbons from palm-tree cobs, *Carbon*, 35(3): 365-369.

Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., 1981. Nuclear Chemical
Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008p.

Berkem, A. R., Baykut, S. F., 1977. Fizikokimya, İstanbul
Üniversitesi Yayınları, Sayı:2345, 1111s.

El-Nabarawy, Th., Petro, N. Sh., Abdel-Aziz, S., 1997a. Adsorption
characteristics of coal-based activated carbons. II. Adsorption of
water vapour, pyridine and benzene, *Adsorption Science and
Technology*, 15(1): 47-57.

El-Nabarawy, Th., Mostafa, M.R., Youssef, A.M., 1997b. Activated
carbons tailored to remove different pollutants from gas streams
and from solution, *Adsorption Science and Technology*, 15(1):
59-68.

Eral, M., Nükleer Yakıt Teknolojisi Ders Notları.

Florence, T. M., 1970. AAEC/TM552, paper 5.

Francais, C. A., 1958. Anal. Chem.,30, 50.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Furuya, E.G., Chang,H.T., Miura, Y., Noll, K.E., 1997.** A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 11: 69-78.
- Gregg, S.J., Sing, K. S. W., 1982.** Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, Second Edition, London, 303p.
- Güler, H., Şahiner, N., Ayçık, G. A., Güven, O., 1997.** Sulu Ortamlardan Uranyum Kazanılması ve Zenginleştirilmesi için Geliştirilen Yeni Bir Polimerik Adsorban, I. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, ÇNAEM, İstanbul, Bildiriler Kitabı, s.67.
- Hourieh, M.A., Alaya, M. N., Dabbagh, J., 1992.** Surface properties of carbonized Aleppo Pistachio (*Pistacia vera*) shells, *R. J. of Aleppo Univ. Basic Science Series*, 14: 65-84.
- Humayun, R., Karakas, G., Dahlstrom, P. R., Ozkan, U. S., Tomasko, D. L., 1998.** Supercritical fluid extraction and temperature-programmed desorption of phenol and its oxidative coupling products from activated carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37: 3089-3097.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J., 1991. Active Carbon, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, Poland, 279 p.

Johns, M. M., Marshall, W. E., Toles, C. A., 1998. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71: 131-140.

Kabay N., 1994. Modifiye Edilmiş Polimerik Amidoksim Reçinelerin Deniz Suyundan Uranyum Kazanımına Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, E.Ü. Araştırma Fonu Projesi, 93 NBE 003.

Kirk-Othmer, 1997. Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, V.24.

Kovacik, G., Wong, B., Furimsky, E., 1995. Preparation of activated carbon from western canadian high rank coals, *Fuel Processing Technology*, 41: 89-99.

Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y., Yamagishi, I., 1997. Separation of technetium from high-level liquid waste, *Radiochemistry*, 39(4): 299-303. (from Radiokhimiya)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- László, K., Bóta, A., Nagy, L. G., 1997.** Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions, *Carbon*, 35(5): 593-598.
- Lee, C. H., Suh, M. Y., Choi, K. S., Kim, J. S., Song, B. C., Jee, K. Y., Kim, W. H., 2001.** Separation of fission products from spent pressurized water reactor fuels by anion exchange and extraction chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis, *Analytica Chimica Acta*, 428: 133-142.
- Leitão, A., Rodrigues, A., 1995.** The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of intraparticle kinetic parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments, *The Chemical Engineering Journal*, 58: 239-244.
- Litman, R., Ch. R. Ott, R. Gingras, 1979.** Removal of low-level radioactivities from aqueous waste solutions with activated carbon, *Radiochemistry and Radioanalytical Letters*, 40(5): 309-318.
- Mostafa, M. R., 1997.** Adsorption of mercury, lead and cadmium ions on modified activated carbons, *Adsorption Science and Technology*, 15(8): 551-557.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Neretnieks, I.**, 1976. Analysis of some adsorption experiments with activated carbon, *Chemical Engineering Science*, 31: 1029-1035.
- Park, G. I., Park, H. S., Woo, S. I.**, 1999. Influence of pH on the adsorption of uranium ions by oxidized activated carbon and chitosan, *Separation Science and Technology*, 34(5): 833-854.
- Park, S-J., Jung, W-Y.**, 2001, Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal, *Carbon Science*, 2(1):15-21.
- Pradhan, B. K., Sandle, N. K.**, 1999, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, 37: 1323-1332.
- Qadeer, R., Hanif, J., Saleem, M., Afzal, M.**, 1992. Effect of alkali metals, alkaline earth metals and lanthanides on the adsorption of uranium on activated charcoal from aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters*, 165(4): 243-253.
- Qadeer, R., Hanif, J.**, 1994. Kinetics of uranium(VI) ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions, *Radiochimica Acta*, 65: 259-263.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Qadeer, R.; Saleem, M., 1997. Adsorption of UO_2^{2+} ions on activated charcoal: pH effect, *Adsorption Science and Technology*, 15(15): 373-376.

Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W., 1984a. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Elsevier Science Publishers, The Netherlands, Part I, 361 s.

Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W., 1984b. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Elsevier Science Publishers, The Netherlands, Part II, 737 s.

Sakaguchi, T., Nakajima, A., 1986. Recovery of uranium by immobilized polyhydroxyanthraquinone, *Separation Science and Technology*, 21(5): 519-534.

Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., Hanif, J., 1992. Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, 27(2): 239-253.

Saleem, M., Qadeer, R., Hanif, J., Afzal, M., 1994. Effect of pH on the adsorption of Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} ions on activated charcoal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 182(2): 415-419.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Schulz, W. W., Navratil, J. D., Bess, Teresa, 1987a. Science and Technology of Tributyl Phosphate, CRC Press, Inc., Volume II, Part A, Boca Raton, Florida, 127p.

Schulz, W. W., Navratil, J. D., Bess, Teresa, 1987b. Science and Technology of Tributyl Phosphate, CRC Press, Inc., Volume II, Part B, Boca Raton, Florida, 146p.

Şengül, F., Küçükgül, E. Y., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 153(9), 1-21.

Taner, M. F., 1983. Aktif Kömürler, Diploma Tezi, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Bornova-İzmir.

Tel, H., Kınacı, S. R., 1991. Uranyumun Kazanılmasında Solvent Ekstraksiyon Tekniğinin Geliştirilmesi, E. Ü. Araştırma Fonu Proje No: 89 NBE 001, İzmir, 40 s.

Teng, H., Serio, M. A., Mojtowicz, M. A., Bassilakis, R., Solomon, P. R., 1995. Reprocessing of used tires into activated carbon and other products, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34: 3102-3111.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Teng, H., Ho, J.-A., Hsu, Y.-F., Hsieh, C.-T., 1996.** Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation. 1. Effects of oxygen content in raw coals, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35: 4043-4049.
- Teng, H., Ho, J.-A., Hsu, Y.-F., 1997.** Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation-influence of coal oxidation, *Carbon*, 35(2): 275-283.
- Teng, H., Lin, H.-C., 1998.** Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation, *AIChE Journal*, 44(5): 1170-1177.
- Teng, H., Hsieh, C., 1998.** Influence of surface characteristics on liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37: 3618-3624.
- Teng, H., Yeh, T.-S., Hsu, L.-Y., 1998.** Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation, *Carbon*, 36(9): 1387-1395.
- Teng, H., Yeh, T.-S., 1998.** Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(1): 58-65.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 1987. Spektroskopi Okulu, Bilgi Dizini:14, Ankara, 223 s.

Tural H, 1981. Enstrümental Analiz (Spektroskopik Yöntemler), Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi, Bornova, 89 s.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986. VCH, Federal Republic of Germany, Fifth Completely Revised Edition.

Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A., Settle, F. A., 1988, Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Company, California.

Yalçın, M., Arol, A. İ., 1994. Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Progress in Mineral Processing Technology, Demirel and Ersayın (eds), Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5410 513 5, Proceedings of 5th Int. Mineral Processing Symp., Cappadocia, Turkey, 6-8 Sept. 427-430.

Youssef, A. M., Alaya, M. N., Nawar, N., 1994. Adsorption properties of activated carbons obtained from polymer wastes, *Adsorption, Science and Technology*, 11(4): 225-233.

Youssef, A. M., Mostafa, M. R., Dorgham, E. M., 1997. Coal-based activated carbons for the removal of sulphur dioxide via adsorption, *Adsorption Science and Technology*, 15(10): 803-814.



ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir’de tamamladı. 1989 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde üniversite eğitimine başlayarak 1993 yılında mezun oldu. 1993 yılında Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü’nde Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Ders aşamasına başlamadan önce bir yıl Ege Üniversitesi Yabancı Diller Bölümü’nde İngilizce hazırlık sınıfına devam etti. 1996 yılında yüksek lisansını tamamladı. 1996 yılında aynı bölümde doktora eğitimine başladı. 1998 yılında itibaren Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.