

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MELAMİN VE STİREN BAZLI AĞYAPI
KULLANILARAK SIVI NÜKLEER ATIKLARDAN SEZYUM VE
STRONSIYUMUN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Erhan KARABAYIR**

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR

Temmuz 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MELAMİN VE STİREN BAZLI AĞYAPI
KULLANILARAK SIVI NÜKLEER ATIKLARDAN SEZYUM VE
STRONSIYUMUN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

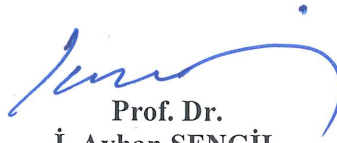
Erhan KARABAYIR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

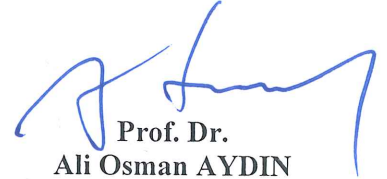
Bu tez 11/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Abdil ÖZDEMİR
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
Üye



Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye

Prof. Dr.
Erol KAM
Üye



Doç. Dr.
Ümit AY
Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Erhan KARABAYIR

11.07.2019

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim ve tez çalışmalarım sürecinde, bana bilgi birikimi ve tecrübesiyle her aşamada yardımcı olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarımın sonuçlarının değerlendirilmesi ve gerekli gördükleri noktalarda verdikleri tavsiyelerle tezime büyük katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN ve Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e Őükranlarımı sunarım.

Tezimde kullandığım polimerin sentezlenmesinde bana büyük yardımları olan Sayın Prof. Dr. Filiz ŐENKAL, Dr. Seval Bayülgen ile ICP-OES ve AAS analizlerinde bana yardımcı olan Dr. Yusuf Ziya YILMAZ'a ve bu tez çalışması sürecinde yardımlarını benden esirgemeyen değerli dostum Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN'a en içten minnet duygularımı sunarım.

Beni tüm eğitim öğretim hayatım boyunca gerek maddi gerekse manevi her açıdan destekleyen annem Fatma ve babam Rahmi KARABAYIR'a ayrıca anneannem Hamdiye ve dedem Mehmet KARAGÜZEL'e en içten teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine yardımcı olan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-02-09-048) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	8
2.1. Nükleer Yakıt Çevrimi	8
2.2. Radyoaktif Atıklar	9
2.3. Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması	11
2.3.1. Düşük düzeyli atıklar (DDA)	11
2.3.2. Orta düzeyli atıklar (ODA).....	11
2.3.3. Yüksek düzeyli atıklar (YDA).....	11
2.4. Sıvı Radyoaktif atıkların sınıflandırılması.....	12
2.5. Radyoaktif Atık Yönetimi	13
2.5.1. Radyoaktif atık yönetimi prensipleri	14
2.5.2. Radyoaktif atık yönetimi uygulamaları	14
2.6. Adsorpsiyon.....	16
2.6.1. Adsorpsiyon türleri.....	16
2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	16

2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	17
2.6.1.3. İyonik Adsorpsiyon	18
2.6.2. Adsorpsiyona etki eden parametreler	18
2.6.2.1. pH etkisi	18
2.6.2.2. Sıcaklık etkisi	19
2.6.2.3. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi	19
2.6.2.4. Temas süresinin etkisi	19
2.6.2.5. Adsorbanın tanecik boyutunun etkisi	19
2.6.2.6. Adsorbatın türü ve özellikleri	20
2.6.2.7. Yabancı iyon etkisi ve iyonik güç	20
2.6.2.8. Adsorban miktarının etkisi	20
2.6.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermi	21
2.6.3.1. Langmuir izotermi	21
2.6.3.2. Freundlich izotermi	22
2.6.3.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi	23
2.6.4. Adsorpsiyon kinetiği	25
2.6.4.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız kinetik modeli	26
2.6.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız kinetik modeli	26
2.7. Polimerler	28
2.7.1.1. Kopolimer çeşitleri	29
2.7.1.2. Isı karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler	30
2.7.1.3. Zincir yapılarına göre polimerler	31
2.7.2. Polimerlerin sentez şekilleri	33
2.7.2.1. Katılma polimerizasyonu	33
2.7.2.2. Kondenzasyon polimerizasyonu	35
2.8. Melamin	35
2.9. Polistiren	36
2.10. Stronsiyum ve Özellikleri	38
2.10.1. Stronsiyum izotopları	39
2.10.2. Stronsiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	40
2.10.3. Stronsiyumun nükleer atıklardan giderilmesi	41
2.10.4. Stronsiyumun kullanım alanları	42

2.11. Sezyum ve Özellikleri.....	43
2.11.1. Sezyum izotopları.....	44
2.11.2. Sezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	45
2.11.3. Sezyumun nükleer atıklardan giderilmesi.....	46
2.11.4. Sezyumun kullanım alanları.....	47
2.12. Çalışmanın Amacı	48

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	49
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.3 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Polimerin Sentezi	50
3.3.1. Polistiren küreciklerin hazırlanması	50
3.3.2. Polistiren kürelerin klorosülfonlandırılması.....	50
3.3.3. Klorosülfonlanmış poli(stiren) kürelerin klor içeriğinin saptanması	51
3.3.4. Civa (II) rodanür metodu.....	51
3.3.5. Reaktiflerin hazırlanması ve Cl ⁻ iyonunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi	51
3.3.6. Reçinelenin sülfamidasyonu.....	52
3.4. Sentezlenen MSBP'in Karakterizasyonu.....	52
3.4.1. SEM analizi	52
3.4.2. FT-IR analizi	53
3.4.3. XRD analizi	54
3.4.4. BET analizi	55
3.4.5. TGA ve DTA analizleri	55
3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	56
3.5.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması	56
3.5.2. Deneyin yapılışı.....	56
3.6. Sentezlenen MSBP için Optimum Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	57
3.6.1. pH etkisi.....	57

3.6.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	57
3.6.3. Temas süresinin etkisi	57
3.6.4. Sıcaklık etkisi	58
3.6.5. Adsorban miktarının etkisi	58
3.6.6. Partikül boyutunun etkisi.....	58
3.6.7. Aktif Cs ve Sr çözeltilerinin etkisi	58
3.7. Analizde kullanılan metotlar	59
3.7.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).....	59
3.7.1.1. Işın kaynakları	60
3.7.1.2. Atomlaştırıcılar	61
3.7.1.3. Monokromatörler	64
3.7.1.4. Dedektörler	64
3.7.2. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)	65
3.7.3. Gama spektroskopisi.....	66
3.7.3.1. Gama ışını	67
3.7.3.2. Gama ışınının madde ile etkileşimi.....	68
3.7.3.3. Gama ışını dedektörleri	70
3.7.4. Sıvı sintilasyon sayım sistemi	73
3.7.4.1. LSC'nin bileşenleri ve çalışma prensibi	77
3.7.4.2. Fotoçoğaltıcı tüpler	78
3.7.4.3. LSC'de kullanılan vialler	79
3.7.5. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR).....	80
3.7.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	82
3.7.8. Diferansiyel termal ve termogravimetrik analiz (DTA-TGA)	85

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	87
4.1. MSBP ile Cs ⁺ adsorpsiyon çalışmaları	87
4.1.1. Cs ⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	87
4.1.2. Başlangıç Cs ⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.....	88

4.1.3. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	90
4.1.3.1. Cs ⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygulanması	90
4.1.3.2. Cs ⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin uygulanması	92
4.1.3.3. Cs ⁺ adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin uygulanması.....	93
4.1.4. Temas süresinin Cs ⁺ adsorpsiyonuna etkisi.....	95
4.1.5. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonunda kinetik modellemelerin oluşturulması	96
4.1.5.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız denklemi.....	96
4.1.5.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız denklemi	97
4.1.6. Cs ⁺ adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	99
4.1.7. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi.....	100
4.1.8. Kullanılan adsorban miktarının Cs ⁺ adsorpsiyonuna etkisi.....	102
4.1.9. Partikül boyutunun Cs ⁺ adsorpsiyonuna etkisi	103
4.1.10. MSBP ile Cs-137 radyoizotopunun adsorpsiyonu	104
4.2. MSBP ile Sr ²⁺ adsorpsiyon çalışmaları	105
4.2.1. Sr ²⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi	105
4.2.2. Başlangıç Sr ²⁺ konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi	107
4.2.3. MSBP üzerine Sr ²⁺ adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	109
4.2.3.1. Sr ²⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygulanması	109
4.2.3.2. Sr ²⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin uygulanması	110
4.2.3.3. Sr ²⁺ adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin uygulanması	111
4.2.4. Temas süresinin Sr ²⁺ adsorpsiyonuna etkisi.....	111

4.2.5. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda kinetik modellemelerin oluşturulması	113
4.2.5.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız denklemi	113
4.2.5.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız denklemi	113
4.2.6. Sr^{2+} adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	114
4.2.7. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi.....	115
4.2.8. Kullanılan adsorban miktarının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi	117
4.2.9. Partikül boyutunun Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi	118
4.2.10. MSBP ile Sr-90 radyoizotopunun adsorpsiyonu	119
4.2.11. Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının çözelti içerisinde birlikte bulunmalarının adsorpsiyona etkisi.....	120
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	122
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	136

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AMP	: Amonyum fosfomolibdat
b	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
BET	: Brauner Emmet Teller
Bq	: Becquerel
CS-PS	: Klorosülfolanmış Polistiren
D-R	: Dubinin Radushkevich
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DVB	: Divinil benzen
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HDEHP	: Bis-di-etil-heksil fosforik asit
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
keV	: Kiloelektron volt
Kf	: Freundlich sabiti
LRW	: Sıvı radyoaktif atık
LSC	: Sıvı sintilasyon sayım sistemi
MeV	: Megaelektron volt
MSBP	: Melamin ve stiren bazlı polimer
1/n	: Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti
NMP	: 2-Metil pirolidon
PAN	: Poliakrilonitril
PS	: Polistiren
R ²	: Korelasyon katsayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

XRD : X-ışını Kırınımı Spektroskopisi
ε : Polanyi potansiyeli



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Nükleer yakıt çevirimi	9
Şekil 2.2. Zincir yapısına göre polimerler.....	31
Şekil 2.3. Poröz yapıdaki bir polimerin SEM görüntüsü	33
Şekil 2.4. Melaminin kimyasal yapısı	35
Şekil 2.5. Melamin ve teraftalaldehit ile gerçekleşen tipik bir Schiff baz mekanizması.....	36
Şekil 2.6. Polistiren sentez mekanizması	38
Şekil 2.7. Cs-137 izotopunun kararlı Ba-137 ve kararsız Ba-137m'e dönüşüm şekli	44
Şekil 3.1. Polistiren kürelerin klorosüfolandırılması	51
Şekil 3.2. Klorosüfolandırılmış polistiren kürelerin melamin ile sentez mekanizması.....	53
Şekil 3.3. MSBP'nin adsorpsiyon öncesi elde edilen SEM görüntüsü	54
Şekil 3.4. a) MSBP yüzeyinin Cs adsorpsiyonu sonrası b) Sr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.....	54
Şekil 3.5. Melamin ve stiren bazlı polimerin (MSBP) FTIR spektrumu	55
Şekil 3.6. MSBP polimerine ait XRD spektrumu	55
Şekil 3.7. Melamin ve stiren bazlı Polimerin Termal Analiz Eğrisi	56
Şekil 3.8. Tek ve çift ışın yollu AAS	60
Şekil 3.9. Oyuk katot lambası	61
Şekil 3.10. Alevli atomlaştırıcı	63
Şekil 3.11. Grafit fırınlı tüpün yapısı	64
Şekil 3.12. Gama spektroskopisi.....	68
Şekil 3.13. Sodyumun (Na) Neona (Ne) dönüştüğü ışın serisi	69
Şekil 3.14. Fotoelektrik olay	70
Şekil 3.15. Compton saçılması.....	70

Şekil 3.16. Çift oluşumu	71
Şekil 3.17. Bir radyasyon ölçüm cihazının yapısı.....	71
Şekil 3.18. Sintilasyon dedektörü	72
Şekil 3.19. Yarı-iletken dedektör	73
Şekil 3.20. Germanyum dedektör yapısı	74
Şekil 3.21. Sıvı sintilasyon sayım cihazı.....	75
Şekil 3.22. Quench'e uğramış bir örneğin spektrumu	77
Şekil 3.23. Quench eğrisi	77
Şekil 3.24. LSC cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri.....	78
Şekil 3.25. Fotoçoğaltıcı tüpün yapısı.....	79
Şekil 3.26. LSC' de kullanılan vialler.....	80
Şekil 3.27. IR spektroskopisinin şematik gösterimi.....	82
Şekil 3.28. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışma şeması.....	83
Şekil 3.29. XRD' nin şematik gösterimi	86
Şekil 4.1. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	89
Şekil 4.2. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonun etkisi.....	90
Şekil 4.3. MSBP'nin kapasitesinin başlangıç Cs ⁺ konsantrasyonu ile değişimi....	91
Şekil 4.4. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi	92
Şekil 4.5. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi.....	94
Şekil 4.6. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait D-R izotermi	95
Şekil 4.7. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	97
Şekil 4.8. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız eşitliği.....	98
Şekil 4.9. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği	99
Şekil 4.10. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	100
Şekil 4.11. MSBP'nin Cs ⁺ adsorpsiyonuna ilişkin 1/T ve ln kd arasındaki ilişki..	102
Şekil 4.12. Değişen adsorban dozajının Cs ⁺ adsorpsiyonuna etkisi.....	104
Şekil 4.13. Değişen adsorban miktarının Cs ⁺ adsorpsiyonuna etkisi.....	104
Şekil 4.14. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi	105
Şekil 4.15. MSBP üzerine Sr ²⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi	107

Şekil 4.16. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	109
Şekil 4.17. MSBP'nin kapasitesinin başlangıç Sr^{2+} konsantrasyonu ile değişimi .	109
Şekil 4.18. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi	110
Şekil 4.19. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi	111
Şekil 4.20. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait D-R izotermi	112
Şekil 4.21. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	113
Şekil 4.22. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız eşitliği	114
Şekil 4.23. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği	115
Şekil 4.24. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	116
Şekil 4.25. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln kd$ arasındaki ilişki .	117
Şekil 4.26. Değişen adsorban dozajının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi	119
Şekil 4.27. Değişen adsorban miktarının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi	119
Şekil 4.28. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi	120

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması	17
Tablo 2.2. Stronsiyum izotopları.....	39
Tablo 2.3. Stronsiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	41
Tablo 2.4. Sezyum izotopları	45
Tablo 2.5. Sezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	46
Tablo 3.1. AAS' de bulunan alev tipleri	64
Tablo 3.2. IR bölgeleri	81
Tablo 4.1. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisine ait veriler	88
Tablo 4.2. Cs ⁺ adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	90
Tablo 4.3. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait veriler	96
Tablo 4.4. Farklı sıcaklık değerlerinde MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna ait veriler	100
Tablo 4.5. MSBP'nin Cs ⁺ adsorpsiyonuna ilişkin 1/T ve ln kd değerleri.....	102
Tablo 4.6. MSBP'nin Cs ⁺ adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.....	102
Tablo 4.7. Cs ⁺ adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	103
Tablo 4.8. MSBP üzerine Cs ⁺ adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisine ait veriler	105
Tablo 4.9. MSBP ile Cs-137 radyoizotopunun adsorpsiyonuna ait veriler.....	106
Tablo 4.10. MSBP üzerine Sr ²⁺ adsorpsiyonunda pH değiminin etkisine ait veriler	107
Tablo 4.11. Sr ²⁺ adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi	108
Tablo 4.12. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Sr ²⁺ adsorpsiyonuna ait veriler	113

Tablo 4.13. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait veriler	116
Tablo 4.14. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln kd$ değerleri	117
Tablo 4.15. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler	118
Tablo 4.16. Sr^{2+} adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	118
Tablo 4.17. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda partikül boyutunun etkisine ait veriler	120
Tablo 4.18. MSBP ile Sr-90 adsorpsiyonuna ait veriler	121
Tablo 4.19. Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının birlikte buldukları zamanki adsorpsiyon verimleri	122



ÖZET

Anahtar kelimeler: Sezyum, stronsiyum, melamin, polistiren, adsorpsiyon

Radyoaktif atık yönetiminde yaklaşık 30 yıl yarılanma ömrüne sahip olan sezyum ve stronsiyumun giderimi son derece önem arz etmektedir. Bu çalışmada, melamin ve stiren bazlı polimerik sorbent sentezlenmiş ve FTIR, XRD, SEM, BET ve TGA ile karakterize edilmiştir. Melamin ve stiren bazlı polimer (MSBP) çözeltilerden Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda, melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonu davranışları pH, adsorban miktarı, başlangıç Cs^+ ve Sr^{2+} konsantrasyonları, temas süresi, sıcaklık ve partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak çalışıldı. Ayrıca, radyoaktif stronsiyum ve sezyumun adsorpsiyon verim yüzdeleri LSC (sıvı sintilasyon sayıcı) ve gama spektroskopisi kullanılarak araştırıldı. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyarlanmıştır. Melamin bazlı polimer maksimum adsorpsiyon kapasitesine Cs^+ için 333 mg.g^{-1} 'da, Sr^{2+} için $142,9 \text{ mg.g}^{-1}$ 'da ulaşmıştır. MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonunda serbest enerji (ΔG), entropi (ΔS) ve entalpi (ΔH) değişimi gibi termodinamik parametreler 293 K, 303 K, 313 K, 323 K ve 333 K'de beş farklı sıcaklıkta incelendi. Stronsiyum için pozitif ΔH^0 değerleri endotermik ve sezyum için negatif ΔH^0 değerleri egzotermik özellikte adsorpsiyon mekanizması anlamına gelir. Sırasıyla, negatif Gibbs serbest enerji ΔG ve pozitif ΔS değerleri hem Cs^+ hem de Sr^{2+} 'un MSBP üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve tersinmez olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Kinetik parametrelerin bir fonksiyonu olarak yalancı birinci ve ikinci derece hız denklemleri araştırıldı. Ve hem Cs^+ hem de Sr^{2+} 'un MSBP üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece hız denkleminin daha kullanışlı olduğu görüldü.

REMOVAL OF CESIUM AND STRONTIUM FROM LIQUID NUCLEAR WASTE BY USING MELAMINE AND STYRENE BASED NETWORK

SUMMARY

Keywords: Cesium, strontium, melamine, styrene, adsorption.

Removal of strontium and cesium have a vital importance for radioactive waste management because of their long half-life about 30 years. In this work melamine and styrene based polymeric sorbent was synthesized and characterized by FTIR, XRD, SEM, BET and TGA. Melamine styrene based polymer (MSBP) utilized as an adsorbent for removing Cs^+ and Sr^{2+} ions from solution. In this respect, adsorption behaviors of Cs^+ and Sr^{2+} onto melamine styrene based polymer was studied as a function of pH, amount of adsorbent, initial Sr^{2+} and Cs^+ concentration, contact time, temperature and particle size. Also, adsorption rate of radioactive strontium and cesium were investigated by using LSC (liquid scintillation counter) and gamma spectroscopy. The adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. Melamine based polymer reached maximum adsorption capacity for Cs^+ as 333 mg.g^{-1} , for Sr^{2+} as $142,9 \text{ mg.g}^{-1}$. At five different temperatures of 293 K, 303 K, 313 K, 323 K and 333 K the thermodynamic parameters such as free energy ΔG , entropy ΔS and enthalpy ΔH of Cs^+ and Sr^{2+} adsorption on MSBP were examined. Adsorption mechanism presented endothermic feature for strontium with positive ΔH values and exothermic feature for cesium with negative ΔH values. The negative values of Gibbs free energy ΔG and the positive entropy ΔS revealed that both Cs^+ and Sr^{2+} adsorption on MSBP occurred spontaneously and irreversible, respectively. Pseudo first order and second order rate equation were investigated as a function of kinetic parameters. And it was seen that pseudo second order rate equation was more convenient for adsorption of both Cs^+ and Sr^{2+} onto MSBP.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nükleer enerji, her ne kadar çok tehlikeli olarak atfedilse de son yılların en önemli enerji kaynaklarından biridir ve muhtemelen geleceğin de en mühim enerji kaynakları arasında yerini alacaktır. Petrol ve doğalgaz gibi enerji kaynaklarının sadece bazı bölgelerde çokça bulunması ve bu kaynakların yenilenebilir kaynaklar olamamasından ötürü birçok ülke nükleer enerjiden yararlanma yoluna gitmiştir. Nükleer santrallerin bir numaralı problemi enerji üretimi için nükleer yakıtın yanması ile oluşan nükleer atıkların bertaraf edilmesidir [1-3].

Radyoaktif atıkların bertarafında uzun süreli tecrübeye sahip olan ülkeler, bu tecrübelerine rağmen yeni teknolojik atılımlara uyumlu olarak metotlarını geliştirmeye ve atıkların çevreye olan zararını ekonomide göz önünde bulundurularak minimuma indirme araştırmalarını sürdürmektedirler. Ülkemizde henüz bir nükleer güç reaktörü bulunmamasına karşın bilindiği üzere Mersin Akkuyu' da Rusya'yla yapılan antlaşmayla Türkiye'nin ilk güç reaktörünün inşaatı için temel atılmıştır. Ve yine yakın zamanda Sinop da ikinci bir güç reaktörü kurulması amacıyla Japonya ile protokol imzalanmıştır. Ve bu gelişmelerin neticesinde "Nükleer Güç Santrallerinin Kurulması ve İşletilmesi ile Enerji Satışı"na ilişkin kanun yürürlüğe girmiştir. Bu nedenlerle radyoaktif atıkların giderilmesiyle alakalı çalışmalar son zamanlarda oldukça ehemmiyet kazanmıştır. Radyoaktif atıkların bertarafında, sıvı atıkların dekontaminasyon işlemlerini gerçekleştirip kabul edilebilir aktivitede çevreye deşarj edilmesi ve konsantre hale gelmiş atıkların nihai depolanması hedefiyle, yeni inorganik ve polimerik adsorbanların sentezlenmesi üzerine çalışmalar sürmektedir [2].

Nükleer santrallerdeki sıvı radyoaktif atıkların giderimi için kullanılan; elektrokimyasal yöntemler, elektrokoagülasyon, çözücü ekstraksiyonu, birlikte

çöktürme, iyon değişimi/adsorpsiyon, membran prosesler ve buharlaştırma, radyokimyasal ayırma metotlarından bazılarıdır. Bunlar arasında iyon değişimi ve adsorpsiyon hem proseslerin kolay hem de maliyetlerinin düşük olması nedeniyle sıvı radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında en sık başvurulan yöntemlerdendir. Adsorbanların ağır metalleri ve radyoaktif iyonları yüzeyde tutması; kompleksleşme, iyonik değişim, hidrofobik kuvvetler ve elektrostatik etkileşimler ile ilgili olduğu öngörülmektedir.

Son yıllarda sıvı radyoaktif atıkların dekontaminasyonunda adsorbanlar çokça kullanılmaktadır. Bu maksatla sentezlenen pek çok adsorban mevcuttur. Bu adsorbanların bir bölümü düşük adsorpsiyon kapasitesine ve yavaş adsorpsiyon kinetiğine sahiptirler buda adsorpsiyon prosesinin dengelenmesi için uzun sürelere gereksinim olduğunu göstermektedir diğer bir bölüm adsorban ise yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve hızlı bir adsorpsiyon kinetiğine sahip olmasına karşın tekrar kullanımları mümkün değildir.

Farklı metal iyonlarına ait özellikler ve bunların giderimi için kullanılan adsorbanların yüzey spesifikasyonları çözelti şartlarıyla farklılaşabilir. Adsorban yüzeyindeki bu farklılaşmalar adsorpsiyon prosesini oldukça etkiler. Adsorbatın adsorban üzerine sorpsiyonu; elektrostatik kuvvetler, kompleksleşme, iyon değişim mekanizması gibi ayrı ya da birlikte meydana gelen proseslerdir.

Nükleer santrallerde oluşan radyoaktif sıvı atıklardan arıtılacak olan radyoizotoplar atık içerisinde başka iyonlarla beraber ve çoğunlukla oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu sebeple arıtılacak olan radyoizotopları selektif bir şekilde ayırabilecek ve stabil hale getirebilecek, kapasitesi yüksek, kimyasal maddelere ve iyonlaştırıcı radyasyona karşı dayanıklı çabuk dengeye gelebilen yani hızlı bir kinetiğe sahip adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorbanların bu özelliklere sahip olmasının yanı sıra, radyonüklitlerin adsorpsiyonundan sonra çevreye yayılmasını engellemek ve nihai depolanmayı sağlamak için iyi bir stabilizasyon işlemlerine tabi tutulmasına gereksinim vardır [2, 4].

Nükleer enerji santrallerinde nükleer yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan fisyon ürünlerinden en önemlileri ve en bilinenleri II.A grubunda toprak alkali bir metal olan Sr-90 ve I.A grubunda alkali bir metal olan Cs-137'dir. Bu radyonüklitlerin takribi yarı ömürleri 30 senedir ve diğer oluşan fisyon ürünlerine nazaran oldukça uzun yarı ömre sahip olmaları nedeniyle zaman geçtikçe nükleer atık içerisindeki aktivitenin büyük bir kısmını oluştururlar bu sebep dahilinde de bu radyoizotoplar nükleer atıklardan giderilmesi gereken en mühim radyonüklitlerdir. Bu radyonüklitlerin selektif bir biçimde tutulması ve çevreye sızmayacak bir biçimde saklanması önemlidir. Nükleer yakıtın yanması sonucu oluşan fisyon ürünlerinden olan sezyum ve stronsiyum gibi uzun yarılanma süresine sahip, zehirli radyonüklitlerin sıvı radyoaktif atıklardan arıtılması, insan sağlığı ve çevre güvenliği bakımından önem arz etmektedir, bunun yanı sıra depolama sorunlarını azaltır ve radyoaktif atıkların son olarak çevreye salınmasını kolaylaştırır [5-7].

Sezyumun ve stronsiyumun radyoaktif sıvı atıklardan uzaklaştırılmasında kullanılan selektif pek çok organik iyon değiştirici adsorban bulunmasına karşın bunların kullanımı, yüksek aktivitedeki iyonlaştırıcı radyasyona karşı dayanıksız olmaları sebebiyle sınırlıdır. Radyonüklitlerin nihai depolama esnasında maruz kaldıkları yüksek radyasyon organik iyon değiştiricilerin yapısının deforme olmasına ve buda radyoizotopların yer altından çevreye sızmasına neden olur. İnorganik iyon değiştirici sorbentler, organik sorbentlerle karşılaştırıldıklarında, termal stabilite, yüksek seviyelerdeki radyasyona gösterdikleri dayanıklılık ve atıkların nihai depolanmasına uyumları gibi pek çok avantajları mevcuttur. Nükleer atıklardan radyoizotopların uzaklaştırılmasında çoğunlukla periyodik cetvelde III. ve IV. grupta bulunan metallerin; Ti-Si, Zr-Si, Ti-Zr, Ti-Zr-Si gibi hidrat oksitleri ya da fosfatlarından (Ti ve Zr fosfatlar gibi) yararlanılır. Bu inorganik iyon değiştiriciler, kimyasallara olan stabilite, termal ve iyonlaştırıcı radyasyona karşı gösterdikleri direnç, seçicilikleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksekliği gibi pozitif özellikleri ile öne çıkmış ve pek çok araştırmaya konu olmuşlardır. Fakat bu adsorbanların büyük çoğunluğunun düzensiz amorf bir yapıya sahip olmasından dolayı sentezlenen adsorbanlar tekrar kullanımları zayıf ve ince taneli tozlar halindedir buda büyük kapasiteli kolon çalışmaları için elverişsizdir. Kolon çalışmaları için sentezlenen adsorbanların granül

bir yapıya sahip olması lazımdır. Ancak bu adsorbanların granüler formda sentezlenmesi zordur, ince partiküler formdaki tozlarda adsorban miktarının azalmasına ve süzme esnasında zorluklara sebebiyet verebilirler. Adsorbanların büyük bir kısmı kolon çalışmaları için elverişli granül formda partiküller olarak sentezlenebilmelerine rağmen, granüler partiküllerin mekanik dirençleri genellikle düşük olabilmekte ve çözelti ile etkileşime girdiğinde bozunup, koloidal tanecikler meydana getirecek biçimde peptize olabilmektedirler [5-11].

Son dönemlerde, radyoaktif sıvı atıkların arıtılmasında çeşitli organik-inorganik kompozit iyon değiştirici adsorbanların sentezlenmesi araştırmaları önem kazanmıştır. Kompozit iyon değiştirici bir reçinede; inorganik kısımlar radyoizotopların tutunabildiği aktif bileşenler, organik kısımlar ise inert bağlayıcılar olarak görev yapmaktadırlar. Böylece kompozit reçinelerdeki organik bağlayıcı olarak görev alan kısmın deforme olması halinde bile çevreye herhangi bir radyoizotop sızmamaktadır ve buda atıkların güvenli bir şekilde depolanmasına olanak sağlamaktadır.

Kompozit iyon değiştirici reçineler, inorganik ya da organik maddelerin bir araya getirilmesiyle bir veya birden çok iyon değiştiriciden meydana gelmektedirler. Kompozit reçinelerin imal edilmesindeki amaç, kendiliğinden granül forma gelemeyen ya da zayıf bir şekilde granül haline gelebilen iyon değiştirici materyallerden kolon çalışmaları için elverişli ve uygun kuvvette granül partiküller elde etmektir. Kompozit reçineler diğer iyon değiştirici reçinelerle kıyaslandığında; yüksek selektivite, iyi ve hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahip olma, kimyasallara gösterdikleri direnç, ısı ve iyonlaştırıcı radyasyona karşı dayanıklılıkları gibi avantajlara haizdirler [4].

Sebesta 1990'ların başlarında poliakrilonitril'in (PAN) pek çok iyon değiştirici ile bağlayıcı görevinde kullanımını başarmıştır. Sebesta farklı yöntemlerle inorganik adsorbanların bağlayıcı polimerler üzerine tutturarak kompozit iyon değiştiriciler sentezlemiştir. Radyoaktif sıvı atıklardan sezyumun giderimi için, organik bağlayıcı olan PAN ile sezyuma karşı yüksek seçicilik gösteren amonyum fosfomolibdatı (AMP) kombine edip bir kompozit adsorban elde etmiştir [12]. Sarı renkte kristal

formda olan amonyum fosfomolibdat (AMP) $[(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 3H_2O]$, inorganik iyon değiştirici bir kimyasaldır ve sezyum için bir hayli selektiftir. AMP'nin sezyum ile iyon değiştirme mekanizması; AMP'nin kristal yapısında bulunan NH_4^+ iyonlarının Cs^+ iyonları ile eş stokiyometride yer değiştirmesini içerir. Küresel halkalı bir yapıya sahip olan kompleks fosfomolibdat $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ iyonu, bu kompleks iyonunun kristal forma sahip amonyum tuzunun merkezinde bulunan PO_4^{3-} grubu ile oktahedral $12MoO_6$ 'ın bir araya gelmesiyle oluşur. Su moleküllerine tutunan amonyum iyonları büyük ihtimalle burada bulunan eksi yüklü iyon küreleri arasına sızmaktadır. Ayrıca Smit ve Van, AMP'nin yapısında bulunan amonyum iyonlarının Cs^+ iyonlarına karşı ilgisinin, Na^+ , K^+ , Rb^+ gibi tek değerlik elektronuna sahip iyonlara nazaran daha yüksek olduğunu kanıtlamışlardır [13].

Son dönemlerde önem kazanan yeni çalışmalarından biri de polimer yapıdaki fiberlerden bir sorbent gibi faydalanılmasıdır. Adsorpsiyon yapabilecek çok sayıda aktif bölge içeren yüzey alanlarına ve hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahip olmaları, üretiminin ekonomik olması ve kolon uygulamalarındaki kolaylıktan ötürü sıvı atıklardan eser ve ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadırlar. Özellikle karbon, polietilen, poliester, tetrazin, amidoksim, hidroksan, amino ve fosfo gruplarını yapısında bulunduran yenilenmiş fiberler daha efektif kullanılmıştır [9, 10].

Farklı tipte radyoizotoplar bulunduran sıvı radyoaktif atıklardan Sr-90 aktivitesini belirlemek için Sr-90'ı tutacak kimyasal bileşikler ve reçinelerden yararlanılır. Nükleer santrallerde meydana gelen kazalar sonucu çevreye sızan lantanit ve aktinit gibi radyonüklitlerin bir bölümü, bis-di-etil-heksil fosforik asit HDEHP ile kompleks oluşturarak ortamdaki uzaklaştırılırlar. Bunun haricinde üretilen 'Sr resin' adlı stronsiyum reçinesinden de radyoaktif sıvı çözeltilerden stronsiyum 90'nın giderilmesinde çokça faydalanılmaktadır. Fakat bu reçineler oldukça maliyetli olmalarından dolayı genellikle laboratuvar uygulamalarındaki numunelerin Sr-90 aktivitesinin belirlenmesinde kullanılırlar [14-18].

Sıvı radyoaktif atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasıyla alakalı pek çok araştırma mevcuttur. Yürütülen araştırmalardan birkaçı poliakrilonitriller (PAN) üzerinedir.

İnorganik materyallerin tutulmasında iyi bir peletleme yeteneği, inorganik maddelerle kuvvetli adhezyon güce sahip olma, organik çözücüler içerisinde çözünürlüğünün iyi olması ve kimyasal kararlılığından ötürü sıklıkla başvurulan organik bağlayıcılardandır. Yusun ve arkadaşları araştırmalarında, silika ve alüminanın natürel bir hali olan klinoptilolit zeolitden aktif komponent olarak faydalanmış ve PAN ise inert bağlanma polimeri olarak kullanmıştır. Elde edilen PAN/zeolit kompoziti çözeltilerden stronsiyum iyonunun adsorpsiyon ile gideriminde görev almıştır [19].

Ayrıca sıvı radyoaktif atıklardan stronsiyum 90'nın uzaklaştırılmasında stronsiyum için yüksek selektiviteye sahip inorganik iyon değiştirici olan antimonik asit (H_2SbO_4) sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kapsamda L. Zang ve arkadaşları, sol-jel metoduyla stronsiyuma karşı oldukça seçici yeni bir $Sb(III)/Sb_2O_5$ sorbenti sentezlemişlerdir. Bu sorbent üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda Ca^{2+} gibi iki değerlikli katyonların varlığı belli bir konsantrasyondan sonra Sr^{2+} adsorpsiyonunu azaltmasına karşın Na^+ ve K^+ gibi tek değerlikli katyonlar stronsiyum adsorpsiyonuna neredeyse hiç etki etmemişlerdir [20].

Fukuşima Daiichi Nükleer Enerji Santralindeki kaza sonucu büyük hacimlerde radyoaktif kontamine olmuş su reaktörde ve türbin binasında toplanmıştır. Radyoaktif kontamine su, nükleer yakıt enkazının soğutma suyuyla teması ile oluşmuştur, bu nedenle suda çözünebilir $Cs-134$ ve $Cs-137$, $Sr-90$, $I-129$ ve $I-131$ burada meydana gelen başlıca radyoizotoplardandır [5, 21].

Bu kaza sonucunda meydana gelen $Cs-137$ 'nin giderimi için silika ile doldurulmuş poröz yapıda AMP (AMP/SiO_2), crown ether hibrid ve membranlar, heksasiyanoferrat granülleri ve kompozit zeolit fiberler kullanılmıştır.

Yine bu kaza sonucunda ortaya çıkan fisyon ürünlerinden olan $Sr-90$ radyoizotopunun giderimi için 2012 yılında Japonya'da yapılan bir araştırmada $Sr-90$ ile kuvvetli bir kompleks yapı oluşturan poly(glycidyl-methakrilat) etilen glikol dimetilakrilat-trietilentetraamin (PGMA-EGDMA-TTA) gözenekli hidrofilik polimer küreleri

sentezlenip stronsiyum 90 radyonüklitinin sıvı nükleer atıktan uzaklaştırılması için kullanılmıştır [22].

Melamin yapısında bulunan fonksiyonel azot atomlarının fazlalığı ve ekonomik açıdan ucuz olması gibi sebeplerle son dönemlerde ağır metallerin arıtılmasında sıklıkla kullanılmaktadırlar.

G. Yang ve arkadaşları, Schiffbaz kimyası kullanarak katalizsiz olarak mikrodalga ışınması yardımıyla hızlı bir şekilde oldukça çapraz bağlı gözenekli ağ yapılar sentezlemişlerdir. Bu sentezlenen yapı 301 m²/g gibi oldukça yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu elde edilen polimerle Hg²⁺ iyonlarının seçimli adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir [23-25].

O. Taskin ve arkadaşları, melamin ve tereftalaldehit'in schiff bazı mekanizmasıyla reaksiyonu sonucu elde ettikleri polimer ile çözeltilerden Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonunu oldukça yüksek verimde gerçekleştirmişlerdir. E. Birinci ve arkadaşları ise melamin formaldehit tiyoüre reçinesi hazırlayıp çözeltilerden Pd²⁺ iyonun adsorpsiyonu gerikazanımı üzerine çalışma yapmışlardır [26, 27].

Bu çalışmada önce 1 g dibenzoilperoksitin başlatıcı olarak görev yaptığı stiren ve divinil benzenin reaksiyonu ile polistiren küreler sentezlenmiştir. Bu polistiren küreler klorosülfonik asitle muamele edilerek sarı renkte klorosülfolanmış polistiren küreler elde edilmiştir. Ve son olarak klorosülfolanmış reçine melamin ile reaksiyona sokularak melamin ve stiren bazlı bir ağ yapı olan melamin ve stiren bazlı polimer (MSBP) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimer ile sıvı nükleer atıklardan Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının giderimi araştırılacak ve optimum adsorpsiyon parametreleri belirlenecektir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nükleer Yakıt Çevrimi

Günümüzde ticari olarak hizmet veren nükleer santrallerin çoğunda yakıt olarak uranyum kullanılır. Uranyum aramaları, yer altından çıkarılması, çeşitli kimyasal yöntemlerle yakıt haline getirilmesi, kullanılan yakıtın depolanması, kullanılmış yakıtın atık olarak işlem görmesi veya reproses işlemleriyle tekrar kullanılması sonucu oluşan atıkların bertaraf edilmesine kadar olan işlemler dizisine 'yakıt çevrimi' denir.

Nükleer yakıt çevriminin başlıca safhaları aşağıda belirtildiği gibidir:

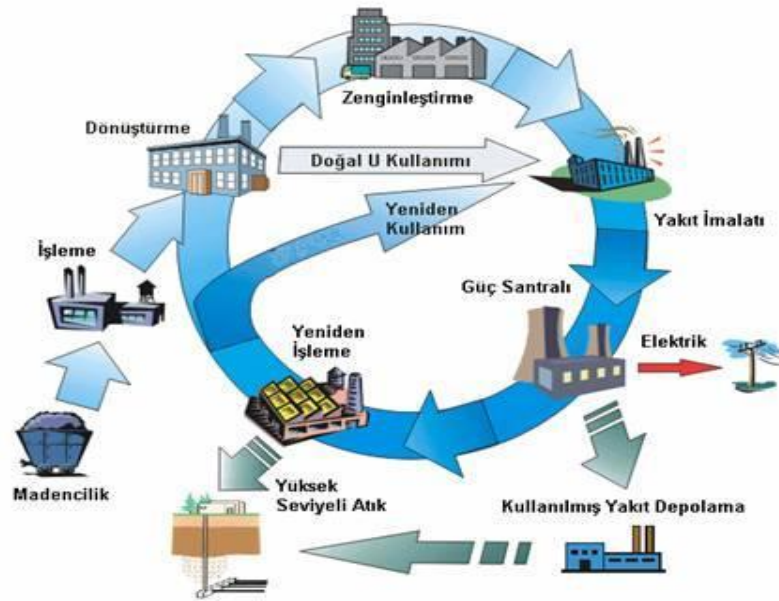
Uranyum madenin çıkarılması; nükleer yakıt çevriminin ilk basamağı uranyum madenin çıkarılmasıdır. Elde edilen uranyum cevherini saf hale getirilebilmesi için çeşitli kimyasal işlemler uygulanır. Bu işlemler sonucu uranyum sarı pasta olarak da adlandırılan U_3O_8 olarak elde edilir.

Dönüştürme işlemi; elde edilen sarı pastanın (U_3O_8) kimyasal yöntemlerle uranyum heksaflorid (UF_6) haline getirilmesi işlemidir.

Zenginleştirme; zenginleştirme işlemi uranyumun iki temel izotopu olan ^{235}U ve ^{238}U izotoplarının kısmi olarak ayrımıdır. Bu işlemde, birincisi doğal konsantrasyonundan (%0,711) daha fazla ^{235}U içeren zenginleşmiş uranyum ve ikincisi ise doğal konsantrasyonundan daha az ^{235}U içeren fakirleştirilmiş (depleted) uranyum olmak üzere iki ürün elde edilir. Günümüzde ticari reaktörlerin çoğu %5'ten daha az zenginleştirilmiş uranyum yakıtı kullanmaktadır.

Yakıt fabrikasyonu; yakıt üretimi için UF_6 , UO_2 (uranyum dioksit) tozu haline getirilir. Bir sonraki aşamada bu toz sıkıştırılıp $1400^\circ C$ civarı yüksek sıcaklıkta ısıtılır ve silindirik pelet halinde elde edilir. Daha sonra içi boş metal tüplere (yakıt zarfı) yerleştirilir ve yakıt çubukları demetler halinde paketlenir.

Kullanılmış yakıtın depolanması; yakıt çevriminin son kısmı, kullanılmış yakıtın reaktörden alınıp reaktör sahasında su dolu havuzlarda beş-on yıl süreyle muhafaza edilmesiyle başlar. Su, hem kullanılmış yakıtın yüksek radyasyonunu tutar hem de soğumasına sağlar. Isısının büyük bir oranda azaltıldığı bu ilk basamaktan sonra kullanılmış yakıt, uzun süre depolamaya veya geri kazanım uygulanacaksa reproses işlemleri için hazır hale getirilir [28-31].



Şekil 2.1. Nükleer yakıt çevrimi [4]

2.2. Radyoaktif Atıklar

Dünyamızda son yıllarda nükleer teknoloji; tıp, tarım, enerji, silah sanayi gibi yaşamın hemen hemen her alanında karşımıza çıkmaktadır, bu alanlarda birçok radyoaktif madde üretilmekte ve kullanılmaktadır. Yetkili makamlarca yasal olarak belirlenmiş

limit değerlerin üzerinde aktivitede radyonüklit ihtiva eden ya da bu radyonüklitler tarafından kontamine edilmiş maddeler, ‘radyoaktif atık’ olarak kabul edilir.

Uranyumun madenden çıkarılması, saflaştırılması, zenginleştirilmesi yakıt haline getirilip nükleer güç reaktörlerinde yakılması ve reproses işlemleri sırasında açığa çıkan atıklar radyoaktif atıkların en temel kaynaklarıdır.

Nükleer reaktörlerin kalbindeki aktivitenin büyük bir kısmı fisyon ürünlerinden oluşur. Tahmini olarak 600 civarı fisyon ürünü oluşmaktadır, bu fisyon ürünlerinin büyük bir çoğunluğunu kısa yarı ömürlü radyonüklitler oluşturur bunlar yaklaşık olarak on yılda bozunarak kararlı hale gelirler. Cs-137 ve Sr-90 uzun yarı ömürlü radyonüklitler olduklarından kararsız çekirdekler olarak kalırlar.

Nükleer reaktörlerde U-238’in nötron bombardımanı sonucu Pu, Am ve Nb vb. ağır izotoplar oluşur bunlar stronsiyum 90, sezyum 137 gibi fisyon ürünleri kadar aktif değildirler fakat uzun yarı ömürleri nedeniyle çevreden çok uzun süreler bertaraf edilmelidirler [32-36].

Radyoaktif atıkların kaynakları şu şekilde belirtilebilir:

- a. Uranyum elde edilmesi ve saflaştırılması
- b. Uranyum zenginleştirilmesi
- c. Nükleer Reaktörlerin İşletilmesi
- ç. Plutonyum ve güç üretimi
- d. Reposes işlemleri
- e. Nükleer santrallerin devre dışı bırakılması
- f. Toryum endüstrisi
- g. Radyum endüstrisi
- ğ. Yapay radyonüklidlerin üretimi
- h. Araştırma kurumları
- ı. Hastaneler
- i. Endüstri

2.3. Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması

Radyoaktif atıklar; atığın içeriği, muhtemel tehlikesi atığın kökeni ve atığın fiziksel haline (katı, sıvı, gaz) olmak üzere dört şekilde sınıflandırılabilir.

Daha genel olarak bir sınıflandırma yapılması gerekirse;

- a. Düşük düzeyli atıklar (DDA)
- b. Orta düzeyli atıklar (ODA)
- c. Yüksek düzeyli atıklar (YDA)

2.3.1. Düşük düzeyli atıklar (DDA)

Düşük konsantrasyonda radyoaktivite içeriğine sahip ve transuranik elementler içermeyen atıklardır. Elbise, eldiven, şırınga vb. az miktarda ve kısa yarı ömürlü radyoizotoplarla kontamine olmuş malzemeler düşük düzey atık olarak kabul edilir. Düşük düzey atıklara plastik eldivenle dahi müdahale edilebilir herhangi bir zırhlamaya gerek yoktur.

2.3.2. Orta düzeyli atıklar (ODA)

Endüstri uygulamalarında kullanılan radyoaktif malzemeler, sıvı radyoaktif maddelerin dekontaminasyonunda kullanılan polimer, reçine gibi malzemeler bu sınıfa girer. Orta düzeyli atıklarda tehlike arz etmeyecek miktarda ısı oluşumu gözlemlenebilmektedir. Bunun yanı sıra, bu atık sınıfı zırhlama gerektirecek kadar ışıyım yapabilmektedir.

2.3.3. Yüksek düzeyli atıklar (YDA)

Çok yüksek radyoaktivite konsantrasyonuna sahip olan bu atıklar radyoaktif sınıflandırmanın en tehlikeli olan grubudur. Bu sınıftaki atıkların çok tehlikeli olmasının en önemli sebebi Cs-137 ve Sr-90 gibi uzun yarı ömürlü radyonüklitlerin

çokça bulunmasıdır. Nükleer güç santrallerinde yakıtın yanması sonucu açığa çıkan yüksek aktiviteli ve uzun yarı ömürlü fisyon ürünleri ve reproses işlemlerine tabi tutulan yakıtlar bu gruba girmektedir. Yüksek düzeyli atıklar için binlerce yıl civarında çok ciddi bir zırlama ve soğutma gerekmektedir.

2.4. Sıvı Radyoaktif atıkların sınıflandırılması

Günümüzdeki ticari nükleer güç reaktörlerinin çalıştırılması, belli periyotlardaki bakımları ve tesisin devre dışı bırakılması sırasında meydana gelen sıvı radyoaktif atıklar (liquid radioactive waste LRW) şu şekilde sınıflandırılabilir.

Radyoaktif sıvı atığın orjinine göre:

- a. Nükleer güç santrallerinde kullanılmış yakıtın konulduğu su tanklarından gelen LRW,
- b. Radyoaktif malzemeyle kontamine olan malzemelerin temizlenmesi sırasında oluşan LRW,
- c. Nükleer yakıtın yanması sonucu oluşan fisyon ürünlerinin yakıt çubuklarındaki herhangi bir arıza nedeniyle soğutma suyuna karışmasından gelen LRW üç başlık altında sınıflandırılabilir.

Sıvı radyoaktif atıkların radyokimyasal içeriklerinin farklı olması ve kısa yarı ömürlü radyoaktif izotopların zamanla bozunup kararlı hale gelmeleri ile uzun yarı ömürlü Cs-137 ve Sr-90 izotoplarının LRW atık içerisindeki oranının giderek arttığı gözlemlenmektedir.

Sıvı radyoaktif atıklar aktivitelerine göre 3 sınıfta tanımlanabilirler:

- a. Düşük düzeyli aktivite (3,7-3700 MBq/L)
- b. Orta düzeyli aktivite ($3,7 \times 10^3$ - $3,7 \times 10^5$ MBq/L)
- c. Yüksek düzeyli aktivite ($3,7 \times 10^5$ MBq/L den daha büyük aktiviteler için)

Aktivite değerleri $3,7 \times 10^{-4}$ MBq/L den daha küçük olan radyoaktif atıklar herhangi bir işleme tabi tutulmadan deşarj edilebilirler.

Nükleer güç santrallerinde açığa çıkan sıvı radyoaktif atıkların kaynakları aşağıda verilmiştir:

- a. Demineralizörlerden gelen sıvılar,
- b. Reçine ve filtrelerin dekontaminasyonundan gelen sıvılar,
- c. Radyoaktif sıvıları içeren malzemelerin buldukları yapıların drenaj ve tesisatındaki sızıntılar
- ç. Reaktör soğutma suyuna karışan sızıntılar,
- d. Nükleer yakıtın depolandığı havuzlardan gelen sıvılar
- e. Laboratuvarda kullanılan malzemelerin temizlenmesinden gelen sıvılar

Buralardan gelen sıvılar eğer düşük seviyede radyoaktif iseler filtre edilip bir havuzda toplanır ve bir süre bekletildikten sonra tekrar sisteme dâhil edilir. Orta düzeyde aktivite içeriyorsa demineralizasyon işlemi yapılır bekletme havuzlarında toplanıp bir süre bekletildikten sonra sıvının radyoaktivitesi belirlenir ve seyreltilerek çevreye deşarj edilir. Yüksek düzeyde aktivite içeriyorsa iyon değiştiricilerden geçirilir ve bekleme havuzlarına alınır burada buharlaştırılarak hacim küçültülmesi işlemi yapılır böylece yüksek aktif hale gelen sıvı yüksek aktivite bekletme tanklarında depolanır [22, 37-40].

2.5. Radyoaktif Atık Yönetimi

Radyoaktif maddeler tıpta, endüstride, tarımda, çevresel uygulamalarda ve araştırma faaliyetlerinde geniş çapta kullanım alanına sahiptir. Bu radyoaktif maddelerin üretimi ve kullanımı sırasında radyoaktif atıkların oluşması kaçınılmazdır. Radyoaktif atıkların hacim küçültmesi, işlenmesi, transferi, paketlenmesi, ara ve nihai depolanmasını içeren uygulamaların bütününe 'radyoaktif atık yönetimi' denir.

2.5.1. Radyoaktif atık yönetimi prensipleri

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (UAEA)'nın belirlediği radyoaktif atık yönetimi prensipleri aşağıda belirtilmektedir:

- a. Çevre ve insan sağlığı korunmasını gözetmek için kabul edilebilir limitlere riayet edilmesi,
- b. Radyoaktif atıklar için gelecek nesiller için öngörülen limitler günümüz için kabul edilebilir sayılan limitlerden daha yüksek olamaz,
- c. Radyoaktif Atık Yönetimi ile ilgili ulusal bir yasa oluşturulması, bu yasada tüm sorumlulukların açıkça belirlenmesi ve bunların bağımsız bir denetim organı tarafından denetlenmesinin sağlanması,
- ç. Bütün parametreler göz önünde bulundurularak atık oluşumunun en az düzeyde olmasının sağlanması,
- d. Radyoaktif atık tesislerinin güvenliğinin garanti altına alınmasının sağlanması.

2.5.2. Radyoaktif atık yönetimi uygulamaları

Radyoaktif atık yönetimi için gerekli uygulamalar aşağıda sıralanmıştır:

- a. Oluşan radyoaktif atığın hacmini en aza indirmek,
- b. Atıkların güvenli bir şekilde taşınması için atığa gerekli işlemlerin uygulanması ve paketlenmesi,
- c. Ara depolama,
- ç. Nihai depolama.

Radyoaktif atık yönetiminde, atığın uygun metotlarla hacminin küçültülmesiyle taşıma, geçici ve nihai depolama sırasında hem atığın daha az yer kaplaması hem de bu işlemlerin daha güvenli bir şekilde yapılması hedeflenir.

Katı atıkların hacminin küçültülmesinde genellikle sıkıştırma işlemi kullanılır, bu şekilde atığın durumuna göre 10 kata kadar bir hacim küçültülmesine gidilebilir. Katı atıkların hacim küçültülmesinde kullanılan diğer bir uygulama yakma işlemidir. Yakma işlemiyle tahta, önlük, eldiven, kâğıt gibi malzemeler yakılarak 100 kata kadar bir hacim küçültülmesi sağlanabilir.

Sıvı radyoaktif atıklarda bulunan iyonlar genelde atıkların içinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu atıklar için uygun iyon değiştirici reçineler veya kil, toprak gibi doğal ya da polimer gibi yapay adsorban malzemeler kullanılarak hacim azaltılması sağlanabilir.

Farklı şekillerle meydana gelen radyoaktif atıkların geçici depolanması ve elden çıkarılması sırasında çevreyi kontamine etmesini engellemek ve zararını minimuma indirmek için atıkların en kararlı form olan katı hale dönüştürülmesi geniş çapta kabul görmektedir. Çimentolama, reçine, camlaştırma ve çelik variller içine yerleştirme gibi metotlar bu amaçla uygulanmaktadır. Çimentolama işleminde radyoaktif atıklar çimento harcı ile karıştırılarak katı atık haline dönüştürülür. İyon değiştiriciler sayesinde ise sıvı radyoaktif atık içerisindeki iyonlar reçineye geçerler. Reproses işlemleri sırasında yakıtlarda bulunan uranyum ve plütonyumun ayrıştırılmasından sonra kalan yüksek düzeyli radyoaktif sıvı atıklar camlaştırma işlemiyle katı forma dönüştürülürler. Kullanılmış yakıtlar hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan çelik varillere yerleştirilirler.

Düşük ve orta düzeyli atıklar radyoaktivite seviyeleri kabul edilebilir seviyelere gelene kadar bentonit, zeolit gibi geçirgenliği az killerde ya da beton mahzenlerde depolanabilir. Yüksek düzeyli radyoaktif atıkların bertarafında ise uzmanlar tarafından dağ ve okyanus diplerine gömülmesi en uygun görülen yöntemlerdir. Bu yöntemle yüksek düzeyli radyoaktif atıkları yaşam alanından uzun süreler uzak tutmak amaçlanmaktadır. Yüksek düzeyli radyoaktif atıklar için atıkların uzaya, Mars'a gönderilmesi gibi şu an için fantastik önerilerde mevcuttur [1, 35, 41-44].

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir kimyasal maddenin atom, iyon ya da molekülün, iki faz arasındaki ara yüzeyde toplanması olarak tanımlanabilir. Eğer fazlardan biri katı bir diğeri sıvı ise, katı faz adsorban olarak, yüzeyde toplanan madde ise adsorblanan manasıyla adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyonu bir başka şekilde ifade etmek gerekirse; iki faz arasındaki ara yüzeyin konsantrasyonundaki değişiklik olarak ifade edilebilir. Konsantrasyon artıyorsa buna pozitif, azalıyorsa negatif adsorpsiyon adı verilir. Bir çözelti içerisindeki adsorbatın adsorpsiyonunda yüzey gerilimi ve elektrostatik etkileşimler rol alabilir. Gibbs yasası göz önünde bulundurulduğunda, yüzey gerilimini azaltıcı yönde etki eden maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları çözelti içerisindekinden fazla ise bu pozitif adsorpsiyon, yüzey gerilimini arttırıcı yönde etki yapan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları çözelti içerisindekinden az ise bu negatif adsorpsiyon olarak ifade edilir. Elektrostatik etkileşimlerde adsorpsiyonda önemli bir yere sahiptir. Katı sorbentlerin birçoğu çözelti ile etkileşime girdiğinde bir polarlanma meydana gelir bir başka deyişle pozitif veya negatif yüklenir ve zıt yüklü iyonların etkileşimiyle adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorbanın yüzeyi ve adsorbat arasındaki etkileşimler spesifik ve nonspesifik olabilir. İç yüzey kompleksleşmesi ve kimyasal adsorpsiyon spesifik adsorpsiyona, dış yüzey kompleksleşmesi ve fiziksel adsorpsiyon nonspesifik adsorpsiyona örnek olarak verilebilir [5, 6, 16, 20, 24, 45-52].

2.6.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon çoğunlukla ekzotermik bir olaydır yani entalpi değişimi negatiftir ve atom, molekül ya da iyonların adsorban yüzeyine tutunmaları yüzey etkileşimlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal veya iyonik olmak üzere üç farklı şekilde olabilmektedir.

2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda ΔH 20-40 kJ/mol arasındadır, moleküller arasında zayıf kuvvetlerin etkileşimi çoğunlukla Van der Waals kuvvetleri etkilidir fakat nadiren

London, Debye ve Pauli kuvvetleri de bu tür adsorpsiyonda etkindir. Bu adsorpsiyonda, adsorplanan madde katı yüzeyinde hareketli bir halde bulunur. Adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasında tek tabakalı veya çok tabakalı yüzeyler oluşarak gerçekleşebilir. Adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda daha verimlidir, düşük enerjili adsorpsiyon olarak bilinir ve proses tersinirdir.

2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Moleküller arasında kimyasal bağ oluşumu gibi Van der Waals kuvvetlerine göre çok daha güçlü etkileşimler hakimdir. Kimyasal adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde gerçekleşir bu tabaka bütünüyle kaplandığında adsorbanın kapasitesi dolmuş demektir. Adsorplanan madde adsorban üzerinde hareketsiz sabit halde bulunur. Adsorpsiyon gazlarda 200°C' nin üzerinde gerçekleşir yavaş ve genellikle tersinmez bir süreçtir. Adsorbatın uzaklaştırılması ancak adsorbanın oldukça yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla gerçekleşebilir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyonda önce pozitif bir etki sonra ise negatif etki gözlemlenir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonla arasındaki kıyaslama Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Karşılaştırılması [50]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Tüm katılar adsorban olabilir	Bazı katılar adsorban olabilir
Tüm gazlar kritik sıcaklığın altında adsorplanabilir	Sadece kimyasal reaksiyona girebilen gazlar adsorplanabilir
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir
Adsorpsiyon entalpisi düşüktür	Adsorpsiyon entalpisi yüksektir
Tek tabakalı ya da çok tabakalı gerçekleşebilir	Sadece tek tabakalı gerçekleşebilir
Tersinirdir	Genellikle tersinmezdir
BET ve porozite dağılımıyla yüzey alanı analizi gerçekleştirilebilir	Kimyasal reaksiyonun kinetiğiyle yüzey alanı analizi gerçekleştirilebilir

2.6.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Adsorbanın yüzeyindeki yüklü bölgelerle iyonik yapıya sahip adsorplanacak madde (adsorbat) arasındaki elektrostatik etkileşimlere dayanır. Yüzeyde bulunan iyonların çözeltide bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesi iyon değişimi olarak tanımlanır. Adsorbanın ve adsorbatın iyonik güç ve çaplarına göre adsorpsiyon seçimli olabilir. İyonik gücü büyük ve çapı küçük iyonlar daha iyi adsorplanır. pH' da iyonik adsorpsiyon için önemli bir parametredir.

Bu adsorpsiyon türleri incelendiğinde adsorpsiyon olayını tek bir adsorpsiyon çeşidiyle açıklamak kolay değildir. Bu türlerin birçok özelliği bulunmasına rağmen türler arasında net bir ayırım yapmak çok güçtür. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon bazen birlikte bazen de peşi sıra gerçekleşebilir [34, 53-56].

2.6.2. Adsorpsiyona etki eden parametreler

2.6.2.1. pH etkisi

Organik yapıların çoğu düşük pH' larda pozitif değerlikli, orta pH aralıklarında nötral ve yüksek pH' larda negatif değerlikli olarak bulunur. Ağır metallerin adsorpsiyonunda ideal pH genellikle nötral veya zayıf bazik aralığındaki bölgelerde gözlemlenir. Ayrıca pH adsorbanın yüzeyinin yüküne de etki eder ve adsorpsiyon gücünü değiştirir. Örnek verecek olursak; metallerin oksit ya da killer üzerine adsorpsiyonunda pH değişimi iki şekilde etki eder. İlk durumda, pH' ın azalması metal oksitlerin ya da killerin yüzeylerinin daha pozitif olmasına neden olur bunun sonucunda metal katyonları ve yüzey arasındaki elektrostatik itme artar buda adsorpsiyonu azaltacak yönde etki yapar. İkinci durumda, pH'ın artması metal oksitlerin ya da killerin yüzeylerini daha negatif hale getirir böylece metal katyonları ve adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimler artar buda adsorpsiyona pozitif yönde etki eder. Fakat pH'ın daha da artması metal iyonlarının kompleksleşerek çökmesine neden olur buda adsorpsiyonu azaltıcı yönde etki yapar [57, 58].

2.6.2.2. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermik reaksiyonlardır, bu nedenle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Düşük sıcaklıklarda daha çok fiziksel adsorpsiyon görülür. Endotermik reaksiyonlarda ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla çözeltideki metal iyonlarının daha rahat hareket etmesi ve tepkime basamaklarının sıcaklıkla hızlanması olabilir. Yüksek sıcaklıklarda daha çok kimyasal adsorpsiyon gözlemlenir ve sıcaklık arttıkça adsorban ile adsorbat arasındaki kimyasal bağ kuvvetlenir bunun sonucu olarakta kimyasal adsorpsiyonun derecesi artar [59].

2.6.2.3. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanabilecek iyon sayısı arttığından adsorbanın tutma hızı artar, dengeye gelme süresi artar ve adsorbanın aktif yüzeyleri daha çabuk dolacağından adsorpsiyon verimi azalır. Düşük konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon daha kısa sürede dengeye gelir ve adsorbanın adsorplayabileceği yeterli sayıda adsorpsiyon bölgesi olduğundan adsorpsiyon verimi artar [60].

2.6.2.4. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri de temas süresidir. Adsorban ile çözeltide çözülmüş halde bulunan metal iyonunun etkileşimi temas süresinin yani karıştırma süresinin artmasıyla artar buda adsorpsiyonun verimine pozitif yönde etki eder. Temas süresiyle adsorpsiyon veriminin artışı adsorbanla çözeltideki metal iyonunun dengeye ulaşmasına kadar devam eder [61].

2.6.2.5. Adsorbanın tanecik boyutunun etkisi

Adsorbanın tanecik boyutu adsorpsiyona etki eden değişkenlerden biridir. Adsorbanın tanecik boyutunun küçültülmesi adsorbanın yüzey alanını artırır. Yüzey alanının artması adsorpsiyon yapacak aktif bölgelerin artması demek olduğundan buda

adsorpsiyonu arttırıcı yönde etki yapar. Ayrıca adsorbanın yüzeyinin poröz (gözenekli) olması ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplarda adsorpsiyonda önemli bir etkiye sahiptirler [62].

2.6.2.6. Adsorbatın türü ve özellikleri

Adsorbatın çözünürlüğü, adsorpsiyonun dengeye ulaşması sırasında kontrol basamağı olarak etki eden bir parametredir. Adsorbatın çözünürlüğü ile adsorban üzerine tutunması arasında genelde ters bir oran vardır. Adsorbatın çözünürlüğü arttıkça çözücüyle arasındaki etkileşimi güçlenir buda adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Adsorbanın por çapı da adsorpsiyonu etkiler, por çapına uygun büyüklükteki maddeler daha iyi adsorpsiyon verimine sahiptir [63].

2.6.2.7. Yabancı iyon etkisi ve iyonik güç

Çözelti içerisindeki yabancı iyonlar genelde adsorplanacak iyonların adsorpsiyonunu azaltacak yönde etki yaparlar.

Birçok bilim insanı metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltinin iyonik gücünün etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. İyonik güç metal adsorpsiyonuna adsorbatın gücünü değiştirerek ya da elektriksel çift tabaka kalınlığına nüfuz ederek etki eder. Bu etkiler çözelti içerisindeki iyonik türlerin konsantrasyonu, bileşimi ve yüklerine bağlı olarak değişir [64].

2.6.2.8. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının artması adsorbatın etkileşime gireceği aktif bölgelerin sayısının artması anlamına geleceğinden genel olarak adsorpsiyon verimini artırır. Fakat belli bir noktadan sonra adsorban miktarının artması adsorpsiyon verimini etkilemez.

2.6.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermi

Adsorbatı içeren çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile etkileşime sokulduğunda, çözeltide kalan adsorbatın konsantrasyonu adsorban yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengeye geldikten itibaren adsorbatın çözelti içerisindeki konsantrasyonu sabit kalır.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözelti içerisinde bulunan adsorbat konsantrasyonu ile adsorban üzerindeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyi özellikleri, adsorpsiyon mekanizması ve adsorbanın adsorbata karşı ilgisi ile alakalı bilgiler içerdiğinden adsorpsiyon analizlerinde çok önemli bir yere sahiptir. Günümüze kadar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-Peterson, Temkin gibi birçok izoterm belirtilmiştir. Bunlar arasında en yaygın olan üç tanesi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermidir [10, 36, 55].

2.6.3.1. Langmuir izotermi

Yüzey kimyasına olan katkılarıyla bilinen Nobel ödüllü Irving Langmuir tarafından homojen yüzeyler ve kimyasal adsorpsiyon için sunulan bu izotermde Langmuir, adsorpsiyonun adsorban yüzeyinin her yerinde aynı olduğunu ileri sürmüştür.

Langmuirin bu izotermi üç varsayıma dayanmaktadır:

- a. Adsorbanın üzerinde belli bir sayıda ve aynı enerjiye sahip etkin adsorpsiyon bölgeleri vardır ve her bir bölgeye sadece bir molekül tutulabilir
- b. Tüm adsorpsiyon bölgeleri için adsorpsiyon ısısı eşdeğerdir
- c. Belirli bir bölgeye tutunacak bir molekülün adsorpsiyon becerisi diğer adsorpsiyon bölgelerinin durumundan etkilenmez bir başka deyişle farklı bölgelerde tutunmuş moleküller arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç derişimiyle lineer olarak değişir. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde yani adsorban doygunluğa ulaştığı noktada yüzey adsorbatın tek tabakasıyla tamamen kaplanır ve yüzeyde hareketsiz halde bulunur.

Langmuir İzotermi Eşitlik 2.1 ve 2.2 ile ifade edilir;

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.2)$$

C_o : Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L) veya (mol/L)

C_e : Adsorban ile dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L) veya (mol/L)

V : Çözelti hacmi (mL)

W : Sorbentin kütlesi (g)

q_e : Denge halinde adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) veya (mol/g)

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabakalı adsorpsiyon için adsorbanın ağırlığı başına adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı (mg/g) veya (mol/g)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mol)

C_e / q_e 'ye karşı C_e değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından ve eğimden Q_0 ve b değerleri hesaplanır.

2.6.3.2. Freundlich izotermi

Non-ideal ve reversible adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı ve adsorpsiyon ısısını baz alarak çeşitlilik gösteren heterojen yüzeyleri tanımlayan freundlich izotermi, bununla birlikte; adsorpsiyon prosesinin basit ya da daha kompleks olarak gerçekleşmesiyle alakalı bilgi sağlamaktadır. Adsorban yüzeyinde birçok adsorpsiyon bölgesi oluştuğu göz önünde bulundurulduğunda, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışlarını

açık bir şekilde temsil eder. Miktarı bilinen bir adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarı derişim ile hızlı bir şekilde artış gösterir sonrasında adsorban yüzeyinin adsorbat molekülleriyle işgal edilmesinden dolayı daha yavaş bir artış eğilimi gösterir.

Freundlich izotermi çok tabakalı adsorpsiyon ve organik bileşiklerin olduğu adsorpsiyon prosesleri için çokça kullanılan bir adsorpsiyon modelidir. Freundlich izotermi Eşitlik 2.3 ile ifade edilmektedir:

$$q_e = K_f(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

K_f : Sıcaklığa ve adsorbanı baz alan, adsorpsiyon kapasitesinin gösteren sabit.

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi.

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 2.3'ün logaritması alınıp lineerize edildiğinde Eşitlik 2.4 elde edilir

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

K_f ve $1/n$ Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabitlerdir. Log q_e ile log C_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun y-eksenini kestiği noktadan log K_f , doğrunun eğiminden de n sabiti bulunur. n sabiti adsorban yüzeyinin heterojenliği ile alakalı fikir edinebilmemizi sağlayan 0-1 arasında değişen değerler alır. K_f sabitinin büyük olması da adsorban kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

2.6.3.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich İzotermi, Langmuir izotermi ile kıyaslandığında adsorpsiyon yüzeyinin homojen ve tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşdeğer olduğunu kabul etmez ve

heterojen yüzeyleri de içine alan bir tanıma sahip olduğundan daha kapsamlı bir adsorpsiyon modelidir. D-R izotermi adsorpsiyon eğrisinin adsorbanın poröz yapısına bağlı olduğu ve düşük konsantrasyonlu proseslerde kullanılır.

D-R izoterminde aşağıda verilmiş olan Eşitlik 2.5 ve 2.6'dan yararlanır:

$$q_e = q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.5'in her iki tarafının ln'i alınarak lineerize edilirse Eşitlik 2.7 elde edilir;

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

ε : Polanyi Potansiyeli

q_e : Adsorbentın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mol/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

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

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

q_m ve K sabitlerinin değişik sıcaklıklardaki değerlerini hesaplayabilmek için $\ln q_e$ ' ye karşı ε^2 grafiği çizilir.

Çözelti içerisindeki 1 mol iyonun adsorban yüzeyine tutunması için ihtiyaç olan enerji değişimi ortalama adsorpsiyon enerjisi (E ; kJ/mol) olarak tanımlanır ve Eşitlik 2.8 ile ifade edilir:

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad (2.8)$$

Adsorpsiyon enerjisi yani E değeri adsorpsiyon prosesinin hangi yolla gerçekleştiği hakkında fikir verir. E değeri 8 kJ/mol'den küçük ise fiziksel kuvvetlerin, 8-16 kJ/mol

aralığında ise iyonik güçlerin, 16 kJ/mol'den büyük ise partikül içi difüzyonun adsorpsiyon gerçekleşmesi esnasında etkin olduğu söylenebilir [20, 46, 49, 51, 65, 66].

2.6.4. Adsorpsiyon kinetiği

Reaksiyon kinetiğinden faydalanılarak çözelti içinde çözünmüş olarak bulunan adsorbatın adsorban yüzeyine tutunma hızının ve adsorbanın veriminin bulunmasında adsorpsiyon kinetiği önemli bir rol oynar.

Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim süreleri araştırılarak adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması amaçlanır. Adsorpsiyonun hızına etki eden basamakların kavranması içinde adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması önemlidir. Adsorpsiyon prosesi temelde dört kısımdan oluşur.

Adsorbat molekülleri;

- a. Adsorbanı saran film katmanı üzerine nüfuz eder
- b. Adsorbanı saran film katmanından adsorbanın gözeneklerine yayılma olur
- c. Adsorbanın gözeneklerinden adsorpsiyon olayını gerçekleştireceği yüzeye hareket ederler,
- ç. Ve adsorbanın gözeneklerinde tutunurlar.

Bir sistemdeki reaksiyon kinetiği incelemelerinde bu sistemin mekanizmasını gösteren basamağın aydınlatılması için bu sistemin en yavaş basamağı araştırılır.

Adsorbanın bulunduğu faz sabitse 1. Basamak adsorpsiyon hızına karar veren bir başka ifadeyle adsorpsiyonun en yavaş basamağı olabilir. Reaksiyon derecesinin artması reaksiyon kinetiğinin modellenmesini zorlaştırır.

Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi adsorbatın adsorban ile ara yüzeyde tutunma süresini kontrol eder ve adsorplama hızını tanımlar. Bu nedenlerle adsorpsiyon

mekanizmasının daha iyi kavranması için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması ve modellenmesi önem arz etmektedir [67-69].

2.6.4.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız kinetik modeli

İlk olarak Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı (pseudo) birinci derece hız denklemini adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimini gösteren ilk adsorpsiyon kinetik hız modeli olarak da bilinir.

Bu kinetik hız modeli Eşitlik 2.9'da verildiği gibidir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 lineerize edildiğinde Eşitlik 2.10 elde edilir;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

q_e : Denge halinde polimer tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t anında polimer tarafından adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci derece hız sabiti (dk^{-1})'dir.

k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasının hesaplanmasından bulunur.

2.6.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız kinetik modeli

Bu kinetik model, kimyasal reaksiyonla elde edilen hız kontrol sistemini baz alır.

Yalancı ikinci derece kinetik hız modeli Eşitlik 2.11'de verildiği üzeredir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'in $t=0$ ve $qt=0$ ' a göre integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 2.12 elde edilir;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kqe^2} + \frac{t}{qe} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte; k_2 , yalancı (pseudo) ikinci derece hız sabiti (g/mg.dk)'dir. q_e ve k_2 değerleri, t/qt 'nin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanır [11, 67-71].

2.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon olayının nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması termodinamik parametrelerin serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişiminin (ΔS) belirlenip yorumlanması ile mümkün olur. Bilinen bir sıcaklıkta ΔG 'yi belirleyebilmek için Eşitlik 2.13 kullanılır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.13)$$

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

K_d : Dağılım katsayısı (ml/g)

T : Sıcaklık (K)

Eşitlik 2.13 de görüldüğü üzere ΔG 'yi hesaplayabilmek için K_d (Eşitlik 2.14) yani dağılım katsayısının bulunması gerekmektedir.

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (2.14)$$

C_o : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

ΔG , ΔS ve ΔH arasındaki ilişki Eşitlik 2.15' de gösterildiği gibidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.15)$$

ΔH 'in pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, negatif olması ise ekzotermik olduğu anlamına gelir. Adsorpsiyon prosesi endotermik ise adsorpsiyon verimi sıcaklık arttığı zaman, ekzotermik ise sıcaklık azaldığı zaman artış gösterir. ΔS 'in pozitif olması adsorpsiyonun tersinmez (irreversible) olduğu ve çözelti sıvı faz ile adsorban katı faz arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelir. Ayrıca adsorbanın adsorbata olan ilgisini ifade eder. ΔG 'nin negatif olması ise adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden meydana geldiği anlamına gelir.

ΔH ve ΔS değerlerini hesaplayabilmek için Eşitlik 2.16 kullanılır;

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16 da $\ln K_d$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $\Delta H/R$ ve $\Delta S/R$ 'yi verecektir. Buradan da rahatlıkla entalpi ΔH ve entropi ΔS hesaplanabilir [72-74].

2.7. Polimerler

Polimer, kelime anlamına bakacak olursak Yunanca poli (çok) ve meros (parça) birleşimiyle oluşan çoklu parça anlamına gelir. Polimerler günümüzde, üretim prosesinin ucuz olması, kolay şekillendirebilmesi ve birçok alan için uygun polimer olması nedeniyle oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerler, çok sayıda monomerin kimyasal bağlarla bir araya gelmesiyle oluşan çok büyük molekül ağırlığına sahip uzun zincirli makro moleküllerdir.

Monomer birimlerinin kimyasal bağlarla birbiri ardına tekrar edip bağlanmasıyla oluşan reaksiyonlar polimerleşme reaksiyonları adını alır. Bir polimerin zincir uzunluğu arttıkça yani molekül ağırlığı büyüdükçe moleküller arası etkileşim artar,

molekülün kimyasal ve termal özellikleri değişir. Ayrıca moleküller arası etkileşimin artmasıyla polimerin viskozitesi artar. Polimer zinciri fonksiyonel grup ihtiva ediyorsa zincir kimyasal olarak aktif olmalı, çapraz bağlı, hidrofilik gruplar içermeli ve poröz yapıda olmalıdır [74-84].

2.7.1. Polimer çeşitleri

Tek tip monomerlerin kimyasal bağlarla bir araya gelmesiyle oluşan polimerlere homopolimer adı verilir. Homopolimerlerde tekrar eden kısım (-mer) aynıdır, polistiren bu tür polimerlere örnek olarak verilebilir. İki ya da daha fazla çeşit monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere ise kopolimer adı verilir. Kopolimerler genellikle katılma reaksiyonlarıyla oluşurlar.

2.7.1.1. Kopolimer çeşitleri

Kopolimerlerin yapısında bulunan monomerlerin konformasyonuna göre kopolimerler dört çeşide ayrılırlar.

Düzensiz kopolimerler: Kopolimerin yapısındaki farklı çeşitteki monomerler polimer zincirinde rastgele bir biçimde diziliş gösterirler ve oluşan kopolimer içerdiği monomerlerden farklı özellikler gösterir.

Kopolimerin dizilişi şu şekilde olabilir;

— A-B-A-A-B-B-A-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-B-A-B-B-A-

Ardışık kopolimerler: Bu kopolimeri oluşturan değişik türdeki monomerler bu kez gelişi güzel değil zincirde belli bir nizam içinde dizilirler. Bu yapının özellikleri kendini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklılık gösterir.

Kopolimerin yapısı aşağıda gösterildiği gibi olabilir;

— A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-

Blok kopolimerler: Kopolimer zincirinde bulunan farklı monomerlerin her biri blok şeklinde bir araya gelir. Bu kopolimerin fiziksel özellikleri kendini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzerdir. Stiren bu kopolimer türüne örnek olabilir.

Blok kopolimerin sıralanışı aşağıdaki gibi olabilir;

— A-A-A-B-B-B-B-B-C-C-C-C-C-A-A-A-B-B-B-B-C-C-C-C-C-A-A-A-

Aşılı kopolimerler: Farklı türdeki monomerlerden oluşan iki polimer zincirinin, zincir sonları haricinde bir yerde bağlanmasıyla oluşan polimerler aşılı kopolimerleri olarak adlandırılır ve özellikleri kopolimeri oluşturan monomere yakındır. Aşılı sayısı bir ya da birden fazla olabilir, genellikle küçük zincir, büyük zincire yan zincir olarak eklenir.

Aşılı kopolimerlerinin yapısı aşağıdaki gibi oluşabilir;

-B-B-B-B-B-B- B-B-B-B-B-B-B-B
|
A-A-A-A-A

2.7.1.2. Isı karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler

Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılabilir.

Termoplastik: Düşük sıcaklıklarda sert bir yapıda olan bu polimerler ısıtıldıkları zaman eriyen ve yeniden oluşturulabilen bir doğaya sahiptirler. Termoplastik polimerler iyi derecede mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Termoplastik polimerleri bir arada tutan kuvvetler London kuvvetleri, dipol etkileşimler ve hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetlerdir. Bu polimerlerin zincir yapıları dallanmış ya da doğrusal olabilir.

Termoplastik polimerler üretildikten sonra pelet veya toz halinde olur. Bu pelet ya da toz halindeki polimerler amaca yönelik farklı üretim teknikleriyle eritilip sonrasında da kalıp kullanılarak şekillendirilir. Plastik tabak, bardak, poşetler; oyuncaklar;

polistiren, polietilen, polipropilen ve benzeri malzemeler termoplastiklerin kullanıldıkları başlıca alanlardandır.

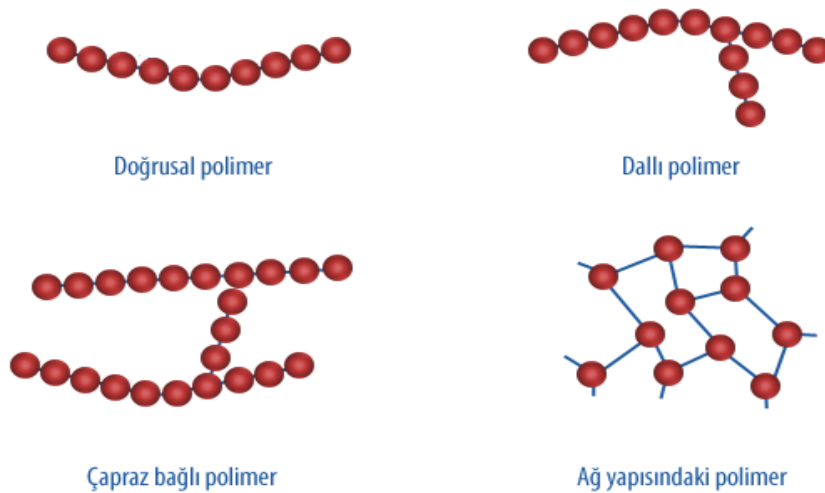
Termoset: Termoset polimerler belli bir kritik sıcaklığın üzerinde sertleşen ve daha sonrasında ısı işleme tabi tutulduklarında bile yumuşamayan polimerlerdir.

Termoset reçinesini çapraz bağlayıcı ile karıştırdığımızda başlayan polimerizasyon reaksiyonunda moleküller arası çapraz kovalent bağlar meydana gelir. Bu çapraz bağlanma ilk durumda çözünebilir özellikte olan polimeri çözünmez hale getirir.

Termoset polimerlerin fenolik, amino, poliüretan, epoksi reçineler gibi çeşitleri mevcuttur. Termoset polimerlerdeki moleküller arasındaki kuvvetli kovalent bağlar termoplastiklerdeki london kuvvetleri, hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimlere göre en önemli farklardan biridir. Termoset polimerlerin ısıya ve kimyasala karşı kazandığı direnç bir avantaj olmasına rağmen, bu polimerin erimesi, yumuşaması gibi geri dönüşümünün olmaması en önemli dezavantajı olarak nitelendirilebilir.

2.7.1.3. Zincir yapılarına göre polimerler

Zincir yapılarındaki dizilişlere göre polimerler çapraz bağlı (cross-linking), doğrusal (lineer) ve dallanmış olarak üç farklı grup içinde bulunurlar.



Şekil 2.2. Zincir yapısına göre polimerler

Çapraz Bağlı (cross-linking) Polimerler: İki ya da daha çok farklı monomer birbiriyle kovalent bağlarla bir araya gelmesiyle bir network çapraz bağlanma oluşur. Bu çapraz bağlar monomerlerinden oluşan yeni polimere suda çözünmez bir yapı kazandırır. Uygun bir çözücü içerisinde polimer bu çözücüye absorplayarak şişer ve jel halini alır. Bu çözücü ortamı su olursa polimerin şişmesiyle elde edilen jele hidrojel adı verilir.

Hidrojeller, suya karşı ilgili yani hidrofilik ve poröz yapıları sayesinde su adsorplama yeteneğine sahiptirler. Hidrojeller yapılarında $-SO_3H$, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi hidrofilik fonksiyonel gruplar içerirler. Hidrojeller, biyomühendislik, biyomalzeme, eczacılık, tarım, gıda gibi birçok alanda kullanım alanına sahiptir.

Kopolimerin içerdiği çapraz bağ oranı ile kopolimerin şişme oranı arasında ters bir orantı mevcuttur. Polimerizasyonu meydana getiren zincirlerden herhangi biri ikiden fazla fonksiyonel grup ($COOH$, $-NH_2$ v.b.) içermesi çapraz bağlanmaya neden olur. Çapraz bağlı polimerlere termoset polimerler örnek olarak verilebilir.

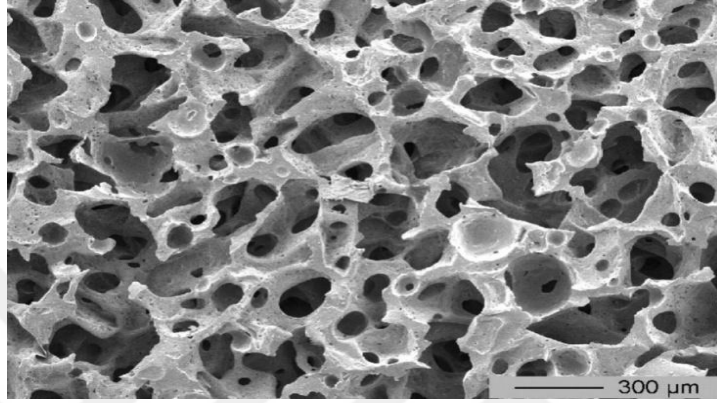
Lineer (Doğrusal) Polimerler: Monomerler düz bir zincir şeklinde dizilmişlerdir. Polimerin ana zincirindeki moleküller birbirlerine kovalent bağlarla ve diğer zincirlerin birbiriyle etkileşimi ise hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerdir. Termoplastik maddeler, polietilen, polivinil klorür lineer polimerlere örnek olarak gösterilebilir.

Dallanmış Polimerler: Polimer ana zincirinin kimyasal oluşumuna benzer yapıdaki farklı zincirlerin ana zincire eklenmesiyle meydana gelir. Polimer zincirindeki dallanmanın artması polimerin çözünürlüğünü azaltacak yönde etki gösterir. Dallanmış polimerleri çözmek için optimum çözücüler ve ısıtma işlemi kullanılabilir [85-87].

2.7.1.4. Poröz polimerler

Poröz polimerler; gaz depolama, materyallerin birbirinden ayrılması, ilaç salınımı, kataliz sistemi ve sensörler gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunların yanında

yüksek yüzey alanlarından dolayı adsorban malzeme olarak da kullanıma uygundurlar. Bu amaçla belirli metaller için spesifik olan poröz malzemeler geliştirilmiştir. Özellikle arıtma sistemlerinde atık içerisinde bulunan ağır metallerin giderimi büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda tekrar kullanım özelliğine sahip yeni adsorban polimerlerin sentezi üzerine araştırmalar devam etmektedir [21, 88].



Şekil 2.3. Poröz yapıdaki bir polimerin SEM görüntüsü

2.7.2. Polimerlerin sentez şekilleri

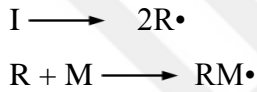
Polimerlerin sentezlenmesinde çoğunlukla katılma ve kondenzasyon olmak üzere iki tür sentez yönteminden bahsedilir.

2.7.2.1. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu çoğunlukla etilen, stiren gibi çift bağ ihtiva eden tek çeşit monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu proste bir molekül kaybı olmaksızın bağların yeniden düzenlenmesiyle polimerler meydana gelir. Bu sentez yönteminde monomerdeki çift bağ diğer monomerle etkileşime girerek dimer, dimerler başka monomerlerle etkileşime girerek trimer olmak üzere peşi sıra bir araya gelerek büyük molekül ağırlıklı yapılar oluştururlar. Radikalik katılma en bilinen katılma polimerleşmesi yöntemidir. Radikalik katılma başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan oluşur.

Başlama basamağı: Başlatıcıların görevi polimerleşme reaksiyonunu sağlamak için ortamda radikal oluşumunu sağlamaktır. Bu amaçla UV ışını ve ısı gibi dış etkenlerle kolayca parçalanarak radikal oluşturabilen hidrojen peroksit, amonyum persülfat v.b. kimyasal maddeler kullanılır. Başlatıcının ortamda radikal oluşturmasıyla molekülde çift halde bulunan elektronlar ortaklanmamış hale geçer ve molekülün düzenli yapısı bozulur. Oluşan radikalik moleküller ortaklanmamış elektron içerdiklerinden yapılarını oktete tamamlayarak düzenli hale geçmek isterler ve oldukça aktif bir şekilde ortamdaki monomerlere saldırırlar böylece polimerleşme reaksiyonu başlamış olur.

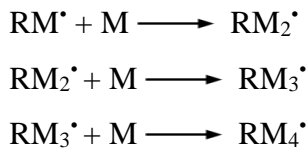
Başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



I başlatıcı, $R\cdot$ radikal, M monomer, $RM\cdot$ monomer radikalini ifade eder.

Büyüme Basamağı: Başlama basamağında radikal haline dönüşen monomerlerin diğer monomerlerle etkileşerek bağlanması sonucu polimerizasyonda büyüme basamağı gerçekleşir, bu aşamadaki hız genelde kimyasal reaksiyonlardaki hız derecelerinden daha yüksektir.

Büyüme basamağındaki reaksiyonlar başlangıç basamağındaki radikal oluşumunu takiben şu şekilde olabilir:



Sonlanma Basamağı: Radikaller yapısında bir elektron boşluğu olduğu için kararlı hale geçmek için etrafındaki elektronlarla etkileşime girme eğilimindedirler bu sebeple ortamda radikal olduğu sürece polimerizasyon süreci devam eder. Polimerizasyonun

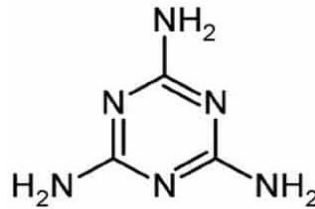
sonlanması için ortamdan radikallerin yok edilmesi gerekmektedir, radikallerin yok edildiği bu basamak polimerleşmede sonlanma basamağı adını alır. Sonlanma için iki ihtimal vardır. Bunlardan biri, iki polimer zincirinin birleşmesiyle olan birleşme sonlanması, bir diğeri ise iki polimer zincirinin birbirlerine hidrojen vererek bağlanmasıyla gerçekleşen orantısız sonlanmasıdır [89, 90].

2.7.2.2. Kondenzasyon polimerizasyonu

Aynı ya da farklı türde birden çok fonksiyonel grup içeren monomerlerin reaksiyona girmesiyle H_2O , NH_3 gibi küçük moleküllerin çıkmasıyla polimerleşme gerçekleşir. Bu tarz polimerizasyon tepkimesine kondenzasyon polimerleşmesi adı verilir. Tepkime boyunca polimer zinciri ve polimerin molekül ağırlığı büyür. Tepkimenin süresinin uzatılması daha büyük molekül ağırlıklı polimerler oluşmasına neden olur. Esterleşme, amid oluşumu gibi reaksiyonlar bu tip polimerizasyona örnek olarak verilebilir [12, 91, 92].

2.8. Melamin

Melamin (Şekil 2.4.), yapısında bir adet aromatik triazin halkası ve fonksiyonel üç amin grubu içeren pK_a 'sı yaklaşık 5 olan beyaz renkli kristal formda zayıf bir bazdır. Triazin halkasında mevcut bulunan azot atomları akseptör olarak, fonksiyonel amin gruplarındaki azot atomları ise donör olarak hidrojen bağı oluşumuna katkı sağlarlar.



Şekil 2.4. Melaminin kimyasal yapısı

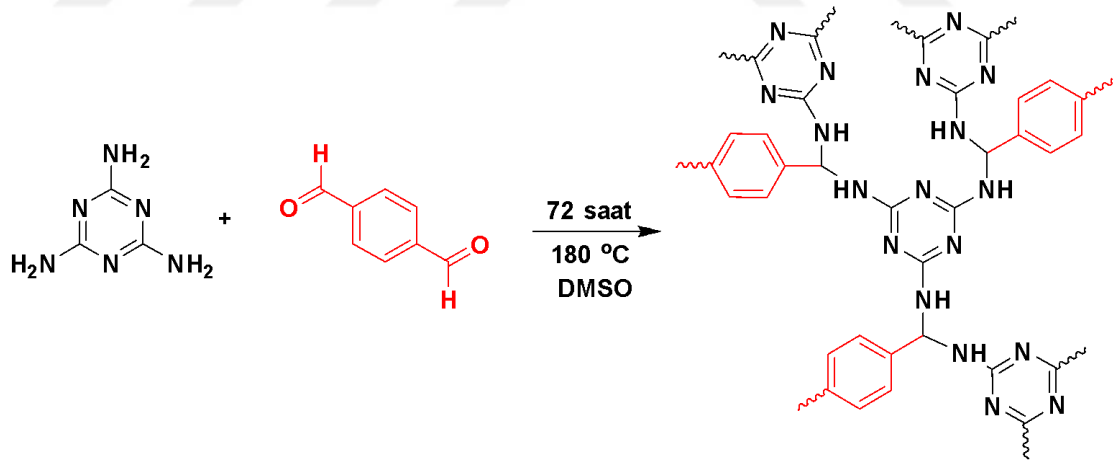
Melamin sert ve kırılmaz özelliklere sahip olmasıyla günümüzde pek çok ürünün imalatında kullanılmaktadır. Bu ürünlere örnek verilecek olursa; laminant parkeler, tabak ve çanak gibi malzemeler, yapıştırıcılar, plastik malzemeler, tekstil

endüstrisindeki bazı giyim eşyaları olmak üzere pek çok örnek verilebilir. Ayrıca termoset polimerlerin yapımında melaminden faydalanılır.

Melamin son zamanlarda, yapısında bol miktarda bulunan fonksiyonel azot gruplarının etkisiyle atık sulardan ağır metallerin arıtılmasında efektif bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır.

Yapısında melamin bulunduran gözenekli polimer maddelerin sentezi Schiff bazı kimyası ile mümkün olmaktadır. Bu proste polimerin gerekli olan fonksiyonel özellikleri kazanması için değişik monomer yapılarından yararlanılabilir. Schiff bazı kimyasıyla elde edilen melamin içerikli polimerlerin; yüksek yüzey alanına sahip olma, sentezde kullanılan melaminin ekonomik olması ve polimerin sentezi için kataliz mekanizmasına gereksinim olmaması gibi avantajları mevcuttur.

Şekil 2.5.' de melamin ve teraftalaldehitin ısı ile reaksiyona girmesiyle meydana gelen tipik bir Schiff bazı mekanizması görülmektedir [26, 76, 77, 82, 83].



Şekil 2.5. Melamin ve teraftalaldehit ile gerçekleşen tipik bir Schiff baz mekanizması

2.9. Polistiren

Polistiren, stiren monomerinden sentezlenen yoğunluğu 1,03 g/ml, erime sıcaklığı 210-250 °C olan ve maksimum 70 °C sıcaklığa direnç gösterebilen sert, parlak plastik yapıya sahip bir polimerdir. Ayrıca polistiren petrolden elde edilen, yenilenemeyen, oldukça

kirletici ve zor yok olan bir maddedir. Polistiren üretiminin çevreye etkisi enerji tüketimi ve sera gazları salınımı bakımından alüminyumdan sonra ikinci sırada yer alır.

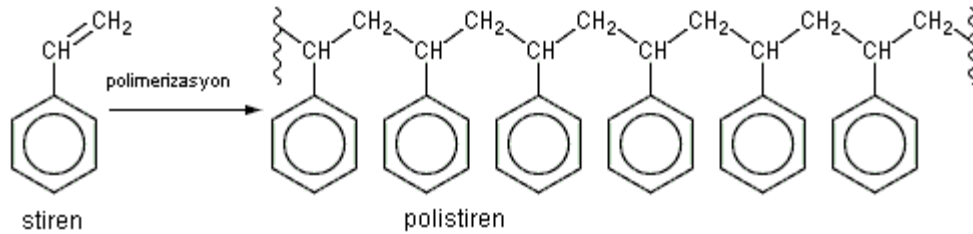
Polistiren biyolojik olarak bozunabilen bir madde değildir ve çevreden yok olması onlarca, yüz yıllarca yıl alır. Polistiren yer altında bulunan atıklarda kâğıttan daha fazla yer kapladığı için hızlı bir şekilde çevreye geri kazandırılmalıdır. Polistiren yapısında insan sağlığı için zararlı stiren ve benzen gibi toksik ve kanserojen maddeler içerir.

Polistiren; yalıtım maddesi olarak, kargolama sırasında sıcak ve soğuk materyallerin korunması için kullanılan kapların, tek kullanımlık tabak, bardak gibi malzemelerin otomobil aksesuarlarının, elektronik cihazların plastik bölümlerinin üretimi gibi pek çok alanda kullanım alanı mevcuttur. Genleşmiş polistiren ve ekstrüzyon polistiren olmak üzere iki adet geniş kullanım alanı bulunan polistiren bulunmaktadır. Bunlar aynı plastikten yani polistirenden yapılmıştır fakat üretim prosesleri farklıdır [76, 81].

Stiren bileşiği tıbbi olarak kanıtlanmış tehlikeli bir maddedir, buna ek olarak yiyecek ve içecek konulan polistiren kapların iç edilmesi yetkili makamlarca önerilmektedir. Polistiren yiyecek ve içecek kapları; sıcak yiyecek ya da içecek, alkol, yağ ve asidik yiyeceklerle etkileşime girdiğinde stiren bileşiği ayrılır buda insanların zehirlenmelerine ve doğrudan sağlık problemleri yaşamalarına sebep olur. Bu nedenle plastik kapların hiçbir zaman mikrodalga fırında ısıtılması tavsiye edilmez. Stiren insan sağlığını tehdit eden kanserojen ve nörotoksik bir bileşiktir. Stiren 1986'da yapılan bir çalışmada her erkek, kadın ve çocukta bulunan yağ dokuda gözlemlenmiştir.

Cd ve içecek kapları polistiren polimerinden yapılırlar. Şekil 2.6.'da sentez mekanizması verilen polistiren, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen kırılğan bir plastik olarak bilinir. Serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için benzoil peroksit gibi bir başlatıcı kullanılır. Radikal başlatıcı ile polimerizasyon başlar başlamaz polimer zincirleri oluşmaya başlar. Polimer zincirleri büyüdüğünde ve

istenilen uzunluğa ya da molekül ağırlığına geldiğinde polimerizasyon sonlanır. Son olarak polimer ayrılır, saflaştırılır, karakterize edilir ve materyal olarak kullanılır.



Şekil 2.6. Polistiren sentez mekanizması

2.10. Stronsiyum ve Özellikleri

Stronsiyum ilk olarak 1790 yılında yıllarca fiziksel özelliklerinin benzerliği nedeniyle baryum olarak sanılan strontianit mineralinin yeni bir elementin bileşiği olduğunu keşfeden Adair Crawford tarafından bulunmuştur. Stronsiyum yeryüzünde elementel halde bulunmaz, stronsiyanist (SrCO_3) ve selestit (SrSO_4) gibi mineralleri şeklinde bulunur. Ayrıca agonit, kalsit stronsiyum içeren temel mineraller arasındadır. Stronsiyum diğer toprak alkali metalleri kalsiyum ve baryumla kıyaslandığında yeryüzünde daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Selestit (SrSO_4), doğada daha fazla bulunması nedeniyle stronsiyanist (SrCO_3) ile karşılaştırıldığında SrO içeriği %56,5 e karşı %70 oranında daha düşük olmasına rağmen stronsiyumun en önemli mineraldir. 1700'li yılların sonunda Martin Heinrich Klaproth stronsiyum elementini bulmuştur. Metalik stronsiyum ise ilk olarak 19 yy. başlarında Humphry Davy tarafından elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir.

Stronsiyum yeryüzünde %0,04 ve denizlerde %0,0008 civarı konsantrasyon oranında bulunmaktadır. Stronsiyum madeni daha çok İspanya, Cezayir, Tunus, Meksika ve Arjantin gibi ülkelerde çıkarılmaktadır.

Stronsiyum toksik bir elementtir bu nedenle insan sağlığı açısından vücuda alınması ve etkileri araştırılmıştır. Stronsiyum ağız yoluyla alındığında yaklaşık %80'i vücuda geçerken kalsiyuma benzerliği nedeniyle %20' si kemiklerde tutunur ve Leukemias oluşmasına neden olur. İnsan sağlığı için en tehlikeli stronsiyum içeren bileşik akciğer

kanserine sebebiyet vermesinden ötürü SrCrO_4 'dır. Sr-90 da yüksek dozlara maruz kalındığında ciltte kızarıklık, kaşıntı, nefes darlığı ve mide bulantısı gibi etkiler göstermektedir [93-95].

2.10.1. Stronsiyum izotopları

Stronsiyumun bilinen 16 izotopu bulunmaktadır. Stronsiyum doğada Sr-84, Sr-86, Sr-87 ve Sr-88 stabil izotoplarının karışımından meydana gelmektedir. Kalan 12 izotop ise radyoaktiftir. Bu radyoaktif izotoplardan Sr-85 tıp ve endüstri alanında, yarı ömrü 48,8 milyar yıl olan Sr-87 yaş tayini faaliyetlerinde, yarı ömrü 50,3 gün olan Sr-89 ise nükleer reaktörlerde kullanılır. Stronsiyumun en bilinen ve aynı zamanda en mühim olan izotopu; nükleer güç reaktörlerinde nükleer yakıtın yanması sonucu açığa çıkan fisyon ürünlerinden olan Sr-90 izotopudur. Bir beta ışınması yaparak kız ürünü olan Y-90' a dönüşen Sr-90, 0,546 Mev'lik enerjisi ile yüksek enerjili bir beta emitterdir. Sr-90'nın fiziksel yarılanma süresi ve biyolojik yarılanma süresi sırasıyla 28,5 ve 12 yıldır. Stronsiyum izotopları ve özellikleriyle alakalı bilgiler Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Stronsiyum izotopları [96].

İzotop	Doğadaki bulunuşu	Yarılanma Süresi	Bozunma Ürünü	Bozunma Enerjisi
Sr-82	Suni	25,4 gün	Rb-82	0,180
Sr-83	Suni	32,4 saat	Rb-83	2,276
Sr-84	~%0,5	stabil	-	-
Sr-85	Suni	65 gün	Rb-85	1,065
Sr-86	~%10	stabil	-	-
Sr-87	~%7	Stabil	-	-
Sr-88	~%82,5	Stabil	-	-
Sr-89	Suni	50,5 gün	Y-89	1,497
Sr-90	Suni	28,5 yıl	Y-90	0,546

2.10.2. Stronsiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Stronsiyum elementi periyodik cetvelin II A grubunda bulunan gümüşümsü beyaz renkli toprak alkali bir metaldir. Atom numarası 38, atom ağırlığı 87,62 g/mol ve özkütlesi $2,54 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Stronsiyumun erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla $760 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $1384 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. +2 değerliğe sahip olduğu için havadaki nemi olarak çok hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar ve beyaz rengi sarımsı bir hal alır. Kimyasal olarak çok aktif bir özelliğe sahip olması nedeniyle hava ve neme karşı kalsiyuma göre daha hassastır. Havada kolay oksidasyona uğradığı için kerosen içinde muhafaza edilmelidir. Kimyasal özellikleri baryum ile kalsiyum arasında olmakla beraber kalsiyumla kıyaslandığında daha yumuşak bir yapıya sahiptir.

Oksijen, azot, flor gibi ametallerin hemen hemen hepsiyle kimyasal reaksiyona girebilen stronsiyum oldukça güçlü bir indirgendir. Stronsiyumun metalik halinin elde edilmesi SrO 'in elementel Al ile termal olarak indirgenmesi sonucu elde edilir. Saf olarak elde edilişi ise erimiş halde bulunan SrCl_2 'ün elektrolizi ile gerçekleştirilir. Sölestin madeninin karbonla reaksiyona girmesi sonucu SrS (stronsiyum sülfid), SrCO_3 'ün HNO_3 'de çözünmesi sonucu $\text{Sr(NO}_3)_2$ (Stronsiyum nitrat) elde edilir. Stronsiyumun HNO_3 ile reaksiyonları çok hızlıdır ve reaksiyon neticesinde NO_x 'ler oluşur. Stronsiyumun seyreltik H_2SO_4 ile reaksiyonunda suda çözünmeyen sülfatlar oluşması sebebiyle reaksiyon oldukça yavaş gerçekleşir. $\text{Sr(CH}_3\text{COO)}_2$, SrCl_2 , SrBr_2 , $\text{Sr(NO}_3)_2$ ve SrS gibi tuzlar stronsiyumun çözülebilir formlarından bazılarıdır. Silisyumun yapısını değiştirerek ince bir şekilde dağılmasını sağlayan stronsiyum ayrıca soğuk şartlarda suyun ayrışmasına neden olur. Toz formunda bulunan stronsiyum hava ile kuvvetli okside olması nedeniyle kolay bir şekilde yanma özelliği bulunmaktadır. Stronsiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.3.'de verilmiştir [87, 96].

Tablo 2.3. Stronsiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri [96].

Atom no	38
Periyodik cetveldeki yer	II.A (toprak alkali)
Atom ağırlığı	87,62 g/mol
Yoğunluk	2,63 g/cm ³
Renk	Gümüş beyaz
Atom çapı	299 pm
Elektron dizilişi	[Kr] 5s ²
I. İyonlaşma enerjisi	550 kJ/mol
II. İyonlaşma enerjisi	1064 kJ/mol
Fiziksel Hal	Katı
Kristal örgüsü	Kübik
Manyetizması	Paramanyetik
Erime Sıcaklığı	760 °C
Kaynama Sıcaklığı	1384 °C
Buharlaşma Isısı	144 kJ/mol

2.10.3. Stronsiyumun nükleer atıklardan giderilmesi

Stronsiyumun sıvı nükleer atıklardan uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler üç sınıfta incelenebilir:

Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon: Bu uygulama nükleer atıklardaki Sr-90'nın uzaklaştırılmasında yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde en çok kullanılan solventlerden bir tanesi bis(di etil hekzil-fosforik asit)'in tolüen ile hazırlanan çözeltisidir. Crown etherlerde stronsiyumun uzaklaştırılmasında kullanılan diğer yaygın bileşiklerden biridir. Burada stronsiyum crown etherlerle kompleks oluşturur ve crown etherin yapısındaki karşıt iyon organik faza geçmesiyle stronsiyumun giderimi gerçekleştirilir. Çöktürme, yüksek seviyeli sıvı radyoaktif atık çözeltilerinden Sr-90'nın uzaklaştırılmasında PbSO₄ bileşiği kullanılarak pH 1-2 civarında stronsiyum, stronsiyum sülfat (SrSO₄) olarak çöktürülüp sıvı atıktan ayrılmaktadır.

İyon Değişimi: Yüksek seviyeli asidik sıvı radyoaktif atıklardan Sr-90'nın gideriminde en çok kullanılan iyon değiştirici stronsiyuma karşı yüksek seçiciliğe sahip olan

antimonik asit (H_2SbO_4)'tir. Monosodyum titanatlar aktinitler ile bazik ortamlardaki sıvı atıklardan stronsiyumun giderilmesinde kullanılmaktadır.

Bunlar dışında ekonomik amaçlarla üretilen Sr-resin yani stronsiyum reçenesi de laboratuvar uygulamalarında kolon dolgu maddesi olarak kullanılarak nitrik asitli matrikste küçük miktarlardaki sıvı çözeltilerden stronsiyumun ayrıştırılmasında kullanılmaktadır.

2011 yılında Japonya'da deprem ve sonrasındaki tsunami ile Daiichi nükleer santralinde gerçekleşen kaza ile ortama çok sayıda fisyon ürünü ortaya çıkmıştır Sr-90 %3 lük oranıyla böyle acil olaylarda ortamdan uzaklaştırılması gereken en önemli radyoizotoplardandır. Bu amaçla 2012 senesinde Japonya'da poly(glycidyl-methakrilat) etilen glikol dimetil akrilat-trietilen tetraamin (PGMA-EGDMA-TTA) poröz hidrofilik polimer küreleri sentezlenmiştir. Sr-90 ile kuvvetli bir kompleks yapı oluşturan PGMA-EGDMA-TTA hem nükleer santralden çıkan fisyon ürünleri hem de Sr-90' a maruz kalmış insanlara karşı kullanılabileceği görülmüştür [87, 88].

2.10.4. Stronsiyumun kullanım alanları

Nükleer pillerin ve demir içerikli mıknatısların üretiminde faydalanılan stronsiyum elementi ayrıca $SrCO_3$ formunda renkli televizyonlarda görüntüyü sağlayan yüksek voltajlı tüplerin üretiminde kullanılır.

Demir madeni saflaştırılmasında, otomotiv endüstrisinde ve seramik ferrit elde edilmesinde de stronsiyumdan yarar sağlanır. Elmasa kıyasla yüksek optik dağılım ve kırılma indisine sahip olan stronsiyum titanat dikkat çeken bir optik madde olarak bilinmektedir. Büyük bir atom yarıçapına sahip olan stronsiyum, x-ışınlarını nötralleştirme amacıyla kullanılmaktadır.

Stronsiyum sülfid (SrS) ve stronsiyum nitrat ($Sr(NO_3)_2$) hava fişeklerde kırmızı rengi vermesi sebebiyle faydalanılır. Ayrıca SrS ve $Sr(NO_3)_2$ sırasıyla boya imalatında ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Stronsiyum hidroksit ($Sr(OH)_2$) şeker üretimi

endüstrisinde stronsiyum silakat ise demir imalatında ve stronsiyum kromat (SrCrO_4) pas önleyici olarak kullanılan stronsiyum bileşiklerindedir. Stronsiyumun en önemli radyoizotopu olan Sr-90 nükleer güç ve termal santrallerde kullanılır [87, 96].

2.11. Sezyum ve Özellikleri

Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen ve fizikçi Gustav Robert Kirchoff tarafından 1860 yılında spektroskopik alev metoduyla bulunmuştur. 1882 yılında ise Alman kimyager Carl Setterberg sezyum siyanürün (CsCN) elektrolizi esnasında saf sezyumu ayrıştırıp elde etmiştir.

Sezyumun ilk kullanımı 1920'li yıllarda başlamasına karşın ikinci dünya savaşı sonrasında 1950 ve 1960'lı yıllarda özellikle kuzey yarım kürede gerçekleştirilen nükleer denemelerle kullanımı oldukça artmıştır. Sezyum yeryüzünde en az bulunan elementlerden biridir ve metaller içinde yerküre de miktar olarak 50. sırada yer almaktadır. Sezyum cevherinin doğada bulunan en temel ve ekonomik açıdan değerli minerali bir zeolit minerali olan polüsittir. Karnalit ve lepidolit sezyum cevherinin diğer önem arz eden mineralleridir.

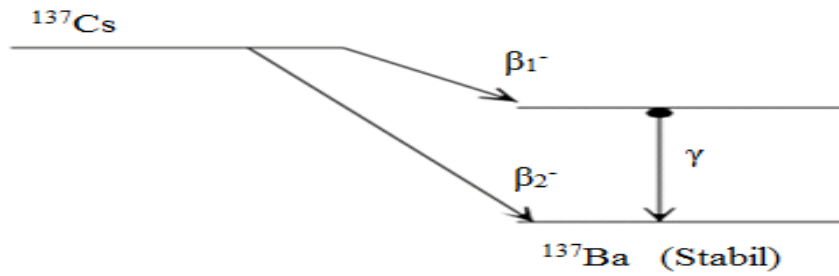
Cs-137 nükleer güç reaktörlerinden açığa çıkan fisyon ürünlerinden olup stronsiyum 90 ile birlikte 30 yıla yakın yarılanma süresi ve yüksek çözünürlüğü ile en önemli ve tehlikeli radyoizotoplardandır. Ayrıca sezyum 137 beta ve gama emitter olması hasebiyle de insan ve çevre açısından tehlike arz etmektedir. Sezyumun kimyasal formu potasyum ile oldukça benzer olduğundan yeryüzünde ve denizde yaşayan canlıların yapısına kolayca girebilmektedir. Sezyum 137'nin topraktaki adsorpsiyonu, toprağın yapısına, aktif hidrojen iyonlarının konsantrasyonuna (pH), toprağın iyon değişim kapasitesine göre farklılık göstermektedir.

Sezyum 137 içme ve kullanma sularında, gıda maddelerinde 1960 yıllardaki nükleer silah denemeleri ve Çernobil kazası gibi etmenlerle belli miktarlarda bulunabilmektedir. Kuvvetli bir gama yayıcısı olan sezyum 137'e yüksek dozlarda

maruz kalmak mide bulantısı, kusma, bilinç kaybı, ciltte yaralar ve yanmalar hatta organ kaybına dahi yol açabilir [97].

2.11.1. Sezyum izotopları

Atom kütleleri 112 ile 151 arasında çeşitlilik gösteren 39 tane sezyum izotopu olduğu bilinmektedir. Yalnızca Cs-133 izotopu stabildir. En kısa yarı ömürlü sezyum izotopu 0,57 sn ile Cs-114 iken, en uzun yarı ömürlü izotopu 3×10^6 yıl ile Cs-135 izotopudur. Nükleer santrallerdeki nükleer yakıtın yanması sonucu açığa çıkan Cs-134 ve Cs-137 sezyumun en önemli izotoplarıdır. Cs-137 nükleer reaksiyonlarda yaklaşık %6'lık oluşma oranı ile verimi oldukça yüksektir. Yarı ömrü yaklaşık 30 yıl olan sezyum 137 bir beta ışıması yaparak kararlı Ba-137 ya da kararsız Ba-137m izotopuna dönüşür. Kararsız haldeki Ba-137m izotopu oldukça kısa bir sürede gama ışıması yaparak kararlı haldeki Ba-137'e dönüşür. Şekil 2.7. bu dönüşümü göstermektedir [36, 42, 97].



Şekil 2.7. Cs-137 izotopunun kararlı Ba-137 ve kararsız Ba-137m'e dönüşüm şekli

Cs-137'nin bozunumu 1,18 MeV'lik bir beta ışıması ve 0,66 MeV'lik bir gama ışımasıyla gerçekleşir.

Sezyum izotopları Tablo 2.4.'de verilmektedir.

Tablo 2.4. Sezyum İzotopları

İzotop	Yarılanma Ömrü
Cs-114	0,57 saniye
Cs-133	Stabil
Cs-134	2,06 yıl
Cs-135	3×10^6 yıl
Cs-137	30,1 yıl

2.11.2. Sezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sezyum elementi simgesi Cs olan periyodik cetvelin IA grubunda bulunan oda koşullarında gümüşümsü beyaz renkli yumuşak alkali bir metaldir. Atom numarası 55, atom ağırlığı 132,9 g/mol ve özkütlesi $1,88 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Sezyumun erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $671 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Sezyum metal olduğu için parlak yüzeyli ve yumuşak olduğu için kolay şekillendirilebilen bir elementtir. Havadaki nemle etkileşime girmesiyle oksitlenerek parlak rengi koyulaşır. Kimyasal olarak periyodik tabloda aynı grupta yer alan rubidyum ve potasyumla benzer özellikler taşır.

Sezyum klorürün (CsCl) elektrolizi ile ayrışması sonucu metalik Cs kazanılmış olur. Diğer alkali metallerle karşılaştırıldığında sezyum en düşük kaynama ve erime noktasına, en yüksek buhar basıncına, en yüksek özkütleye ve en düşük iyonlaşma potansiyeline sahip olması hasebiyle en reaktif elementtir. Sezyum kimyasal olarak en aktif element olduğu için neredeyse bütün element atomlarıyla etkileşerek reaksiyona girme eğilimindedir. Hava ya da su ile temasında alev alarak kendiliğinden yanma özelliğine sahiptir. Hava ile etkileşime girdiğinde kırmızı mor bir renkte yanar ve Cs_2O meydana getirir. Sezyum suyla reaksiyona girmesiyle çok kuvvetli bir baz olan CsOH oluşur. Sezyum bileşiklerinin çoğu suda çözünebilme özelliğine haizdir. Sezyum ayrıca Au ve Hg ile alaşım oluşturabilme yeteneği vardır. Sezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.5.'de verilmiştir [6, 10, 53].

Tablo 2.5. Sezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri [97].

Atom no	55
Periyodik cetveldeki yer	I.A (alkali metal)
Atom ağırlığı	132,9 g/mol
Yoğunluk	1,88 g/cm ³
Renk	Gümüş beyaz
Atom çapı	260 pm
Elektron dizilişi	[Xe].6s ¹
I. İyonlaşma enerjisi	375,7 kJ/mol
Elektron ilgisi	45,5 kJ/mol
Fiziksel Hal	Katı
Erime Sıcaklığı	28,5 °C
Kaynama Sıcaklığı	671 °C
Buharlaşma Isısı	65 kJ/mol

2.11.3. Sezyumun nükleer atıklardan giderilmesi

Sıvı atıklardan sezyumun giderilmesinde çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon, iyon değişimi, çöktürme, elektrokoagülasyon ve buharlaştırma gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin kolay ve ucuz oluşu, ayrıca sezyum giderim veriminin yüksek olması nedeniyle atık sularda çokça kullanılmaktadır.

Nükleer santrallerde nükleer yakıtın yanması sonucu açığa çıkan en önemli fisyon ürünlerinden olan Cs-137'nin sıvı nükleer atıklardan uzaklaştırılmasında kullanılan en bilinen kimyasal madde amonyum fosfo molibdatır (AMP). AMP sezyuma karşı yüksek seçiciliğe sahiptir ve amonyum fosfo molibdatın kristal yapısında bulunan NH₄⁺ iyonlarıyla radyoaktif atıktaki Cs⁺ iyonlarının birebir yer değiştirmesi sonucu sezyum 137 sıvı radyoaktif atıklardan uzaklaştırılır.

Ayrıca poliakrilonitril (PAN) içeren iyon değiştiriciler, PAN'ın inorganik iyon değiştiriciler ile daha iyi granül oluşturabilen ve kolon uygulamalarında daha efektif olarak kullanılmasını sağlamaları nedeniyle de son zamanlarda inert bağlayıcı olarak AMP gibi inorganik iyon değiştiricilerle kompozit olarak sentezlenip sezyum-137'nin gideriminde kullanılmaktadır. Potasyum-hekza-nitro-kobaltat PHNCo iyon

değiştiricileri de hem stabil Cs-133 hem de radyoaktif Cs-134 ve Cs-137'nin gideriminde kullanılmaktadır.

Selüloz asetat akrilamid ve polietilen glikol (PEG) modifiye edilerek sulu çözeltilerden sezyumun adsorpsiyonu araştırılmıştır ΔH ve ΔS değerlerinin pozitif olması sırasıyla adsorpsiyonun sıcaklıkla artış gösterdiğini ve düzensizliğinin arttığının bir kanıtıdır. ΔG değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve modifiye edilmiş selüloz asetat akrilamidin sezyum adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir.

Bentonit, kaolonit ve zeolit gibi Türkiye menşeli killerde sıvı radyoaktif atıklardan sezyumun uzaklaştırılması çalışmaları Cs-137'nin tracer olarak kullanılmasıyla optimum pH, sıcaklık, zaman, konsantrasyon gibi parametrelerin belirlenmesiyle sürdürülmüş ve elde edilen verilerle sezyum gideriminde en etkili kilin bentonit olduğu belirlenmiştir [10, 97].

2.11.4. Sezyumun kullanım alanları

Sezyum yüksek enerjili olması nedeniyle nükleer endüstride kullanılan önemli elementlerdendir. Katalizör olarak organik bileşiklerden hidrojel oluşturulmasında görev alır. Sezyumun radyoaktif izotoplarından bazıları tıp alanında kanser tedavisi için kullanılır.

Sezyum ve sezyum ihtiva eden bileşikler; atom saatlerinde, fotoelektrik hücrelerde, oksijene olan yüksek affinitesinden dolayı gaz giderici özelliğiyle elektron tüplerinde, vakum tüplerinde, iyonik akım jeneratörlerinde, roket yakıtlarında, kameralarda, güneş gözlüklerinde, IR lambalarda, tıbbi uygulamalarda, kanser tedavilerinde, ameliyatta ve tıp alanında kullanılan aletlerin sterilizasyonu gibi pek çok alanda kullanım portföyüne sahiptir.

Sezyum-137 nükleer silah ve tıp alanında kullanılan bir radyoizotop olmakla birlikte endüstriyel uygulamalarda gama emitter olarak görev almaktadır. Cs-137'den

endüstriyel uygulamalarda nem, kalınlık ve yoğunluk gibi ölçümlerde faydalanılır [97].

2.12. Çalışmanın Amacı

Yakın zamanda ülkemizde Mersin Akkuyu'da ve Sinop'ta olmak üzere iki nükleer enerji reaktörü kurulması planlanmaktadır. Ve nükleer güç reaktörlerinin işletilmesindeki en büyük sorun nükleer yakıt çevrimi sırasında oluşan fisyon ürünlerinin güvenli bir şekilde depolanmasıdır.

Toprak alkali bir metal olan ^{90}Sr ve alkali bir metal olan ^{137}Cs , yaklaşık yarı ömürleri 30 yıl olan ve nükleer güç reaktörlerinde nükleer yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan en bilinen fisyon ürünleridir. Bu radyoizotoplar, yüksek seviyeli radyoaktif atıkların aktivitesinin önemli bir kısmını meydana getirirler ve nükleer atık yönetiminde giderilmesi gereken en önemli radyonüklitlerdir. Bu izotopların selektif adsorpsiyonu ve güvenli olacak bir şekilde depo edilmesi önem arz etmektedir. Nükleer atık yönetiminde; sıvı radyoaktif atıklardan sezyum ve stronsiyum gibi nispeten uzun yarı ömürlü, toksik radyonüklitlerin uzaklaştırılması, sağlık ve ekolojik çevrenin korunması bakımından dikkat edilmesi gereken bir husustur, ayrıca depolama sorunlarını giderir ve atıkların nihai olarak bertarafını sağlamada yardımcı olur.

Bu sebeplerle sıvı radyoaktif atıkların elden çıkarılması ile ilgili çalışmalar son dönemde ülkemizde oldukça ehemmiyet kazanmıştır. Nükleer atık yönetiminde, sıvı atıkların dekontaminasyonu ile güvenli bir şekilde etrafa verilebilmesi ve zenginleşmiş atıkların nihai depolanması hedefine yönelik olarak, yeni çeşitlerde inorganik ve polimerik sorbentlerin sentezlenmesi konusunda yoğun çalışmalar sürmektedir.

Bu tezde melamin temelli poröz (gözenekli) polimerik malzeme sentezi yapılarak Sr-90 ve Cs-137 izotoplarının sıvı radyoaktif atıklardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması amaçlanmaktadır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Melamin, arap zımkı, stiren, divinilbenzen (DVB), dibenzoil peroksit, toluen, etanol, metanol, klorosülfonik asit, aseton, dietil eter, 2-metil pirolidon (NMP), sezyum klorür, stronsiyum nitrat, sodyum hidroksit, nitrik asit, Sr-90 standart çözeltisi.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) Varian Spectra AA200

Termostatlı çalkalayıcı (Memmert)

Terazi (Precisa XB 220A Gavimetrics AG)

pH metre (Inolab WRW Series pH720)

Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standart)

Destile su cihazı (Purelab Option-Q Elga)

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two ATR System

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL JSM 6390VL

BET yüzey adsorpsiyon ölçüm cihazı Quantachrome Instruments QuadraSorb Multipoint

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) NETZSCH STA449 C Jupiter

Liquid Scintillation Counter Perkin Elmer Quantulus

Gama Spektroskopisi (Yüksek saflıkta Germanyum Dedektörü) Canberra Model GX3018

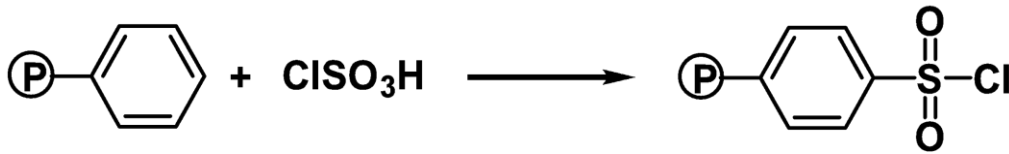
3.3 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Polimerin Sentezi

3.3.1. Polistiren küreciklerin hazırlanması

Bu amaçla mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu bağlanmış 1 L'lik üç boyunlu balon içine 150 mL damıtık su konularak sistem 80 °C sıcaklıkta bulunan su banyosuna yerleştirilmiş ve balondaki suya stabilizör olarak 2 g arap zıncı ilave edilip karıştırılarak çözünmüştür. Balondaki karışıma bir damlatma hunisinden 55 mL (0,48 mol) stiren 10 mL (0,03853 mol) Divinilbenzen (DVB) ve 1 g dibenzoil peroksit (başlatıcı) karışımının 50 mL toluendeki çözeltisi damla damla 30 dakika ilave edilmiştir. Karıştırma hızı 350-400 rpm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Polimerleşme reaksiyonuna altı saat devam edilmiştir. Oluşan kürecikler halindeki ürün dekante edilerek ayırdıktan sonra su ve etanolla yıkanarak oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Kuruyan küreler elenerek tanecik büyüklüğüne göre fraksiyonlandırılmıştır.

3.3.2. Polistiren kürelerin klorosülfonlandırılması

Tanecik çapı (422-590 µm) aralığında olan poli(stiren) kürelerin 25,3 g'ını 100 mL'lik bir balona koyulup üzerine 50 mL soğuk klorosülfonik asit ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat süreyle beklemeye bırakılmıştır. Sonra klorosülfonlanmış sarı poli(stiren) küreler taşlı süzgeçten süzülerek klorosülfonik asit fazlası giderilmiştir. Süzülen küreler 250 g kırılmış buz içine dökülüp karıştırıldıktan sonra soğukken süzülüp, önce aseton sonra dietileter ile yıkanarak vakumda oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Reaksiyon sonucu yine kürecikler halinde olan 49 g klorosülfonlanmış poli(stiren) (CS-PS) küre elde edilmiştir.



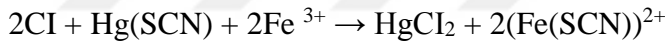
Şekil 3.1. Polistiren Kürelerin Klorosülfonlandırılması

3.3.3. Klorosülfolanmış poli(stiren) kürelerin klor içeriğinin saptanması

Manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan sıcak 10 mL %20'lik NaOH çözeltisine 0,22 g (CS-PS) reçine ilave edilerek 15 dakika kaynatılmıştır. Karışım soğutulduktan sonra 20-30 ml destile su ilave edilip, küreler süzülerek çözeltiden ayrılmış ve damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkantıların hepsi bir yerde toplandıktan sonra HNO₃ ile nötrale edilerek 100 mL'ye seyreltilmiştir. Klor içeriği aşağıda açıklanan civa rodanür metoduyla kolorimetrik olarak saptanmıştır. Deney sonucu klorosülfolanma derecesi 4,0 mmol/g reçine (%70) olarak saptanmıştır.

3.3.4. Civa (II) rodanür metodu

Bu metodun temel prensibi eser miktardaki klor iyonu ile Hg(SCN)₂'deki SCN grubunun Cl⁻ iyonu ile yer değiştirmesine dayanır. Ortamda bulunan Fe(II) iyonu SCN ile Fe(III)-SCN kırmızı renkli kompleks bileşimini oluşturur ve renk koyuluğu Cl⁻ iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.



Bu yöntem cm³ deki 0,5-100 mg Cl⁻ aralığı için uygundur.

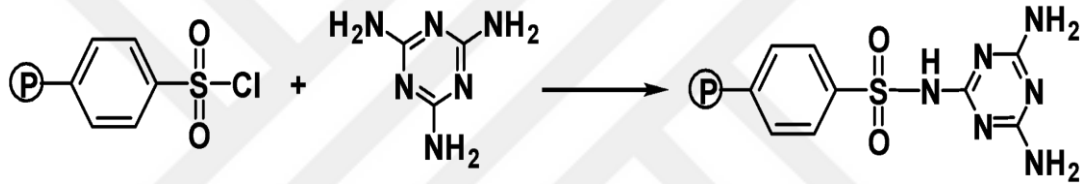
3.3.5. Reaktiflerin hazırlanması ve Cl iyonunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi

Önce Fe (NH₄) (SO₄)₂.12H₂O'in 9 M HNO₃'deki 0,25 M konsantrasyonlu çözeltisi hazırlanır. Bir başka kapta Hg (SCN)₂'nin doymuş çözeltisi hazırlanır. Cl⁻ örneği koyulur. Bu çözeltiliye 2 mL demir (II) amonyum sülfat çözeltisi ve 2 mL Hg (SCN)₂'nin etanol'daki çözeltisinden ilave edilir. 10 dakika bekletildikten sonra 460 nm'deki absorbansı saf suya karşı UV-Vis. Spektrofotometresinde ölçülür. Örneklerin Cl⁻ içerikleri önceden hazırlanmış olan değişik konsantrasyonlarda Cl⁻ iyonu içeren çözeltilere karşı absorbans değerlerini gösteren kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanır. Kalibrasyon eğrisi için 0-50 mg Cl⁻/mL NaCl içeren standart çözeltilerden

yararlanılır. Yapılan hesaplarda reçinenin yaklaşık 4,0 mmol/g.Cl içerdiği bulunmuştur. Bu ise reçinenin yaklaşık %70 oranında klorosülfonlandığını göstermektedir.

3.3.6. Reçinelenin sülfamidasyonu

10 g klorosülfonlanmış reçine 0°C de 50 ml 2-metilpirolidon (NMP), 6,5 g (51,58 mmol) melamin içeren çözeltiliye yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon karışımı 18 saat oda sıcaklığında bir orbital shaker da sonra 60°C'de 4 saat karıştırılır. Sonra reaksiyon karışımı 500 ml suya dökülür, süzülür sonra su ve metanolle yıkanır. Elde edilen ürün vakum etüvünde 24 saat kurutulur.

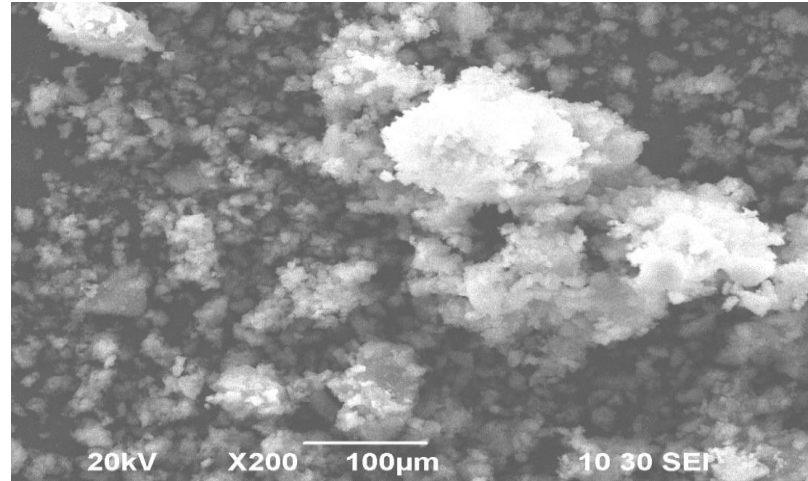


Şekil 3.2. Klorosülfondırılmış Polistiren Kürelerin Melamin ile Sentez Mekanizması

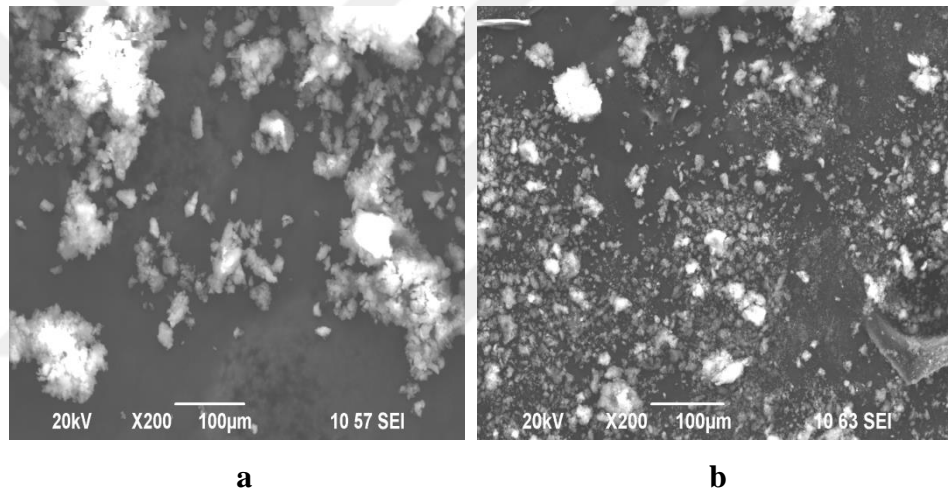
3.4. Sentezlenen MSBP'in Karakterizasyonu

3.4.1. SEM analizi

Sentezlenen MSBP'nin ham ve adsorpsiyon sonrasındaki morfolojik yapısı JEOL JSM 6390VL marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Şekil 3.3. melamin ve stiren bazlı polimerin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsünü vermektedir.



Şekil 3.3. MSBP'nin adsorpsiyon öncesi elde edilen SEM görüntüsü



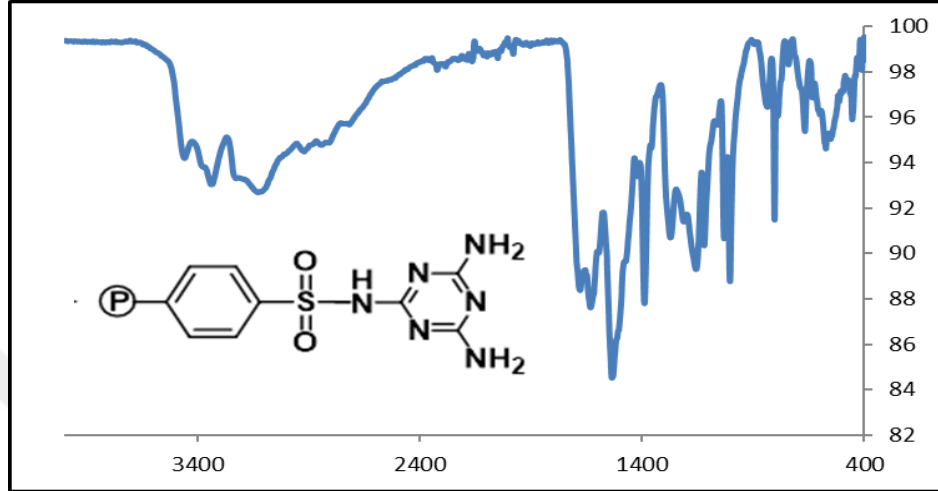
Şekil 3.4. a) MSBP yüzeyinin Cs adsorpsiyonu sonrası b) Sr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntüleriyle melamin ve stiren bazlı polimer yüzeyinin morfolojik yapısının poröz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

3.4.2. FT-IR analizi

Perkin Elmer Spectrum Two ATR System FT-IR cihazı ile sentezlenen polimerin FTIR spektrumu alınarak fonksiyonel gruplarının ve yapısının aydınlatılması sağlanmıştır. Şekil 3.5. MSBP'nin FTIR spektrumunu göstermektedir. MSBP'nin FTIR spektrumundaki, 3462 cm^{-1} (NH gerilmeleri) ve 3341 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$ gerilmeleri) pikler melamindeki amino gruplarına, $2845\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$ ve $3000\text{--}3127\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla yapıdaki alifatik ve aromatik C-H gerilmelerine, 1031 ve 1160 cm^{-1} 'deki

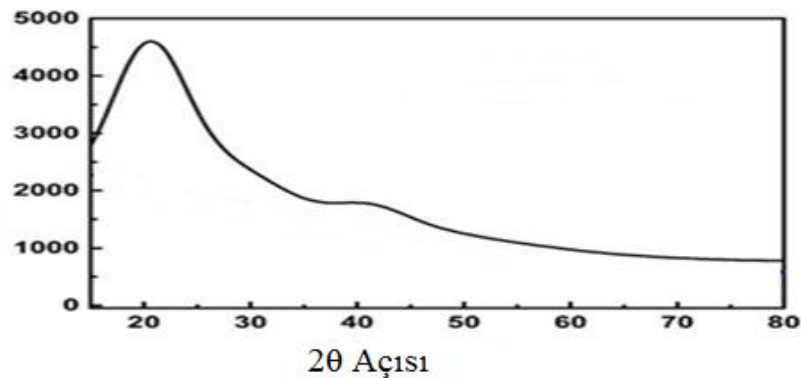
pikler sırasıyla yapıdaki $-S=O$ ve $O=S=O$ gruplarına ait titreşimlere tekabül etmektedir. 1537 ve 1633 cm^{-1} 'deki görülen bariz bantlar triazin halkasına tekabül etmektedir ve yapıdaki melaminin varlığını göstermektedir. FTIR spektrumu polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini açıkça desteklemektedir.



Şekil 3.5. Melamin ve stiren bazlı Polimerin (MSBP) FTIR spektrumu

3.4.3. XRD analizi

Sentezlenen melamin ve stiren bazlı polimerin kristal yapısının incelenmesi için Emphyrean marka PANalytical XRD cihazı kullanılmıştır. MSBP polimerine ait XRD spektrumu Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. MSBP polimerine ait XRD spektrumu

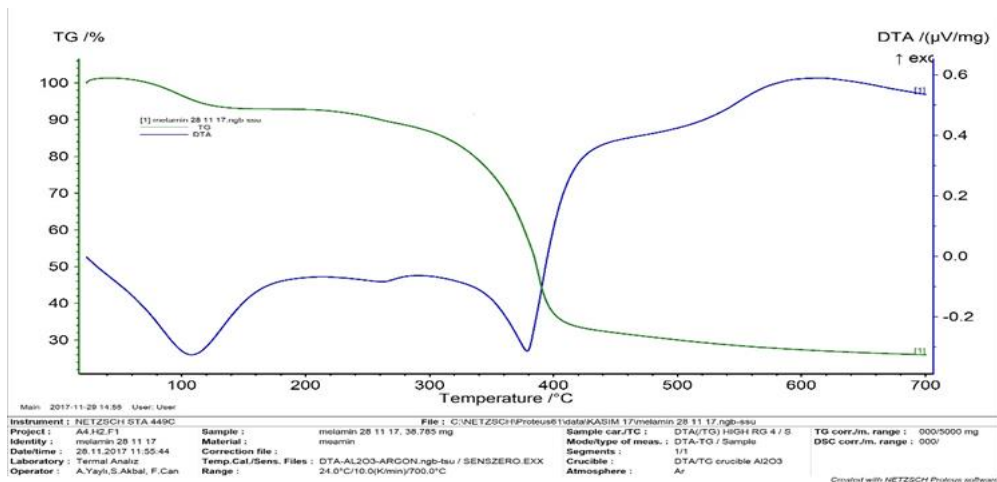
3.4.4. BET analizi

Adsorbanların yüzey alanlarının bilinmesi adsorpsiyon veriminin tahmin edilmesinde önemli katkı sağlar. Sentezlenen polimerin yüzey alanının büyüklüğü o polimerin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunun bir göstergesidir. Sentezlenen MSBP'nin spesifik yüzey alanını ölçmek için Quantachrome Instruments QuadraSorb model yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) ile polimerin multipoint (çok noktalı) yüzey alanı hesaplanarak $10,4 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu.

3.4.5. TGA ve DTA analizleri

Melamin ve stiren bazlı sentezlenen polimere ilişkin termal analiz eğrileri Şekil 3.7.'de görülmektedir. Melamin bazlı polimerin TGA sonucu incelendiğinde; 100 dereceye kadar olan bölümde malzemedeki suyun uzaklaştığını gösteren bir madde kaybı görülmektedir. Bunun yanında 350 dereceden sonra malzemenin bozunduğu ve %60'lık bir madde kaybı ortaya çıktığı gözlenmiştir. 700 derecenin sonunda ise malzemenin %20'lik bir kısmı geriye kalmıştır.

DTA sonucunda ise 100 derecede suyun uzaklaşmasından kaynaklanan bir endotermik pik görünürken yine 380 derecede malzemenin ısı olarak TGA sonucunda da görülen bozunmaya uğradığı anlaşılmaktadır. 600 derecelerde görülen ekzotermik pik ise yapıdaki halkaların açılarak oluşabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.7. Melamin ve stiren bazlı Polimerin Termal Analiz Eğrisi

Şekilde görüldüğü üzere 350 °C'de adsorbanın hala %90'nın üzerinde ortamda bulunması ve sıvı radyoaktif atıkların bu sıcaklıklara ulaşabileceği ön görülmediğinden polimerin termal kararlılığının radyoaktif atıkların dekontaminasyonu için uygun olduğu söylenebilir.

3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan melamin ve stiren bazlı polimer (MSBP) ile Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu maksatla, polimerin adsorpsiyon davranışları ve optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi için, Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının başlangıç derişimlerinin etkisi, kullanılan adsorbanın (MBBP) miktarı, optimum pH, temas süresi ve sıcaklık belirlenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilmiş olup bununla beraber kinetik modelleme ve termodinamik veriler hesaplanmıştır.

3.5.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması

Sr ve Cs metal çözeltileri deneyde adsorbat olarak kullanılacaktır. Bu çözeltiler hazırlanırken stabil Cs ve Sr tuzlarından yararlanılacaktır. Kullanılacak olan stabil Cs ve Sr tuzları Cs-137 ve Sr-90'nın izotoplarıdır ve izotopların kimyasal özellikleri birbirine benzerdir bu nedenle güvenlik açısından deneylerde stabil Cs ve Sr tuzları kullanılacaktır. Ana metal stok çözeltileri 1,27 g CsCl ve 2,42 g Sr(NO₃)₂ tuzlarının 1 litre çift destile suda çözülmesiyle hazırlanacaktır. Deneylerde kullanılacak metal çözeltileri bu stok çözeltilerden hazırlanacaktır.

3.5.2. Deneyin yapılışı

Deneyler batch adsorpsiyon metoduyla 50 mL'lik polipropilen tüplerde yürütülmüştür. Adsorbat olarak hazırlanan metal çözeltileri ve adsorbent olarak hazırlanan melamin ve stiren bazlı poröz polimer polipropilen tüplere oranları 500 ml/g olacak şekilde ilave edilmiştir. MSBP'nin sezyum ve stronsiyuma olan adsorpsiyon ilgisinin belirlenmesi için her tüpe önce 0,05 g MSBP ve sonrasında 25 mL adsorbat çözeltisi ilave

edilmiştir. Tüpler termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilir. Adsorpsiyon sonlandığında polimer çözeltiden santrifüj ile ayrılır. Çözelti 0,45 µm çaplı filtrelerden süzülmüştür.

Filtre edilen çözeltideki metallerin denge konsantrasyonları ICP-OES ve FAES ile belirlenmiştir.

3.6. Sentezlenen MSBP için Optimum Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

3.6.1. pH etkisi

Sentezlenen MSBP polimerinin optimum pH'nın belirlenmesi için konsantrasyonu 200 ppm olan ve pH'ları 0,01-0,1-0,5 M NaOH ve 0,01-0,1-0,05 M HCl ile 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanan Cs⁺ ve Sr²⁺ çözeltilerinden 25 mL alınarak 50 mg MSBP içeren polipropilen tüplere eklenmiştir. Deney sıcaklığı 293 K ve adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

3.6.2. Başlangıç konsantrasyonun etkisi

Sentezlenen MSBP polimeri için başlangıç konsantrasyonun etkisini araştırmak adına derişimleri 50 ila 1200 ppm arası değişen CsCl ve Sr(NO₃)₂ çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden her biri 50 mg polimer ilave edilmiş polipropilen tüplere 25 mL olacak şekilde alınmıştır. Bu tüpler sıcaklığı 293 K olarak ayarlanmış termostatlı karıştırıcıda sabit hızda 4 saat boyunca karıştırılmıştır.

3.6.3. Temas süresinin etkisi

Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs⁺ ve Sr²⁺ adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini irdelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Sr ve Cs çözeltileri ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 293 K de 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 dk olmak üzere farklı sürelerde karıştırılmıştır.

3.6.4. Sıcaklık etkisi

MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Sr ve Cs çözeltileri ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 1 saat boyunca 293, 303, 313, 323, 333 K olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmıştır.

3.6.5. Adsorban miktarının etkisi

Adsorpsiyonda kullanılan melamin ve stiren bazı polimer miktarının Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyona etkisini anlamak için 200 ppm Sr ve Cs içeren çözeltilerden 25 mL alınıp sıcaklık 293 K ve çalkalama süresi 60 dk olarak sabit tutularak polimer miktarı 5, 10, 25, 50 ve 100 mg arasında değiştirildi.

3.6.6. Partikül boyutunun etkisi

Sentezlenen melamin ve stiren bazlı adsorbanın tane boyutunun Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi 500-250-125 mikron olmak üzere üç farklı fraksiyonda incelenmiştir. Her bir fraksiyon için 25 mL 200 ppm Sr ve Cs içeren çözeltiler polipropilen tüplere alınıp 50 mg MSBP ile 293 K de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır.

3.6.7. Aktif Cs ve Sr çözeltilerinin etkisi

MSBP' nin radyoaktif Cs-137 ve Sr-90 iyonlarının adsorplamasını incelemek için biri 2 Bq/mL diğeri 16500 Bq/mL olan farklı iki aktivitede standart Sr-90 çözeltisi kullanılmıştır. Aktivitesi 2 Bq/mL olan standarttan 1 mL alınıp 200 ppm lik stabil stronsiyum çözeltisiyle hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Aktivitesi 16500 Bq/mL olan diğeri standarttan 0,5 mL alınıp 200 ppm lik stabil stronsiyum çözeltisiyle hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan örnekler 50 mg MSBP ile 20 °C'de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Sonrasında santrifüj yapıp üst

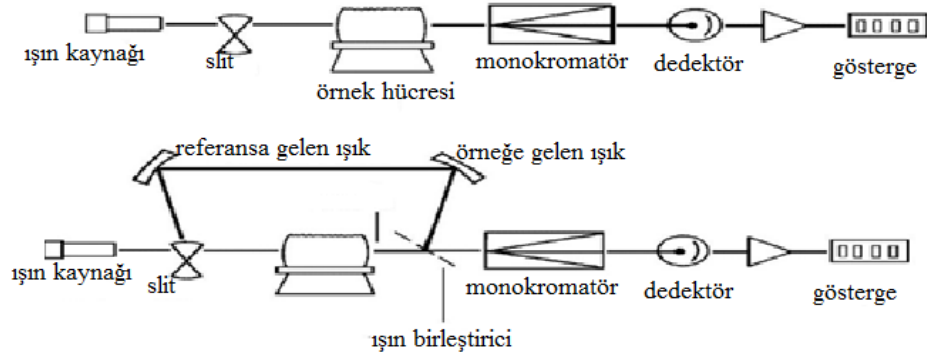
fazdan 1 mL polietilen vial alınmıştır ve üzerine 14 mL İnstagel sintilatör ilave edilip LSC’de yüksek enerjili C-14 penceresinde sayılmıştır.

3.7. Analizde kullanılan metotlar

3.7.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Düşük enerjili uyarılmamış haldeki analit atomlarına ışın gönderilmesi suretiyle analit atomları uyarılıp bir üst enerji seviyesine geçerler ve tekrar temel enerji seviyelerine dönerken kendileri has dalga boyunda ışına yaparlar, atomik adsorpsiyon spektroskopisinin temel prensibi burada analite giren ve çıkan ışın şiddetleri arasındaki farkın ölçülmesine dayanır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri temelde Şekil 3.8.’de görüldüğü gibi şu bileşenlerden oluşur; analite has dalga boyunda ışına yapan bir ışın kaynağı, numune çözeltilisindeki analit elementlerini atom haline dönüştürüp buharlaştıran bir atomlaştırıcı, analiz yapılan dalga boyunu öteki dalga boylarından ayıran ve gelen polikromatik ışın demetini monokromatik ışına dönüştüren bir monokromatör, absorplanan ışın intesitesini ölçmek için kullanılan bir dedektör ve ölçülen sonuçları kaydeden ve gösteren bir gösterge.



Şekil 3.8. Tek ve çift ışın yollu AAS [98].

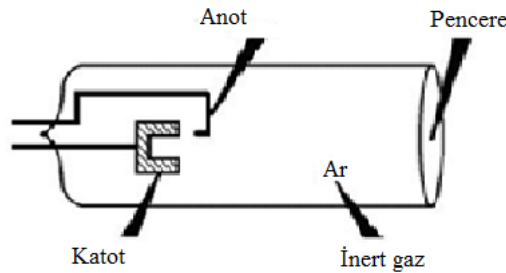
3.7.1.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel olarak alan analitik metotlar, temel halden uyarılmış hale geçiş ve tekrar temel hale dönerken açığa çıkan enerji her element için spesifik ve absorpsiyon aralığının bir hayli az olması nedeniyle analizi yapılacak elementler için oldukça spesifik metotlardır.

Yukarıda anlatıldığı üzere atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışın kaynakları analizi yapılacak element atomlarının absorplayebileceği spesifik dalga boylarında ışımaya yarabilen aletlerdir. AAS'de analizi yapılacak analitin absorpsiyon hatlarına göre daha dar spektrum verebilen ışın kaynakları seçilmelidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en sık kullanılan lambalar oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır.

Oyuk katot lambaları: Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bulunan en yaygın ışın kaynağı Şekil 3.9.'da gösterilen oyuk katot lambasıdır. Bu lambalar 1-5 torr basınç aralığında inert bir gaz olan argon ya da neon ile doldurulmuş cam tüp içerisinde, silindirik şeklinde bir katot ve tungstenden yapılmış bir anottan oluşmaktadır. Katot çoğunlukla çapı 4-5 mm civarında silindirik şekilde olup analizi yapılacak metalden yapılır veya analizi yapılacak metal ile kaplanır. Anot genellikle tungstenden imal edilmiş olup nadiren nikel ya da zirkonyumda kullanılabilir.



Şekil 3.9. Oyuk katot lambası [98].

Elektrotlar anot ve katot arasında yaklaşık 300 V'luk potansiyel fark uygulandığı zaman inert gaz olan argon veya neon iyonlaşır. Oluşan elektronlar ve iyonlar elektrotlara hareket ederler, uygulanan potansiyel fark yeterli ise katoda çarpan elektronlar analizi yapılacak olan elementten imal edilmiş katodun atomlarını uyarırlar ve uyarılan atomlar temel hale dönerken kendilerine özgü dalga boylarında ışımaya yaparlar.

AAS'de her bir elementin analizi için o element için spesifik olan dalga boyunda ışımaya yapan bir oyuk katot lambasına ihtiyaç vardır bu AAS analizleri için en önemli sorunlarından biridir. Bu sorunun aşılması için birkaç elementin alaşımından oluşan çoklu element analizine olanak sunan oyuk katot lambaları imal edilmiştir. Buna rağmen çoklu lambaların emisyon gücünün tekli lambalarla kıyaslandığında düşük olması sinyal gürültü oranını artırıcı yönde etkiye neden olmaktadır bu da gözlelenebilir limitini ve ölçümlerin doğruluğunu negatif yönde etkilemektedir.

Elektrotsuz boşalım lambaları: Düşük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon özelliğine sahip elementlerin (As, Se gibi) analizi için imal edilmiş ve oyuk katot lambalarına göre oldukça yüksek ışın şiddeti oluşturan lambalardır. Tipik bir elektrotsuz boşalım lambası analizi yapılacak elementin düşük bir konsantrasyonunu ve düşük basınçta argon gibi inert bir gazı bulduran bir kuvars tüpten oluşur.

Bu lambalar adında belirtildiği üzere yapılarında elektrot buldurmazlar, atomları güçlü bir radyo frekansı ya da mikrodalga ışını ile uyarırlar. Burada öncelikle inert Ar gazı atomları iyonlaşır ve bu iyonlar güçlü bir radyo frekansı ya da mikrodalga ışını ile hızlandırılırlar, hızlanan iyonlar analizi yapılacak elementin atomlarına çarpmak suretiyle bu iyonların uyarılmasını sağlarlar [96, 98].

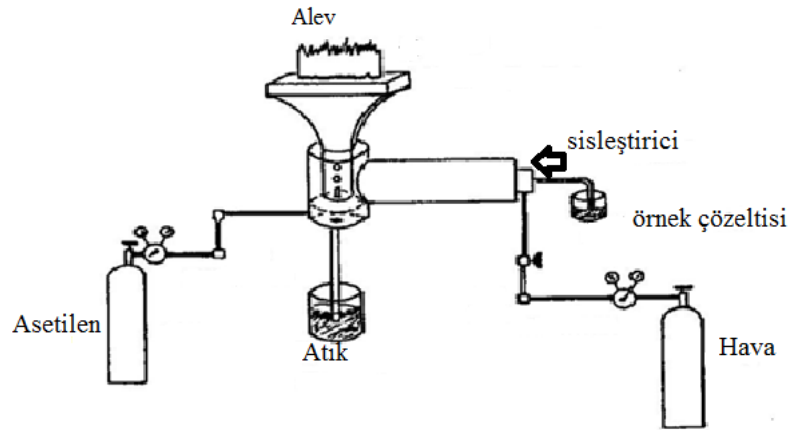
3.7.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların amacı örnek içindeki analizi yapılacak analit iyonlarını temel haldeki atomları haline dönüştürmektir. AAS'deki ölçümlerin hassasiyeti analiz

elementinin atomlaşma verimine dayandığından atomlaştırıcı AAS için en mühim kısımlardan biridir.

Alevli ve elektrotermal olarak atomlaştırıcılar temelde iki sınıfta bulunur.

Alevli atomlaştırıcılar: Bu atomlaştırıcılarda Şekil 3.10.'da görüldüğü üzere, örnek çözeltisi alev içine yanıcı gaz ile karışabilen yükseltgen gaz akışı yardımıyla sisleştirilip püskürtülür. Çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların karışımıyla oluşan alev içinde analiz numunesi önce buharlaşır sonra analit atomlaşır. Oluşan atomlar, katyonlar ve anyonlar olmak üzere iyonlaşır. Alevin örnekteki analit dışında diğer türlerle reaksiyonu ile farklı tür atom ve moleküller oluşur. Alev sadece atomları değil, bazı iyon ve molekülleri de uyarır böylece farklı tipte emisyonlar oluşur. Bu oluşan karmaşık spektrumlar dikkate alındığında atomlaşma analiz için en hayati basamak olarak öne çıkmaktadır ayrıca analiz doğruluğu da bu basamağa bağlıdır.



Şekil 3.10. Alevli atomlaştırıcı [98].

Alevli atomlaştırıcılarda analizi yapılacak elementi atomlaştıracak özellikte farklı yanıcı ve yakıcı gazların oluşturduğu alev tipleri mevcuttur.

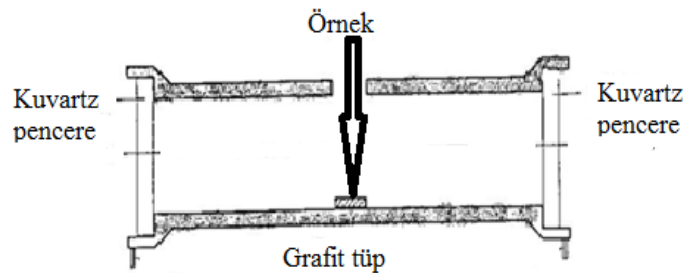
Bu yanıcı ve yakıcı gazların karışımından oluşan alev tipleri ve bu oluşan alevlerin sıcaklıkları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. AAS' de bulunan alev tipleri [98].

Yanıcı	Yakıcı	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm/sn)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2500-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3000-3200	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Elektrotermal atomlaştırıcılar: İlk olarak 1970'li yıllarda piyasaya sürülen elektrotermal atomlaştırıcılar numunenin gaz halinde serbest element atomlarını meydana getirmek üzere elektrik vasıtasıyla ısıtılan cihazlardır. Kısa zamanda bütün örneğin atomlaştırılmasına imkân sağlar ve optik bölmede atomların ortalama bulunma sürelerini arttırdığı için analiz hassasiyetinde pozitif bir etkiye sebep olur.

Metal bobinler ve şeritler ile grafit fırınlı tüpler olmak üzere çeşitli elektrotermal atomlaştırıcılar mevcuttur. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en yaygın kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı grafit fırınlı tüplerdir ve bu cihaz grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) adını alır. Şekil 3.11. grafit fırınlı bir tüpün yapısını göstermektedir.



Şekil 3.11. Grafit fırınlı tüpün yapısı

Grafit tüplü bu fırınlarda numunenin grafit tüp içerisine püskürtüldüğü bir slit mevcuttur.

Oyuk katot lambasından gelen ışın grafit tüpün içinden geçer. Bu fırınların grafit kaplı olması, numune içindeki atomların fırının çeperlerine nüfuz etmesini engellemek içindir. Grafit, argon ya da neon gibi inert bir ortamda karbonun ısıtılması ile elde edilir [96-98].

3.7.1.3. Monokromatörler

Monokromatörler; en basit tanımıyla örneğe gelen polikromatik ışın demetini monokromatik ışına dönüştüren cihazlardır. Başka bir ifade şekliyle ise, numune içerisinde analizi yapılacak olan element hattını numunedeki matriks elementi hatlarından ayıran aletlerdir. Monokromatörler AAS'nin seçiciliğini ve hassasiyetini arttıracak şekilde katkı yaparlar.

Dalgaboyu seçiciler çoğunlukla şu bileşenlerden oluşurlar; ışığın girdiği bir slit, giren ışığı toplayan aynalar, toplanan ışığı dalga boylarına göre ayıran optik ağlar, odaklamayı sağlayan mercekler ve son olarak da monokromatik ışığın çıktığı çıkış slitinden oluşmaktadır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çoğunlukla monokromatör olarak optik ağlar kullanılmaktadır.

3.7.1.4. Dedektörler

Oyuk katot lambasından gelen ışığın örnek tarafından absorplanmasından sonra çıkan ışık sinyalinin fototransdüserlerle elektriksel sinyale çevrildiği sistemlerdir.

AAS'de genel olarak fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa hassas bir fotokatot, bir dinot serisi ve son olarıktan da bir anottan meydana gelmektedir. Fotoçoğaltıcı tüplerin kullanılma amacı dedektörlere gelen ve okunamayacak sayıdaki sinyal miktarını artırarak sinyali okunacak düzeye getirmektir. Fotoçoğaltıcı tüpler içinde dinod serileri bulundurur, bu dinodlar

iyonlaşma enerjisi düşük olan metallere imal edilmişlerdir. Dinoda gelen bir elektron buradaki metale çarparak kolayca elektron koparır koparılan elektronlar diğer dinoda çarpar buradan yine elektron koparılır bu böylece dinod serisi boyunca devam eder ve gelen az miktardaki elektron dinod serilerinden çıkarken katlanarak dedektörün okuyabileceği bir seviyeye gelir.

Dedektörlerden, gelen ışığa karşı hassas, cevap verme süresinin çabuk ve gelen düşük miktardaki elektriksel sinyalin çoğaltılarak anlamlı bir seviyeye getirmesi gibi özellikler beklenir [96-98].

3.7.2. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Kimya ve ilaç endüstrisi, çevre, tıp gibi pek çok alanda parts per million (ppm) ve parts per billion (ppb) seviyesindeki eser element analizleri için AAS dışında kullanılan diğer bir yöntem ICP-OES yöntemidir.

AAS' de analit alev ortamında atomlaştırılırken ICP'de plazma ortamında atomlaştırılır ve atom buharları haline dönüştürülür. Plazma argon veya helyum gibi inert bir gazdan oluşturulur. Plazma artı ve eksi yüklerin denge halinde olduğu bir elektron bulutudur. Atomik absorpsiyon spektrometresinde analizi yapılacak metal alevde atomlaştırılır ve oyuk katot lambasından gelen ışığı absorplayarak uyarılırken, ICP' de analizi yapılacak metalin hem atomlaşması hem de uyarılması plazma ile sağlanır ve uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçen atomlar temel enerji seviyelerine dönerken kendilerine has dalga boyunda ışımaya yaparlar, bu ışığın gücünün ölçülmesiyle analizi istenen analitin konsantrasyonu bulunmuş olur.

ICP cihazı, ppm ve ppb gibi düşük konsantrasyonlardaki analizlere olanak sağlaması, plazma içerisindeki sıcaklığın 6000-10000 K gibi yüksek bir değerde oluşu ile analiz ölçümleri sonuçlarının doğruluğu, kesinliği ve hassasiyetinin yüksek olması, aynı anda birden çok elementin analizine imkan tanınması, oluşan plazma ortamında bulunan elektron yoğunluğu sayesinde analizi yapılacak element atomlarının iyonlaşma girişiminin önlenmesi gibi pek çok avantajı bulunmaktadır.

Örnek çözeltisinin plazmaya verilmesinde sırasında meydana gelen düzensizlikler ve optik sistemdeki aksaklıklar gibi dezavantajları da mevcuttur. İnert argon gazının radyo frekansı (RF) içerisinde geçirilmesi suretiyle elde edilen plazmaya dayanan ICP-OES spektrometresinin bileşenleri; torch, analitin giriş yaptığı kısım, nebulizer ve peristaltik pompayı içerir.

Plazma inert bir gaz ile torch içerisinde üretilir. Torch birbiriyle iç içe konumlanmış üç adet kuvars tüpten meydana gelir. İç kısımda bulunan tüp kapiler borudan meydana gelir ve nebulizere gelen aerosol buraya aktarılır. Dıştaki tüpün üst tarafında radyo induksiyon bobini mevcuttur. Cihazın gücü bu bobin vasıtasıyla sağlanır yaklaşık 1-1,5 kW civarındadır. Bu güç torch içinde manyetik bir alan meydana getirir. Plazmayı meydana getirmek için bakır bir telden ibaret olan bobinden bir elektriksel kıvılcım elde edilir. Elde edilen bu kıvılcım ile serbest elektronlar üretilir, bu elektronlar manyetik alan içerisinde hız kazanarak inert argon gazı atomlarıyla çarpışarak argon atomlarının iyonlaşmasına neden olurlar. Bu şekilde ortamdaki iyonların ve elektronların sayısı gitgide artarken plazmanın sıcaklığı da 6000 ila 10000 K arası bir değere ulaşır. Analizi yapılacak numune çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla nebulizere verilir, nebulizer numune çözeltisini mobil bir gaz ile aerosole çevirir ve numune çözeltisi plazmanın içerisine püskürtülür. Örnek çözeltisindeki analiz yapılacak element plazmanın içerisinde hem atomlaştırılır hem de uyarılır. Uyarılan element atomları temel enerji seviyesine dönerken kendilerine özgü dalga boylarında ışımaya yaparlar bu ışınlar monokromatörden geçerek dedektörlere gelir ve burada elektriksel sinyale dönüştürülerek gelen ışığın şiddetiyle orantılı olarak analitin konsantrasyonu hesaplanır [96, 97].

3.7.3. Gama spektroskopisi

Gama spektroskopisi (Şekil 3.12.); maddeden yayılan gama ışınlarının dedekte edilmesini ve birden çok elementin eş zamanlı kalitatif ve kantitatif analizine imkan sağlayan sistemlerdir. Bu sistemin amacı; malzeme içinde gama emisyonu yapan radyonüklitlerin mevcut olup olmadığını, mevcut ise yayılan gama radyasyonun özellikleri vasıtasıyla radyonüklitin türünü ve aktivitesini belirlemektir.

Cs-134, Cs-137, I-131 gibi suni izotoplar; U-238, Th-232 ve bunların bozunum ürünleri gibi doğal izotoplar en bilinen ve takibi en fazla olan radyoizotoplardır.

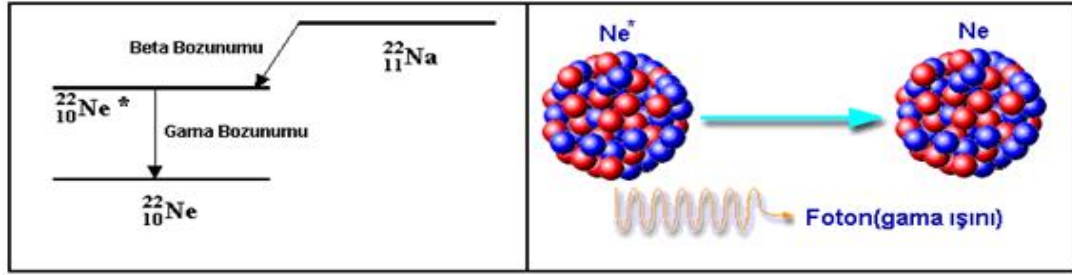


Şekil 3.12. Gama spektroskopisi

3.7.3.1. Gama ışını

Bir radyonüklit alfa (α) veya beta (β) ışınması yaptıktan sonra genelde uyarılmış enerji seviyesine çıkar. Uyarılmış enerji düzeyine çıkan radyonüklit enerji fazlalığına sahiptir ve kararsız bir yapıdadır ve bu enerjiyi verip kararlı hale geçme eğilimindedir bu nedenle α ve β ışınlarından sonra çekirdek gama ışınması (γ) yaparak enerji fazlalığını tamamını ya da bir kısmı vererek kararlı yapıya geçmeye çalışır.

Şekil 3.13.'de sodyum (Na) atomunun bir beta ışınması ile uyarılmış haldeki neon (Ne) atomuna dönüşmesi ve bir üst enerji seviyesinde uyarılmış halde olan Ne atomunun kararlı hale geçmek için gama ışınması yaptığı bozunum serisi görülmektedir.



Şekil 3.13. Sodyumun (Na) Neona (Ne) dönüştüğü ışın serisi [99].

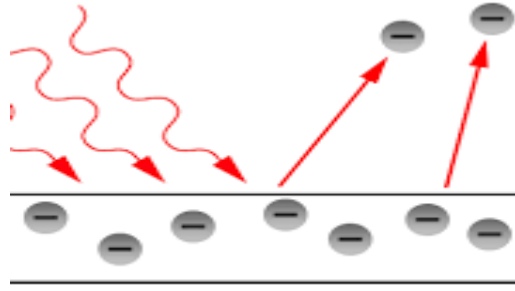
Gama ışınları, kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahip elektromanyetik bir radyasyon çeşididir. Herhangi bir yükleri ve kütleleri yoktur bu nedenle elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler. γ ışınması diğer ışınların aksine kütlesi ve yükü olmadığından çekirdeğin proton sayısı ve kütle numarasında bir değişikliğe neden olmaz, sadece çekirdeğin enerjisini azaltacak yönde etki yapar [99].

3.7.3.2. Gama ışınının madde ile etkileşimi

Gama ışınının madde ile etkileşime girmesinde üç olay tanımlanabilir:

- Fotoelektrik olay;
- Compton saçılması;
- Çift oluşumu

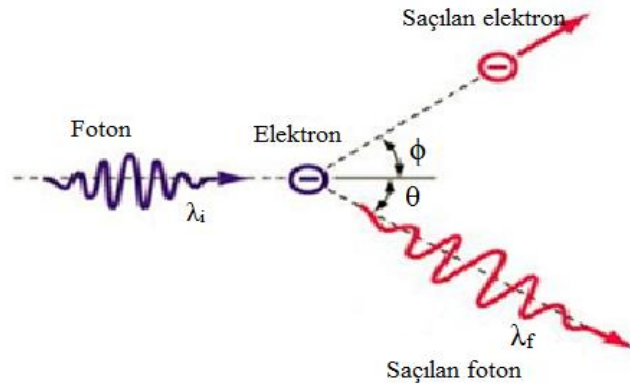
Fotoelektrik olay: Bu olayda maddeye gelen fotonun enerjisi maddedeki atom tarafından absorplanır, absorplanan enerji atomun elektronuna transfer edilir ve elektron bu enerji ile bulunduğu orbitalden kopar. Elektron tarafından absorplanan enerji ile elektronu orbitalde tutan bağ enerjisi arasındaki fark orbitalden koparılan elektronun enerjisine eşittir. Koparılan bu elektron atom içerisinde iyonizasyona neden olur. Eğer bu elektron K ya da L orbitalinden koparıldıysa daha dıştaki orbitallerde bulunan ve daha yüksek enerjiye sahip elektronlar kararlı yapıya geçmek için düşük enerjili X ışınması yaparak koparılan elektronun boş kalan yörüngesine geçerler.



Şekil 3.14. Fotoelektrik olay [100].

Şekil 3.14.'de fotoelektrik olayın basit bir gösterimi mevcuttur. Şekilde 3.14.'de görüldüğü üzere maddeye gelen fotonlar maddedeki atomların elektronları tarafından absorbe edilip elektronu tutan bağ enerjisini yenerek elektronu bulunduğu yörüngeden koparmaktadır.

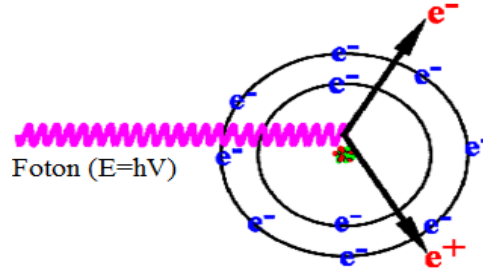
Compton saçılması: Bu olayda, yüksek enerjili fotonlar maddedeki bir atomla etkileşime girerek enerjinin bir miktarını elektrona verir, enerjinin kalan miktarıyla da yönünü değiştirir ve değişik açıyla yayılır, bu olaya Compton saçılması adı verilir. Şekil 3.15.'de Compton saçılmasının oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Compton saçılması [99].

Saçılan gama ışımalarının enerjisi azalır. Enerji azalmasıyla fotoelektrik absorpsiyon ihtimali artar. Gama radyasyonu enerjisinin bir bölümünü Compton saçılmasıyla kalan bölümünü de fotoelektrik etki ile verebilir.

Çift oluşumu: Gama ışımalarının madde içerisindeki atomlar tarafından absorblanmasıyla, atom çekirdeğinde elektron ve pozitron çifti gibi parçacıklar meydana gelir. Şekil 3.16. çift oluşumunun şematik bir halini göstermektedir.

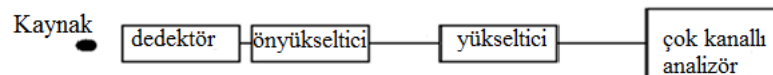


Şekil 3.16. Çift oluşumu

Çift oluşumunun meydana gelebilmesi için gama enerjisinin minimum, elektron veya pozitronun stabil kütlesi olan 0,51 MeV'in iki katı olan 1,02 MeV'lik bir enerjiye sahip olması gerekmektedir [99, 100].

3.7.3.3. Gama ışını dedektörleri

Radyonüklitlerin yaptıkları ışımaları ölçmek için kullanılan cihazların (Şekil 3.17.) çalışma prensipleri birbirine benzer özellikler taşır. Radyonüklitler bozunarak ışınlar yaparlar, bu ışımadaki fotonlar dedektöre gelir ve dedektörün yapısındaki atomlarla etkileşerek onları uyarır böylece enerjisinin bir bölümünü ya da hepsini kaybeder ve atom orbitallerine göre düşük enerjiye sahip elektronların emisyonuna sebebiyet verir. Elektronik devreler, oluşan bu elektronları toplayarak akım veya voltaj haline getirir ve ölçülmesini sağlar. Ölçülecek ışımının türüne göre yarı iletken ve sintilasyon olmak üzere çoğunlukla iki farklı tipte dedektör tercih edilir.

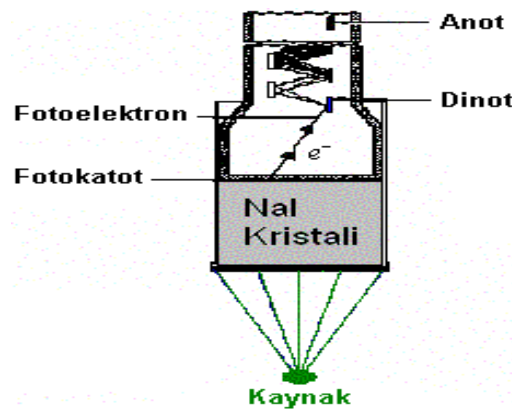


Şekil 3.17. Bir radyasyon ölçüm cihazının yapısı

Sintilasyon dedektörleri: Radyonüklitlerin bozunmasıyla yayılan alfa, beta gibi parçacıklar ya da fotonlar enerjilerini dedektör içindeki malzemenin atomlarıyla etkileşime girerek verirler ve atomlar bu enerjiyle uyarılıp bir üst enerji seviyesine geçerler, bu halde kararsız olan atomlar kendi enerji seviyelerine dönerken ışık parıldaması adı verilen sintilasyon oluştururlar bu olay dedektörde sintilatör denilen kısımda meydana gelir.

Sintilasyon dedektörleri (Şekil 3.18.) doğrudan gama radyasyonunu ölçmezler. Gama radyasyonu yüklü parçacıklar ya da fotonlar oluşturur, bu yüklü parçacıklar ya da fotonlar dedektörün yapısındaki sintilatöre çarparlar ve daha düşük enerjide elektronlar yayarlar bu elektronlar ölçüm için yeterli düzeyde olmadıklarından fotoçoğaltıcı tüpler vasıtasıyla toplanıp, dinod serileri ile ölçülebilecek miktarda elektron elde edilip, bu sinyalleri elektrik sinyaline dönüştürürler.

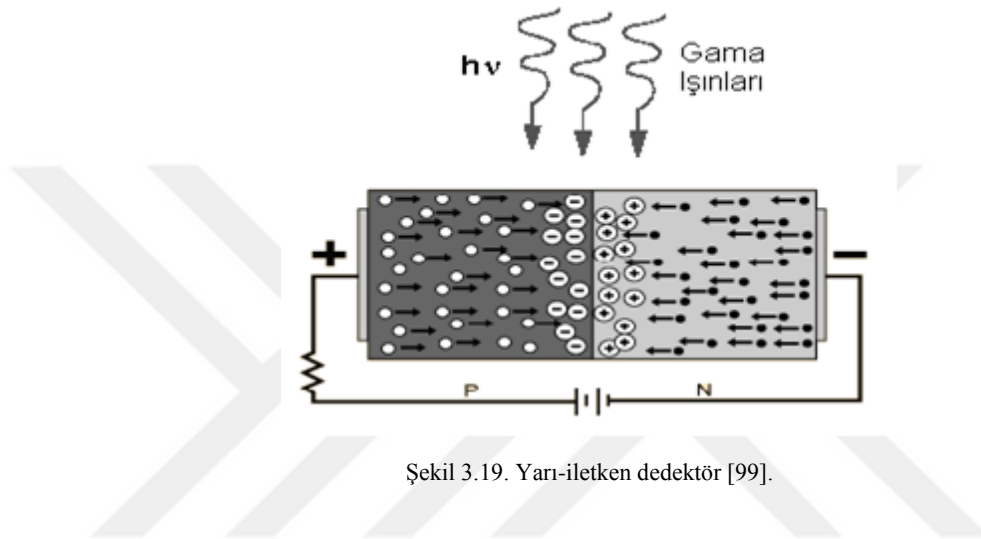
Sintilatörler malzemesine göre inorganik ya da organik yapıda olabilirler. Gama dedektörleri için genellikle sodyum iyodür (NaI) ve sezyum iyodür (CsI) gibi alkali tuzların kullanıldığı inorganik materyaller kullanılır. Bu materyallere foton emisyonu ihtimalini çoğaltacak ve self absorpsiyon etkisini azaltacak aktivatör adı verilen katkı maddeleri ilave edilir. Sodyum (Na) ve talyum (Tl) en sık başvurulan katkı maddeleridir.



Şekil 3.18. Sintilasyon dedektörü [99].

Yarı-iletken dedektörler: Negatif ve pozitif yüklü iyonların, n ya da p tipi maddelerle etkileşime sokulmasıyla elde edilen dedektörlere yarı iletken dedektörler adı verilir.

Yarı-iletken dedektörlerde (Şekil 3.19.) gelen gama ışınması dedektör materyaline çarparak enerjisini verir. Bu etkileşim neticesinde çıkan yüksek enerjiye sahip elektronlar dedektör malzemesindeki atomlarla etkileşime girerek elektron boşlukları oluştururlar. Dedektör içinde oluşan ve biriken yük miktarı radyoaktif ışımının türüne bağlı olmadan absorblanan enerji ile doğru orantılıdır, bu sebep göz önünde bulundurulduğunda bu tip dedektörler enerji ayrımı yapabilecek özelliktedirler.



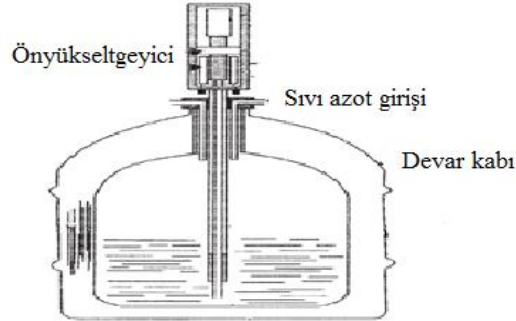
Şekil 3.19. Yarı-iletken dedektör [99].

Yarı iletken dedektörlerin imalatında yüksek saflıkta maddelerden faydandığından bu tip dedektörler oldukça maliyetlidirler. Yarı iletken dedektörlerin üretiminde germanyum ve silisyum en çok faydalanılan materyallerdendir. Yeterli miktarda serbest yüke sahip olmadıkları için normal şartlar altında elektriği iletmeyen yarı iletken malzemeler, malzeme içindeki atomların iyolaşması neticesinde iletkenlik özelliği kazanırlar.

Germanyum, elektron boşluğunun en rahat hareket kabiliyetine ve optimum elektriksel spesifikasyona hayiz en bilinen ve en sık kullanılan yarı iletken materyaldir.

İyon haline gelmiş yükler toplanır ve bir preamplifikatör vasıtasıyla elektrik sinyali haline getirilir. İlk yıllarda germanyumun ihtiva ettiği safsızlıkların yanında yüklerin birikmesini önlemek maksadıyla lityum katkılı germanyum dedektörlerden yararlanılmıştır. Son yıllarda ise lityum kullanımını sonlandırmak ve dedektörün çalışma prensibini kolaylaştırmak adına yüksek saflıkta germanyum kristali elde

edilmiştir. Şekil 3.20.'de tipik bir germanyum dedektör yapısı gösterilmektedir [99, 100].

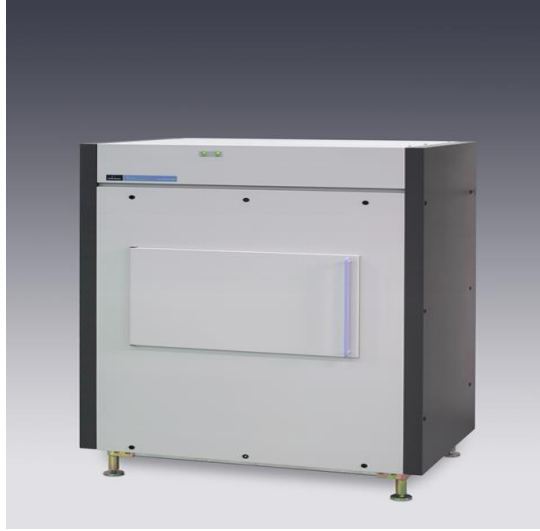


Şekil 3.20. Germanyum dedektör yapısı

3.7.4. Sıvı sintilasyon sayım sistemi

Sıvı sintilasyon sayım sistemleri, çoğunlukla low level (düşük enerjili) beta aktif maddelerin sayımında kullanılan cihazlardır. Ölçüm için kullanılan bu sistemler çevresel radyoaktivitenin takip edilmesi, nükleer bir kaza safhasında radyoaktif kontaminasyonun belirlenmesi, çevre ve insan sağlığı açısından gerekli tedbirlerin alınması amacıyla ^3H , ^{90}Sr , ^{210}Pb gibi radyonüklitlerin kalitatif ve kantitatif tayininde faydalanılan son zamanların en bilinen sayım yöntemleridir.

Şekil 3.21.'de Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Teknoloji Geliştirme Dairesinde bulunan Perkin Elmer'in Quantulus Model sıvı sintilasyon sayım (LSC) cihazı verilmektedir.



Şekil 3.21. Sıvı sintilasyon sayım cihazı

Sıvı sintilasyon sayım (LSC) sistemi ile aşağıdaki uygulamalarda faydalanılır;

- a. Ra-226, Rn-222, Pb-210 gibi doğal radyoizotopların tayininde
- b. H-3 (doğal trityum radyoizotopu da mevcuttur), C-14, Sr-89, Sr-90 gibi nükleer reaktörlerden çevreye yayılan yapay radyoizotopların tayininde
- c. C-14 ile özellikle tarihi eserlerde yaş tayini çalışmalarında
- d. İçme, kullanma suları ve çevresel sularda radyoaktivitenin izlenmesi amacıyla H-3 analizlerinde
- e. Nükleer kaza olması durumunda sularda toplam alfa beta analizlerinde
- f. Gıdalarda Sr-90 analizlerinde

Sıvı sintilasyon sayım sisteminin avantajları;

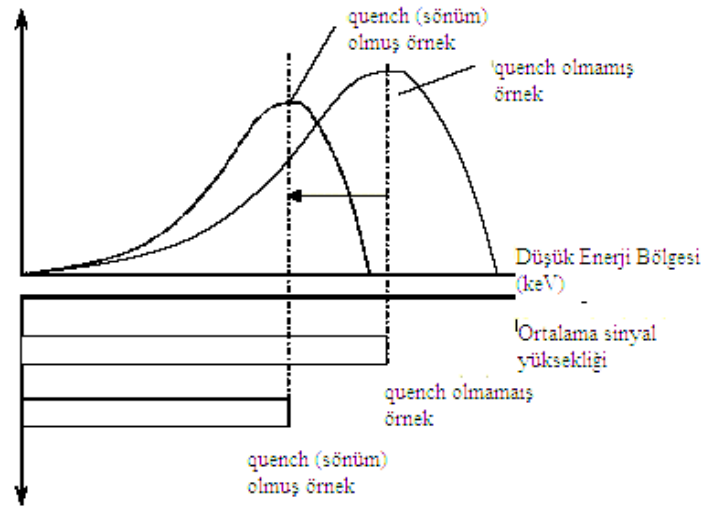
- a. Analizi yapılacak olan radyonüklitler sayım için spesifik bir sintilatör içerisinde homojen bir biçimde dağılım gösterdiklerinden 4π sayım geometrisinde ölçülürler. 4π sayım geometrisinde radyonüklit her tarafında sintilatörle kaplı olduğundan fotonların kaybı çok düşük miktardadır.
- b. Diğer sayım teknikleriyle kıyaslandığında self absorpsiyon ihmal edilebilir düzeydedir.
- c. Düşük arka plan değerlerine sahiptir.

- d. Özellikle beta aktif maddelerin (H-3, Sr-90, C-14 gibi) sayımı için son dönemlerde kullanılan en hassas, en güvenilir ve aynı zamanda en çok kullanılan metottur.
- e. Cihaz Am-241 (pure alfa kaynağı) ve Cl-36 (pure beta kaynağı) gibi standartlarla PSA ayarları yapıp toplam alfa-beta analizleri yapma özelliğine sahiptir.
- f. Örnek hazırlama işlemleri genelde çok karışık değildir.
- g. Özellikle beta aktif maddelerin sayımı için düşük dedeksiyon limitlerine inilebilir.

Sıvı sintilasyon sayım sisteminin dezavantajları;

- a. Yarı iletken dedektörler kıyaslandığında düşük verim ve resolution (çözünürlük)'a sahiptir.
- b. Toplam alfa beta analizleri için dedeksiyon limitleri yüksektir.
- c. Quench (sönüm) etkisi fotokatoda gelen darbe sayısını azaltır ve spektrumu düşük enerji bölgesine kaydırır. Bu etkinin giderilmesi için karbon tetraklorür gibi kimyasallarla quench eğrisi çizilip quench düzeltilmesi yapılabilir.
- d. Foto-termo-kemi lüminesans etkisi fotokatoda gelen darbe sayısını arttıracak yönde etki yapar. Foto ve termolüminesans etkilerinin giderilmesi için örnekler cihaz içerisinde sayımdan önce 4 ila 12 saat arasında bekletilerek kurtarılabilir [86, 101].

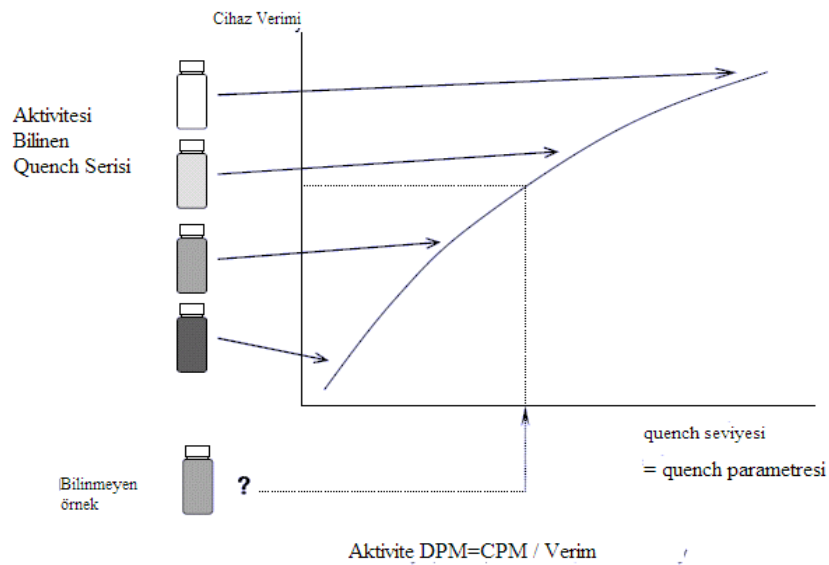
Şekil 3.22. quench olmuş ve olmamış bir örneğin spektrumunu vermektedir.



Şekil 3.22. Quench'e uğramış bir örneğin spektrumu

Şekil 3.22.'de görüldüğü üzere hem sayımın şiddeti azalmıştır hem de spektrum düşük enerji bölgesine kaymıştır.

Şekil 3.23.'de de quench düzeltilmesi için çizilen bir quench eğrisi görülmektedir.

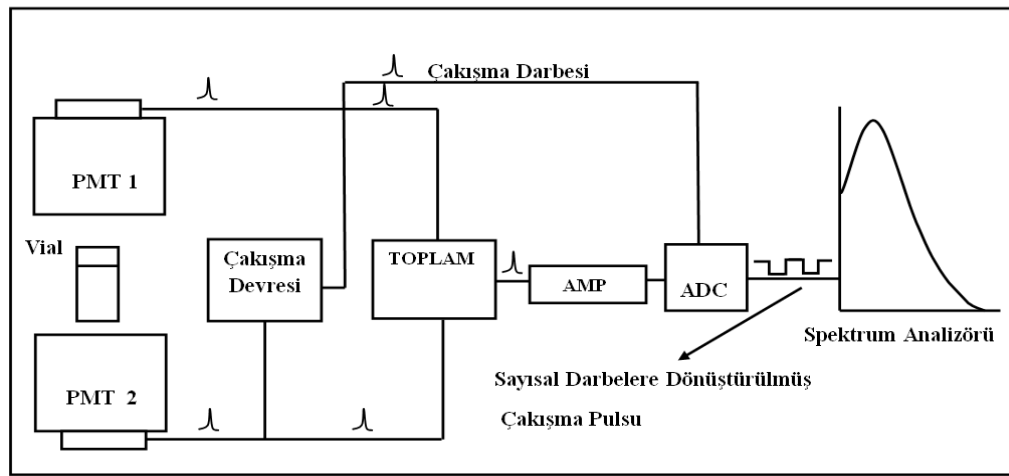


Şekil 3.23. Quench eğrisi [86].

Şekil 3.23.'de aktivitesi bilinen bir radyoizotop çözeltisi içerisine artan oranlarda quench ajanı ilave edilmiştir ve bir eğri elde edilmiştir. Bu elde edilen eğri quench düzeltmeleri için kullanılmaktadır.

3.7.4.1. LSC'nin bileşenleri ve çalışma prensibi

Analizi yapılacak örnek uygun bir sintilasyon kokteyli ile karıştırılır. Sintilasyon kokteyli hem örnek içerisindeki ölçümü yapılacak radyonüklit tarafından yayılan radyasyon enerjisini absorplar hem de bunu ışık parıltıları (sintilasyon) olarak geri yayar. Bu ışık parıltıları fotoçoğaltıcı tüplere gelir, burada sinyal okunabilecek düzeye getirilip dedekte edilir ve kaydedilir. Şekil 3.24. LSC cihazının çalışma prensibini ve bileşenlerini göstermektedir [102].



Şekil 3.24. LSC cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri [102]

LSC sayım sistemi; sinyal yükseltici, fotoçoğaltıcı tüpler ve kaydedici tarafından oluşur.

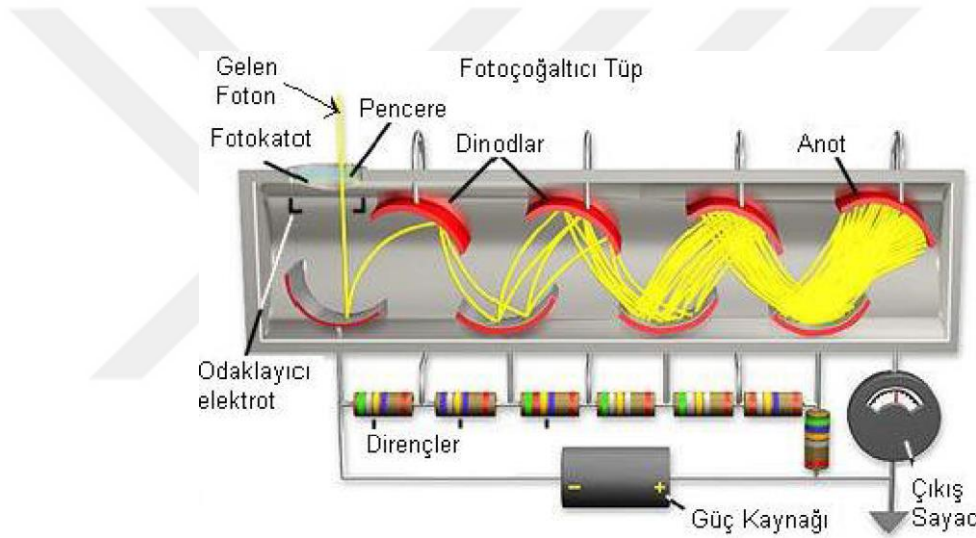
LSC de iki fotoçoğaltıcı tüp ile aynı anda çalışan rastlantısal sinyal dedektörü, fotoçoğaltıcı tüplerden çıkan sinyalleri karşılaştırır ve eş zamanlı meydana geldiyse sinyal olarak okunur.

Sayım vialleri içerisindeki radyonüklitlerin düzensiz olarak bulunmasından dolayı bu radyonüklitlerin yaydığı fotonlarla fotoçoğaltıcı tüpler arasındaki mesafeler farklıdır dolayısıyla buraya gelen sinyalin gücünde farklı olmaktadır ve sayım verimini azaltacak etki göstermektedir bu etkiyi gidermek adına LSC cihazında summation circuit adında bütün sinyalleri toplayan bir devre kullanılmaktadır.

Spektrum analizörü, 0 ila 2000 keV aralığında değişen enerjiye sahip radyoizotopların araştırılmasına olanak tanıyan elektronik bir devredir [102].

3.7.4.2. Fotoçoğaltıcı tüpler

Numune içerisindeki radyoizotopların uyarılmasıyla oluşan radyasyon sintilatöre aktarılır ve sintilatör bu radyasyon enerjisini fotonlara dönüştürür. Bu oluşan fotonlar ölçüm için yeterli miktarlarda değildir ve fotoçoğaltıcı tüp içerisine giren bu elektronlar çoğaltılarak kaydediciye gönderilir. Şekil 3.25.'de bir fotoçoğaltıcı tüpün şeması görülmektedir.



Şekil 3.25. Fotoçoğaltıcı tüpün yapısı [86]

Fotoçoğaltıcı tüpler; genel olarak bir fotokatod, elektronların çoğaldığı bir dinod serisi ve elektronları toplayan bir anottan oluşmaktadır.

Fotokatoda gelen fotonlar elektronlara dönüştürülür. Ölçüm için az miktarda olan elektronlar dinod serileri yardımıyla 30-50 kat civarı artırılıp ölçüm için uygun seviyeye getirilirler.

Dinodlar, iyonlaşma enerjisi düşük olan metallere imal edilirler. Gelen bir elektron dinoda çarpar ve buradan daha fazla sayıda elektron kopartır, artan elektronlar diğer dinoda çarptıklarında daha fazla darbe oluşturduklarından daha fazla elektron

koparırlar böylece dinod serisinin sonuna kadar elektronlar katlana katlana giderler ve bir toplayıcı elektrot olan anotta toplanırlar [101].

3.7.4.3. LSC’de kullanılan vialler

LSC analizlerinde kullanılan vialler çoğunlukla borosilikat cam ve plastik viallerdir. Plastik vialler, genel olarak polietilen yahut polipropilenden imal edilirler. Bunlara ek olarak, teflon kaplı polietilen ve teflon vialler de mevcuttur.

Cam vialler yapısında bir beta emitter olan K-40 içerdiğinden ve low level düşük aktiviteli örneklerin sayımında yüksek backgrounda neden olduklarından tercih edilmezler. Düşük aktiviteli örneklerin sayımında genellikle low diffusion polietilen vialler kullanılır, bu viallerin avantajı hem düşük background hem de low diffusion olmasıyla radyonüklitlerin vial çeperlerine adsorbe olmalarını engeller ve sayım verimini artırır. Şekil 3.26.’da LSC’ de kullanılan vialler görülmektedir.



Şekil 3.26. LSC’ de kullanılan vialler [86]

Sintilasyon kokteyli ile homojen bir şekilde karışan örneği içeren vialler LSC içinde fotoçoğaltıcı tüpler içinde sayılırlar. Kullanılan viallerden düşük backgrounda ve yüksek sayım verimine sahip olması beklenir [86].

3.7.5. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Spektral bölgede infrared (IR) bölgesi $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı ya da $0,78-1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu alanın içerisindedir. IR uygulamaları için üç yakın, orta ve uzak olmak üzere üç IR bölgesinden oluşur. Bu üç IR bölgesi Tablo 3.2.'de görülmektedir.

Tablo 3.2. IR bölgeleri

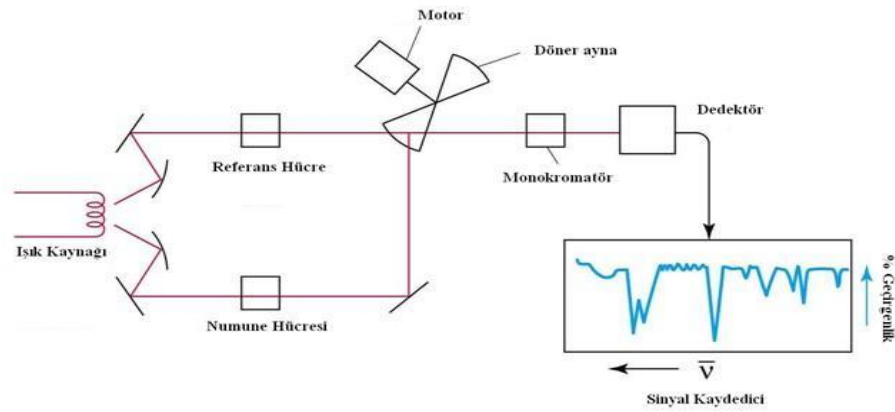
Bölge	Dalgaboyu (λ) μm	Dalga sayısı cm^{-1}
Yakın	0,78-2,5	12800-4000
Orta	2,5-50	4000-200
Uzak	50-1000	200-10

IR uygulamalarında çoğunlukla $4000-670 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında bulunan orta IR bölgesinden faydalanılır. İnorganik bileşiklerin yapılarının karakterizasyonunda metal-ametal arası bağlar hakkında bilgi verdiği için uzak IR bölgesinden yararlanır.

Moleküllerin IR ışını absorpsiyonu neticesinde moleküller bir titreşim ya da dönme enerji basamağından diğerine geçişi ile enerjideki farklı değişmelerin olduğu farz edilerek aydınlatılabilir.

IR ışınını absorplayan bir moleküldeki bağların eğilmesi bükülmesi, titreşim ya da dönme hareketlerinin değişmesi ile moleküldeki fonksiyonel gruplar (-OH, -NH₂ gibi) tespit edilir. Her molekül için IR spektrumları spesifiktir ve molekülün yapısının aydınlatılmasında faydalanılır. Bu sebeple her molekül için IR spektrumunda parmak izi bölgesi mevcuttur.

IR spektroskopisi ışık kaynağı, fotometre, monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere 5 kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.27.'de tipik bir IR cihazı görülmektedir.



Şekil 3.27. IR spektroskopisinin şematik gösterimi

Işık kaynağı: Nerst ve globar çubuğu gibi cisimlerin elektrik arkı ile 1200-1800 °C arası sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gerekli olan ışınımı sürekli yapan kaynaklardır. Işık kaynağından çıkan ışınma mercekler aracılığı ile iki eş ışın demeti elde edilir. Bu ışınlardan biri örnek diğeri ise referans üzerine gönderilir.

Fotometre: Işık kaynağından çıkan mercekler ile ikiye ayrılıp referans ve örnek üzerine gönderilen ışın demetleri buradan çıkıp fotometreye gelir, bu iki ışın fotometrede merceklerle tek ışın haline getirilir.

Monokromatör: Fotometrede tek ışın haline getirilen ışın giriş slitinden monokromatöre gelir, buradan da mercekler yardımıyla ayıraç olarak görev yapan prizmaların üzerine gönderilir. Gelen ışın prizmalarda farklı enerji seviyelerine ayrılır.

Dedektörler: Termal dedektörler ve foton dedektörler olarak iki tip IR dedektörü bulunmaktadır. Termal dedektörlerin thermocouple ve bolometre olmak üzere farklı türleri bulunmaktadır. Thermocouple iki farklı tip metalin uçlarının birleştirilmesiyle elde edilir. Bolometreler vakum altında yüksek hassasiyette sahip olup düşük sıcaklıkların belirlendiği detektörlerdir.

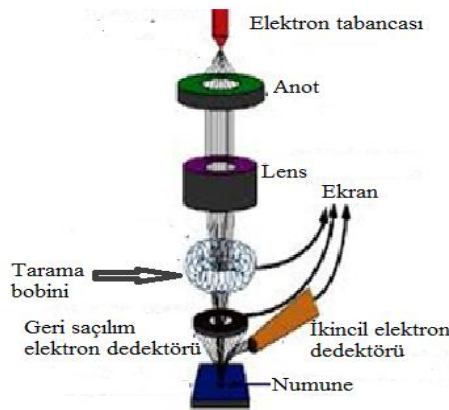
Kaydedici: Analizi yapılacak olan numune IR ışınını absorpladığında hem numune hem de referans ışınlarındaki enerji seviyesi farklılaşır ve dedektörde bir sinyal meydana gelir. Meydana gelen sinyal kuvvetlendirilerek kaydediciye gelir.

Karakterizasyonu yapılacak olan numunenin geçirgenliği dalga boyunun bir işlevi halinde kaydedilmesiyle IR spektrumu elde edilmiş olur [96, 98].

3.7.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü, bir elektron kaynağı tarafından yayılan elektronların numunenin yapısındaki atomlarla etkileşmesi neticesinde elde edilen dataların bir dedektör vasıtasıyla toplanıp katot tüpüne aktarılmasıyla elde edilir.

SEM; bir elektron kaynağı, tarama bobinleri, yoğunlaştırıcı lensler, slit, numune tutucu, dedektörler ve vakum çemberinden oluşmaktadır. Şekil 3.28.'de bir taramalı elektron mikroskopu (SEM)'in şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.28. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışma şeması

SEM' de elektron kaynağı olarak tungsten, lantan gibi materyallerden elde edilen ve iç aksamında volfram flaman tel bulunan elektron tabancalarından yararlanılmaktadır. Bu tele yüksek voltajla muamele yapıldığında telin sıcaklığı yaklaşık 2500 K'e kadar çıkar böylece telden elektron emisyonu gerçekleşir. Oluşan elektronların örnek yüzeyinin üzerine doğru hızlandırmak için anot plakalardan faydalanılır. Anot plaka aracılığıyla hızlandırılan ve örnek yüzeyine yönlendirilen elektronlar önce yoğunlaştırıcı lenste toplanır sonrasında objektif lenste odaklanıp elektromanyetik tarama bobinleriyle örnek yüzeyi taranır. Elektron tabancasından yayılan elektronların

sistemde bulunan gazlar ile etkileşimini engellemek için uygulamalar 10^{-4} Pa civarı basınç altında yapılır.

Yüksek voltaj ile hızlandırılan ve analizi yapılacak örnek üzerine gönderilen elektron demetlerinin örnek atomunun dış orbitalindeki elektronlarla elastik olmayan çarpışması neticesinde düşük enerjiye sahip Auger veya ikincil elektronlar oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi morfolojisiyle ilgili bilgiye sahiptirler. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı dedektörler ile toplanarak görüntü sinyaline dönüştürülür. Örnek yüzeyinin 10 nm kadar derinliğinde bulunan ikincil elektronlar ile örnek yüzeyinin yüksek çözünürlüklü topografik görüntüsü sağlanır.

Örnek yüzeyine yönlendirilen elektronlar ile örnek atomları arasında elastik etkileşimlerde olabilir. Bu etkileşimler sonucu oluşan elektronlara geri saçılmış elektronlar adı verilir. Bu elektronlar ikincil elektronlara göre daha yüksek enerjiye sahip ve yüzeyin 300 nm kadar daha derinliklerinde bulunan elektronlardır. Bu yüksek enerjiye sahip elektronlar katıhal dedektörleri ile belirlenir.

Örneğe yönlendirilen elektronların örnek yüzeyindeki atomlarla yaptığı diğer bir etkileşim keV civarında enerjiye sahip X ışınlarının yayıldığı etkileşimlerdir. Bu etkileşimde örneğe gelen elektron, örnek atomunun iç orbitalinden bir elektron kopartır, oluşan elektron boşluğu sebebiyle atomun bir üst tabakasındaki orbitalden bir elektron bu seviyeye bir X ışınması yaparak geçer, bu ışına karakteristik X ışınması adını alır. Bu karakteristik X ışınması her atom için spesifiktir ve analizi yapılan numunedeki elementlerin hem kalitatif hem de kantitatif tayinine olanak tanır [96, 97].

3.7.7. X ışını kırınımı (XRD)

İyon, atom veya moleküller katı cisimlerin yapısında belli bir düzen içerisinde dizilirler bu dizilimle kristal denilen şekiller oluştururlar. Kristal yapısında kristal yüzü adı verilen, birbirleriyle belli açılarla kesişen düzlemler mevcuttur. Katı cisimlerin birbirinden ayırt edilmesinde kristal yüzlerinin şekil ve birbirlerini kesme açıları en mühim özelliklerdir. Kristal yüzleri atom, iyon ya da moleküllerin belirli bir düzen

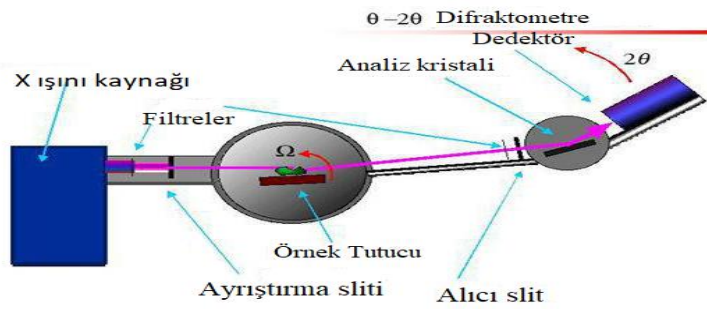
içerisinde dizilmeleri neticesinde oluşur ve bu atom, iyon veya moleküllerin arasındaki mesafenin belirlenmesi ile katı yapısı ile ilgili bilgiler edinilir.

XRD metodu, herhangi bir katı kristalin kendine has atom dizilişi ile X ışınlarını spesifik olarak kırması temeline dayanır. Kristal yapısını incelemeye kısa dalga boyuna sahip X ışınları kullanılır.

X ışınları vakum altında ısıtılmış anot ve katot bulunduran tüplerde üretilir. Katot ve anot arasında uygulanan yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronlar anoda çarparlar ve anodun imal edildiği metalin atomlarını uyarıp bir üst enerji düzeyine geçirirler. Uyarılmış atomlar tekrar temel enerji seviyelerine geçerken fazla enerjiyi X ışını olarak yayarlar.

Oluşan X ışınları bir teta açısı ile kristal yüzeyi üzerine yönlendirilir ve bu yüzeydeki atomlarla etkileşime girerek kırınımına uğrarlar. Her yöne emsiyona uğrayan ışımının dalga boyu gelen ışımının dalga boyuna eşittir. Emsiyona uğrayan ışımalar birbirleriyle etkileşerek parlak ve siyah noktalar meydana getirirler.

Etkileşme aynı fazda iki dalga boyu arasında gerçekleşiyorsa parlak eğer farklı fazda iki dalga boyu arasında gerçekleşiyorsa siyah leke meydana gelir. Bu lekeler karakterizasyonu yapılan numunenin atomları ya da moleküllerinin dizilişi ve aralarındaki mesafe ile alakalı bilgi içermektedir. Şekil 3.29.'da XRD'nin şematik gösterimi mevcuttur [96].



Şekil 3.29. XRD'nin şematik gösterimi

3.7.8. Diferansiyel termal ve termogravimetrik analiz (DTA-TGA)

Termal analizler, bir maddenin sıcaklık değişimleri ile yapısında oluşan farklılıkların araştırılması, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar neticesinde alınan ya da verilen ısının ölçülmesi amacıyla yararlanılan yöntemlerin tümüdür. Termal analizler sabit basınç altında uygulanırlar.

Termogravimetrik analiz (TGA): İncelenecek maddenin farklı koşullar altında kütledeki değişimleri araştırmada faydalanılan bir metottur. Bu yöntemin temeli, analizi yapılacak numunenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak oluşan reaksiyonların ve kütlede meydana gelen değişmelerin mütemediyen ölçülmesi esasına dayanır.

Diferansiyel termal analiz (DTA): Bu metotta, analiz yapılacak örnek ve termal açıdan aktif olmayan referans madde için benzer sıcaklık uygulamaları yapılır aradaki fark sıcaklığın bir işlevi olarak kaydedilir. Analizi yapılacak örnek ve referans madde beraber ısıtılır, sıcaklıkları doğrusal bir biçimde yükseltilir.

DTA' nın kullanım alanı TGA ile kıyaslandığında sadece kütle değişimi ile alakalı olmadığından daha kapsamlıdır. DTA temelde endotermik ve ekzotermik olmak üzere iki pik verir.

Endotermik pikler; incelenecek numuneden suyun uzaklaşması, numunenin yapısının bozulması, erime ve buharlaşma ile ilgili olabilir.

Egzotermik pikler; absorpsiyon, polimerleşme, amorflaşma, kristalleşme, katı oluşumu gibi durumlarla alakalı olabilir.

Numunedeki kimyasal bir reaksiyon, erime gibi hal değişimi ya da numunenin yapısının bozulması neticesinde numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı meydana gelir ve bu fark mütemediyen kaydedilir.

Cihazda örnek ve referans yerleştirmek için birbiriyle bağlantısı olmayan iki kap mevcuttur. Bu kapların yanlarına iki tane termal çift konumlandırılır. Örnekteki termal çiftin çıkış bölümü bilgisayara bağlanır. Bilgisayar hem akım yoğunluğunun kontrolünü sağlar hem de sıcaklığı yükseltir. Örnek ve referans arasında oluşan potansiyel fark arttırılarak sıcaklık farkına çevrilir ve bu şekilde termogram elde edilmiş olur [96-98].



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. MSBP ile Cs⁺ adsorpsiyon çalışmaları

4.1.1. Cs⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi

Aktif hidrojen iyonu konsantrasyonu her adsorpsiyon olayını etkileyen çevresel bir faktördür. İyon değişimi mekanizmalarında özellikle tek yüklü iyonların birbiriyle yarışma içerisinde olmasından dolayı hidrojen iyonu konsantrasyonunun rolü büyüktür.

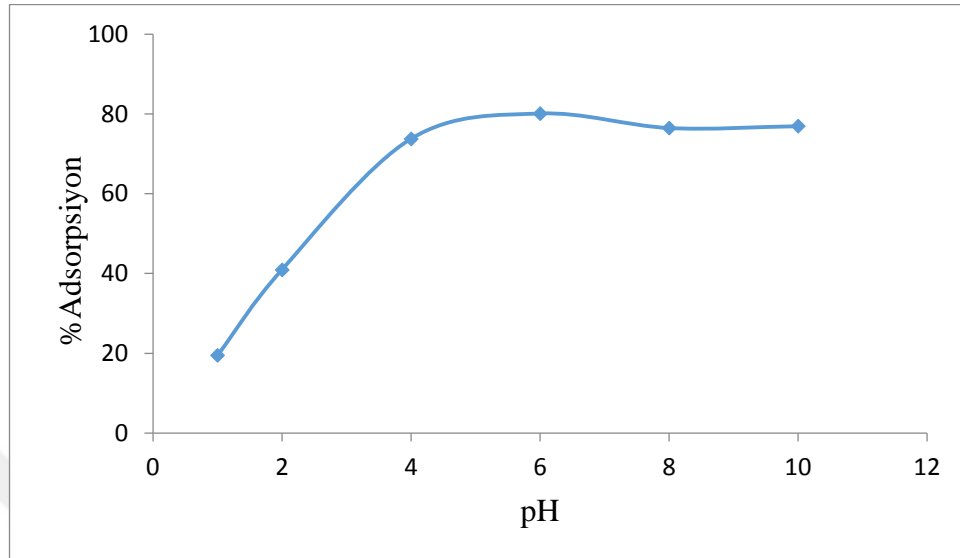
MSBP yüzeyine sezyum adsorpsiyonu sırasında pH değişiminin etkisini incelemek için konsantrasyonu 200 ppm olan CsCl çözeltisinden 25 ml alınarak polipropilen tüplere eklenmiştir. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile pH'lar 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sıcaklığı 293 K ve adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Deneye ait veriler Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. MSBP üzerine Cs adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisine ait veriler

pH (baş)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	%Ads
1	185	149	19,5
2	210	124	41,0
4	202	53	73,8
6	186	37	80,1
8	204	48	76,5
10	182	42	77,0

Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere pH 1-2'den pH 4'e gelindiğinde adsorpsiyonda bariz bir artış gözlemlenmiştir. pH 6' lara gelindiğinde adsorpsiyon maksimum değerlerine ulaşmıştır. pH 8-10' lara gelindiğinde ise adsorpsiyon veriminde bir miktar düşüş

gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimine pH 6'da ulaşıldığından optimum pH 6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi

Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düşük olması polimer üzerindeki adsorpsiyondan sorumlu aktif bölgelerin protonlanmasından dolayı Cs⁺ iyonlarının bu bölgelere tutunamamasından kaynaklanmaktadır. pH değerleri yükseldikçe aktif adsorpsiyon bölgeleri serbest kaldığı için Cs⁺ iyonlarının adsorpsiyonu artar.

4.1.2. Başlangıç Cs⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

CsCl.6H₂O'dan 2000 ppm Cs⁺ içeren pH 6 olarak ayarlanan stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan sezyum stok çözeltisi kullanılarak 50-1200 ppm arası çözeltiler 100 mL'lik balon jojeler içerisinde hazırlandı. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden her biri 50 mg polimer ilave edilmiş polipropilen tüplere 25 ml olacak şekilde alınmıştır. Bu tüpler sıcaklığı 20 °C olarak ayarlanmış termostatlı karıştırıcıda sabit hızda 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çalkalama sonrasında çözeltiler şırıngalar yardımıyla 45 mikronluk filtrelerden geçirilmiştir ve süzüntüdeki sezyum iyonu konsantrasyonu AAS kullanılarak tayin edilmiştir.

Yüzde adsorpsiyon değerleri Eşitlik 4.1'den hesaplanmıştır.

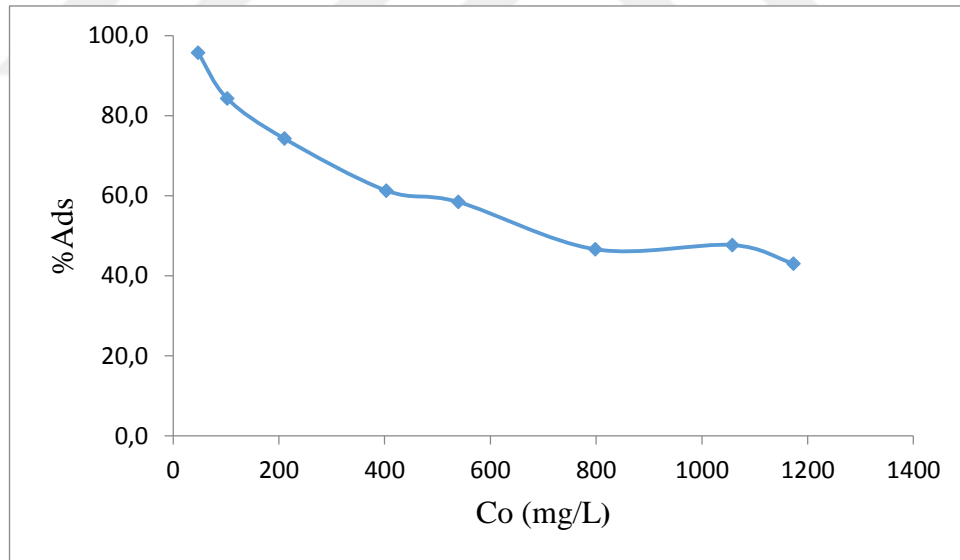
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Deney sonucunda elde edilen datalar Tablo 4.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Cs⁺ adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Kapasite (mg Sr/g pol)	% Ads
47	2	22,5	95,7
102	16	43	84,3
210	54	78	74,3
403	156	123,5	61,3
539	224	157,5	58,4
798	426	186	46,6
1057	553	252	47,7
1173	668	252,5	43,1

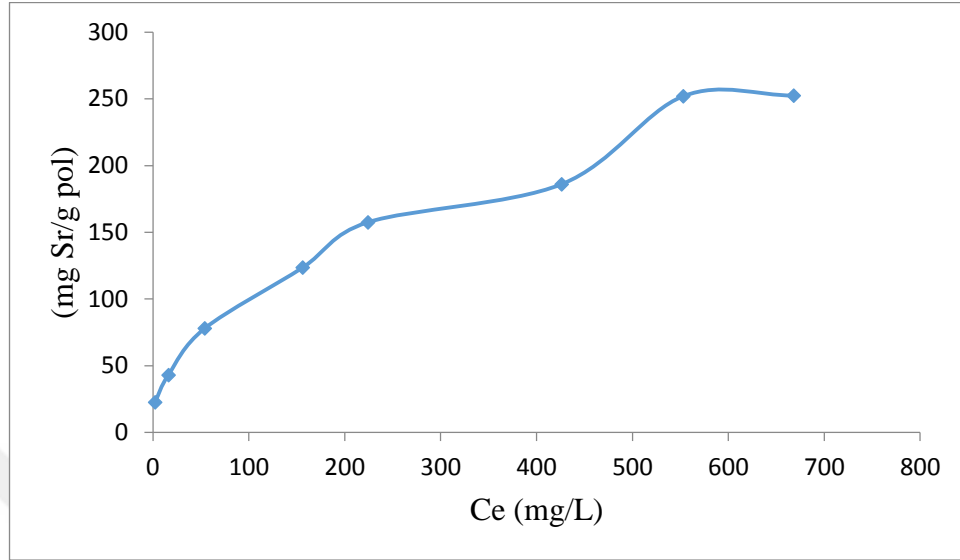
Tablo 4.2.'deki veriler kullanılarak Şekil 4.2. ve 4.3. elde edilmiştir.



Şekil 4.2. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimi yüzdesi yüksektir. Bunun nedeni çözeltilerde düşük miktarda bulunan Cs⁺ iyonlarını adsorplamaya yetecek kadar aktif adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıdır. Yüksek konsantrasyonlara gelindiğinde ise Cs⁺ iyonu derişimi artar bu artan miktardaki

sezyum iyonunu tutmaya yetecek ölçüde adsorpsiyon bölgesi mevcut olmadığından adsorpsiyon yüzdesi azalır.



Şekil 4.3. MSBP'nin kapasitesinin başlangıç Cs⁺ konsantrasyonu ile değişimi

Sezyum konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düşmesine rağmen Şekil 4.3.'de görüldüğü üzere MSBP'nin gramı başına adsorplanan Cs⁺ iyonu miktarı artan sezyum konsantrasyonu ile artmaktadır ve en sonunda kapasitesi doygunluğa ulaşmış bir denge meydana gelmektedir.

4.1.3. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması

4.1.3.1. Cs⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izotermine uygulanması

Langmuir izotermi yüzeyde monolayer yani tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu ve bütün adsorpsiyon bölgelerinin eşdeğer olduğunu kabul eden bir teoriye sahiptir. Langmuir İzotermi uygulamaları için 50-1200 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda hazırlanmış Cs⁺ çözeltileri 50 mg MSBP ile 20 °C'de 4 saat süreyle termostatlı çalkalayıcıda sabit hızla karıştırılmıştır.

Langmuir İzotermi Eşitlik 4.2 ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.2)$$

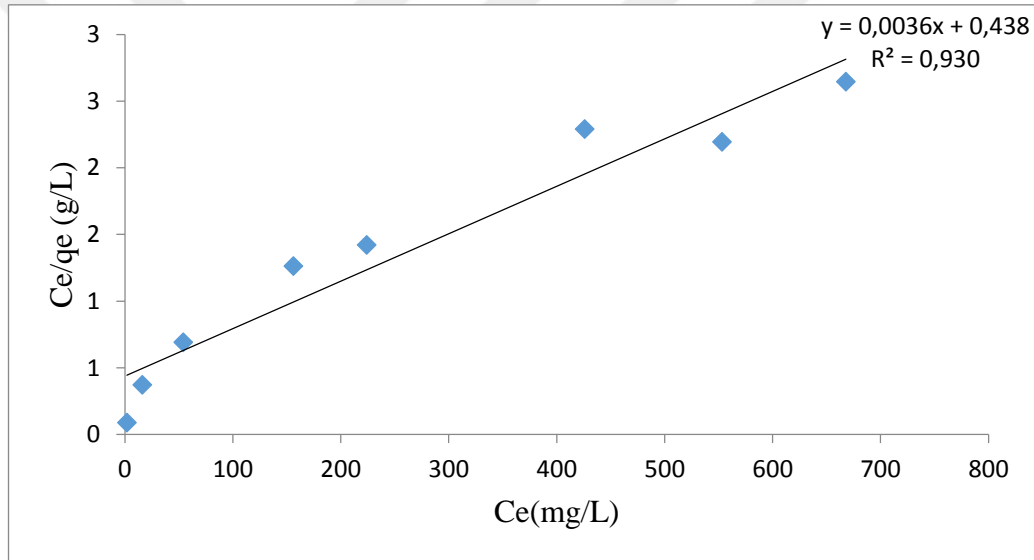
C_e : Adsorban ile dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L) veya (mol/L)

q_e : Denge halinde polimerin birim ağırlığı başına adsorplanan Cs^+ miktarı (mg/g)

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabakalı adsorpsiyon için adsorbanın ağırlığı başına adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı (mg/g)

b : Langmiur adsorbsiyon sabiti (L/mol)

C_e / q_e 'ye karşı C_e değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından ve eğimden Q_0 ve b değerleri hesaplanır.



Şekil 4.4. MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Doğru denkleminde bulunan $R^2=0,930$ değeri sezyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğunun göstergesidir (Şekil 4.4.). İzotermi eğiminden Q_0 : 278 mg/g ve b izotermde orjinin ordinatı kestiği noktadan 0,0082 L/mg olarak hesaplanmıştır.

4.1.3.2. Cs⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin uygulanması

Freundlich izotermi, non-ideal ve reversible adsorpsiyon arasındaki etkileşimi açıklar ve heterojen sistemler için uygundur. Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs⁺ adsorpsiyonu 50-1200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde 20 °C’de 4 saat süreyle sabit hızda termostatlı çalkalayıcıda yürütülmüştür.

Freundlich izoterm modeli Eşitlik 4.3’teki gibi ifade edilir.

$$q_e = K_f(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

q_e : Polimerin birim miktarı başına adsorplanan Cs⁺ miktarı (mg/g)

K_f : Sıcaklığa, adsorbana ve bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sabit.

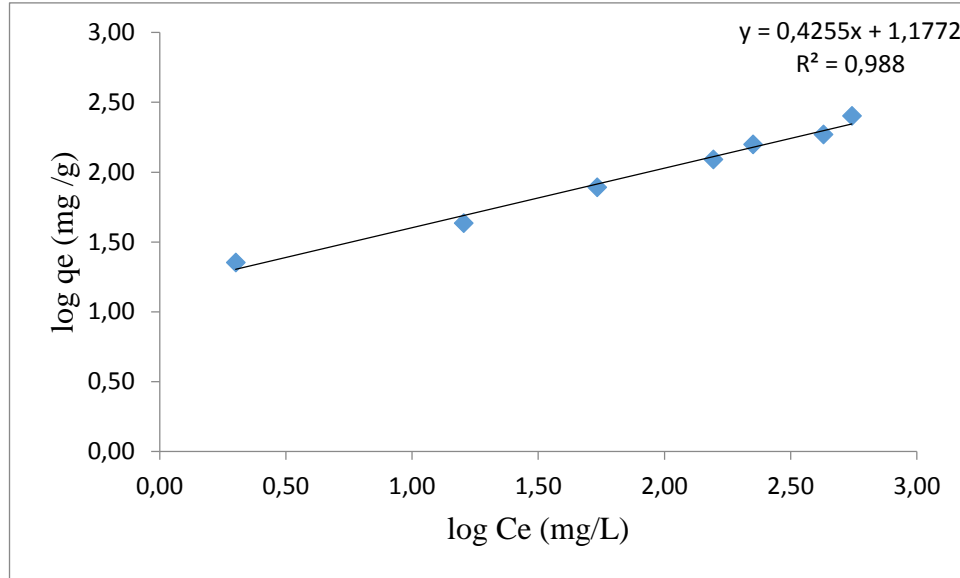
C_e : Dengedeki Cs⁺ konsantrasyonu (mg/L)

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi.

Eşitlik 4.3 lineerize edilirse Eşitlik 4.4 elde edilir;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

K_f ve n Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabitlerdir. Log q_e ile log C_e arasında grafik çizilip ve bir doğru elde edildi. Doğrunun y-eksenini kestiği noktadan log K_f , doğrunun eğiminden de sabiti bulundu.



Şekil 4.5. MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Doğru denklemden elde edilen $R^2=0,988$ değeri sezyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermi ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir uyum gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.5.). İzotermin eğiminden $1/n$: 0,425 ve K_f izotermde orjinin ordinatı kestiği noktadan 15,04 L/g olarak hesaplanmıştır. K_f adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit olması ve değerinin büyük olması MSBP'nin sezyum adsorpsiyonu için iyi bir polimer olduğunu gösterir. $1/n$ değerinin 0 ile 1 arasında olması da polimer üzerine Cs^+ adsorpsiyonun çalışılan koşullarda uygun olduğunu ve adsorbent yüzeyinin de heterojen olduğunu gösterir.

4.1.3.3. Cs^+ adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin uygulanması

D-R izotermi, çözelti içerisindeki 1 mol iyonun adsorban vasıtasıyla adsorplanması esnasında meydana gelen enerji olarak ifade edilir ayrıca homojen ve heterojen yüzeyler için adsorpsiyon enerjisinin hesaplanmasında faydalanılabilir. Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs^+ adsorpsiyonu 50-1200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde 20 °C'de 4 saat süreyle sabit hızda termostatlı çalkalayıcıda yürütülmüştür.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli için Eşitlik 4.5 ile 4.6 kullanılmıştır:

$$q_e = q_m \exp(-K\epsilon^2) \quad (4.5)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5'te her iki tarafın ln'i alınarak lineerize edilirse Eşitlik 4.7 elde edilir;

$$\ln q_e = \ln q_m - K\epsilon^2 \quad (4.7)$$

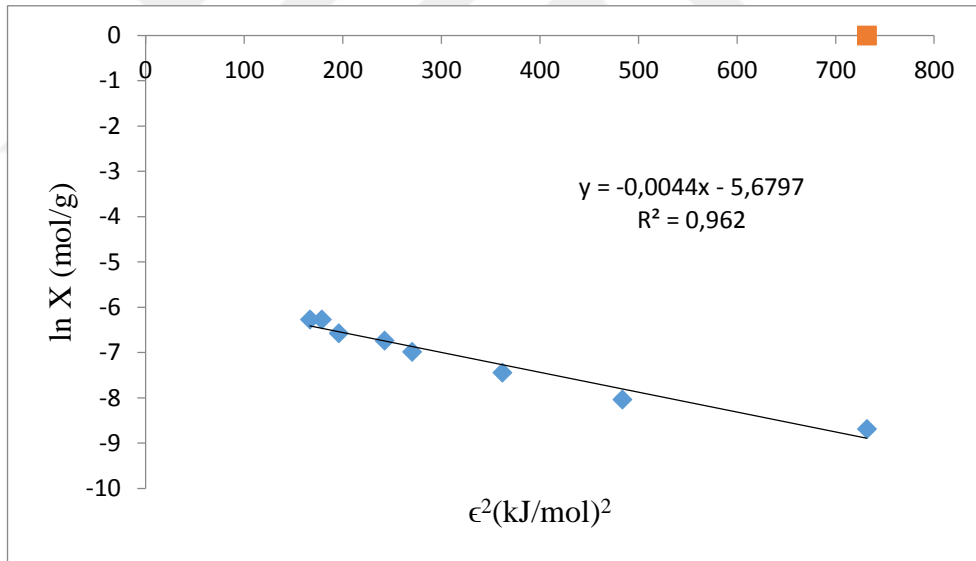
ϵ : Polanyi Potansiyeli

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mol/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

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

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol. K)



Şekil 4.6. MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

Doğru denklemden elde edilen $R^2=0,962$ değeri sezyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının D-R izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6.). İzotermin eğiminden $K: 0,004$ ve q_m izotermde orjinin ordinatı kestiği noktadan $0,0034$ mol/g olarak hesaplanmıştır.

4.1.4. Temas süresinin Cs⁺ adsorpsiyonuna etkisi

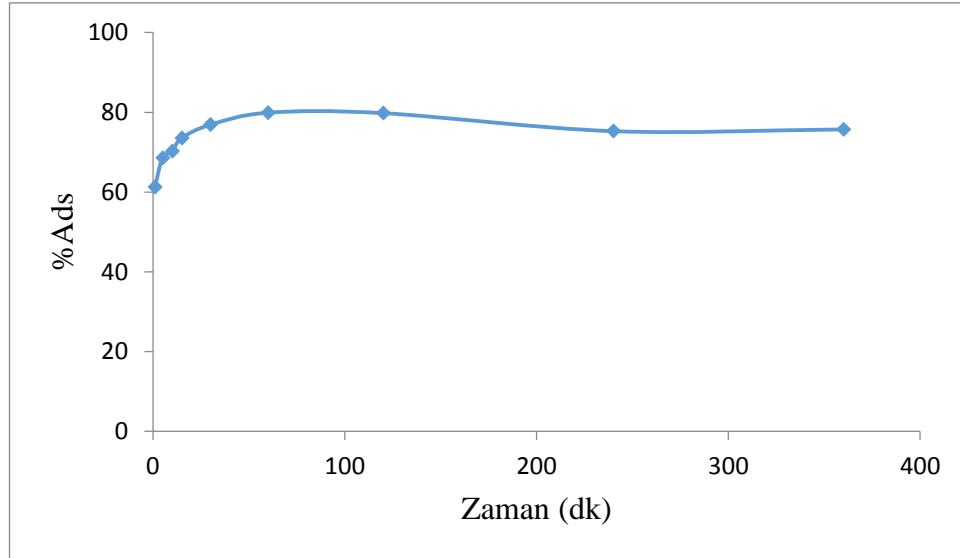
Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs⁺ adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini incelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Cs⁺ çözeltisi ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 20 °C’de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 dk olmak üzere farklı sürelerde karıştırılmıştır.

Elde edilen veriler Tablo 4.3.’de verilmektedir.

Tablo 4.3. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna ait veriler

Zaman (dk)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	% Ads
1	186	72	61,3
5	186	58,4	68,6
10	186	55,4	70,2
15	186	49,2	73,6
30	186	43	76,9
60	186	37,4	79,9
120	186	37,6	79,8
240	186	46	75,3
360	186	45,2	75,7

Tablo 4.3.’de elde edilen verilerle çizilen Şekil 4.7. aşağıda verilmektedir.



Şekil 4.7. MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Sonuçlar incelendiğinde MSBP'nin daha birinci dakikadan itibaren hızlı bir şekilde sezyumu adsorpladığı görülmektedir. Bu hızlı kinetik sorbentlerde aranan özelliklerden olup atıklarda sezyum adsorpsiyonu için MSBP'nin kullanılmasının uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

4.1.5. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonunda kinetik modellemelerin oluşturulması

4.1.5.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız denklemi

50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Cs⁺ içeren çözelti, 20°C'de 1, 5, 10, 15, 30, ve 60 dakika süre ile çalkalanarak adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırılmıştır. MSBP'nin Cs⁺ adsorpsiyonu ile ilgili hıza dayanan kinetik modellemesi için Eşitlik 4.8 ve 4.9 kullanılabilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8 lineerize edildiğinde Eşitlik 4.9 elde edilir;

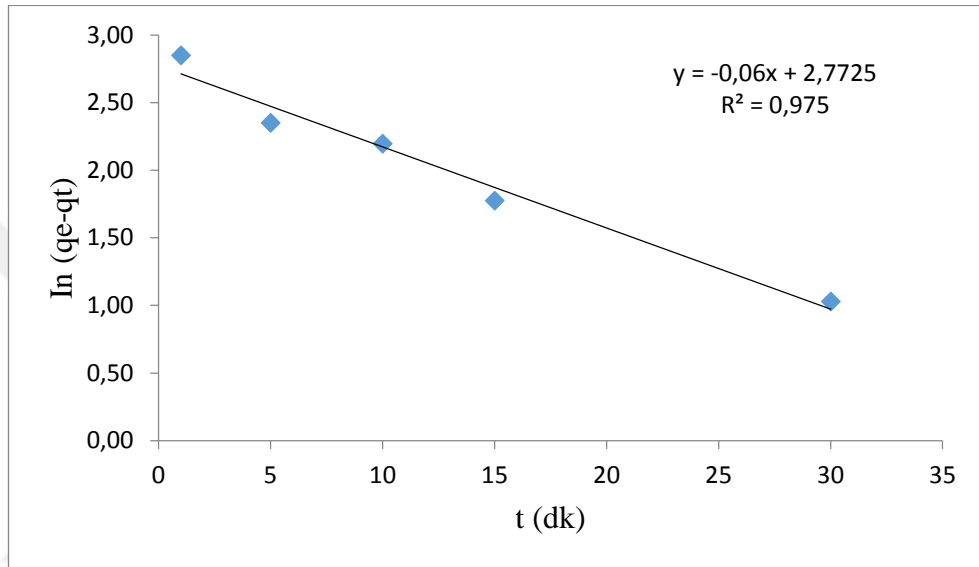
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.9)$$

q_e : Denge halinde polimer tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t anında polimer tarafından adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci derece hız sabiti (dk^{-1})'dir.

k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafiğe (Şekil 4.8.) geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasının hesaplanmasından bulunur.



Şekil 4.8. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız eşitliği

Doğru denkleminde yalancı birinci dereceden hız denklemi için korelasyon katsayısı R^2 : 0,975 gibi düşük bir değerde bulunmuştur. Doğrunun eğim noktasından k_1 hız sabiti $0,06 dk^{-1}$ olarak ve kayım noktasından da denge anında polimer tarafından tutulan madde miktarı q_e : $15,99 mg/g$ olarak hesaplanmıştır.

4.1.5.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız denklemi

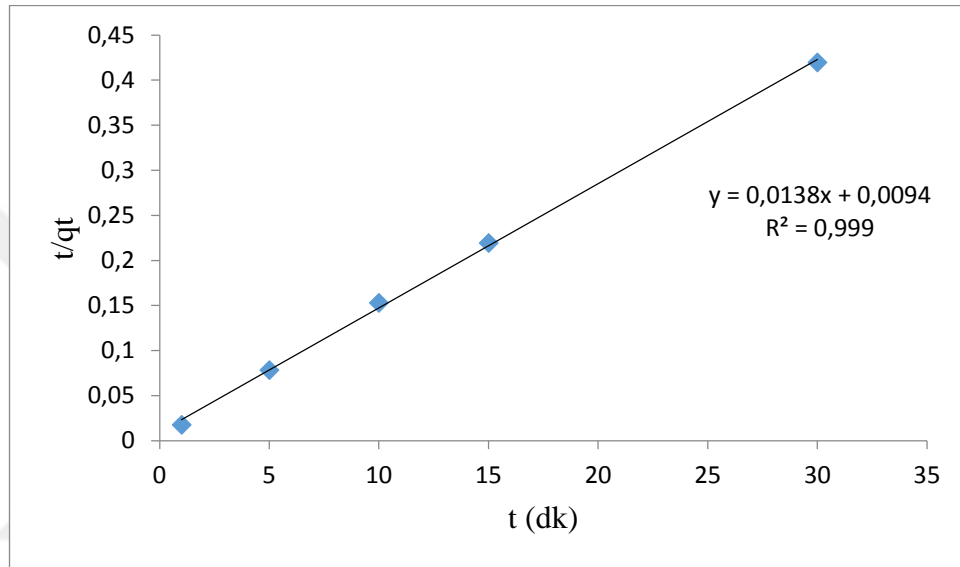
50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Cs⁺ içeren çözelti, 20°C'de 1, 5, 10, 15, 30, ve 60 dakika süre ile çalkalanarak adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırılmıştır. MSBP' nin Cs⁺ adsorpsiyonu ile ilgili hıza dayanan yalancı (pseudo) ikinci dereceden kinetik modellemesi için Eşitlik 4.10 ve 4.11'den yararlanılabilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.10'da $t=0$ ve $qt=0$ ' a göre integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 4.11 elde edilir;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte; k_2 , yalancı (pseudo) ikinci derece hız sabiti (g/mg.dk)'dir.



Şekil 4.9. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği

q_e ve k_2 değerleri, t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğe (Şekil 4.9.) geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

Doğru denkleminde yalancı ikinci dereceden hız denklemi için R^2 : 0,999 olarak bulunur. Bu korelasyon katsayısı yalancı birinci dereceden hız denklemi korelasyonu ile karşılaştırıldığında görülmektedir ki MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonu için ikinci dereceden yalancı hız denklemi çok daha iyi bir uyum sağlamıştır. Doğrunun eğim noktasından k_2 hız sabiti 0,02 g/mg.dk olarak ve kayım noktasından da denge anında polimer tarafından tutulan madde miktarı q_e : 72,46 mg/g olarak hesaplanmıştır.

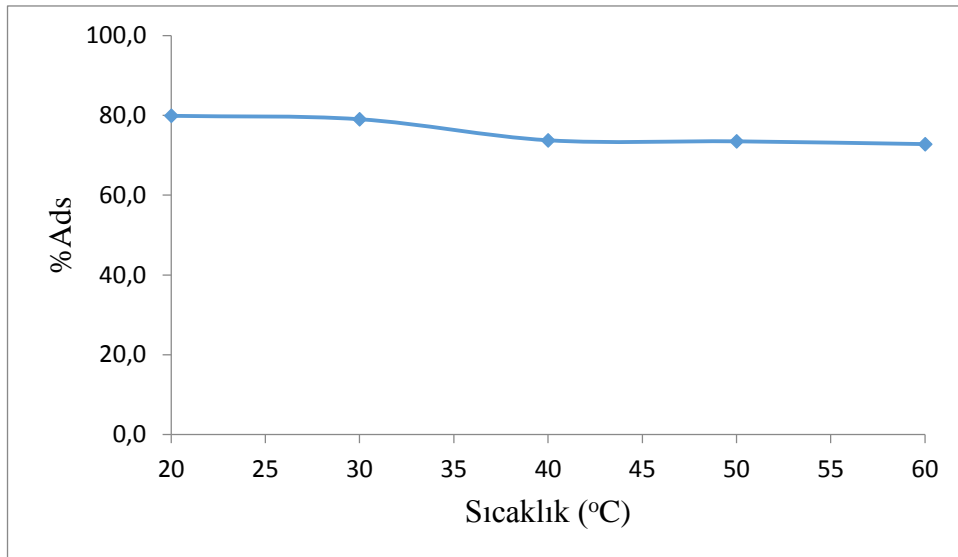
4.1.6. Cs⁺ adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs adsorpsiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Cs çözeltisi ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 1 saat boyunca 293, 303, 313, 323, 333 K olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı sıcaklık değerlerinde MSBP üzerine Cs adsorpsiyonuna ait veriler

T (K)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	% Ads	Kd
293	186	37,4	79,9	1987
303	186	39	79,0	1885
313	186	47,2	73,8	1470
323	186	49,3	73,5	1386
333	186	50,5	72,8	1342

Tablo 4.4.'den elde edilen verilerle Şekil 4.10. çizilmiştir.



Şekil 4.10. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Şekil 4.10.'dan görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda kayda değer bir değişim gözlemlenmemesine rağmen bir miktar yüzde adsorpsiyon veriminde düşüş kaydedilmiştir.

4.1.7. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi

50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Cs⁺ içeren çözelti termostatlı çalkalayıcıda 1 saat boyunca 293, 303, 313, 323, 333 K olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmış ve adsorpsiyon esnasındaki termodinamik veriler belirlenmiştir.

MSBP' nin Cs⁺ adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik veriler Eşitlik 4.12, 4.13 ve 4.14'den hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.12)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.13)$$

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (4.14)$$

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

K_d : Dağılım katsayısı (cm³/g)

C_o : Cs çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/L)

C_e : Cs çözeltisinin adsorpsiyon sonrası derişimi (mg/L)

V : Çözelti hacmi (mL)

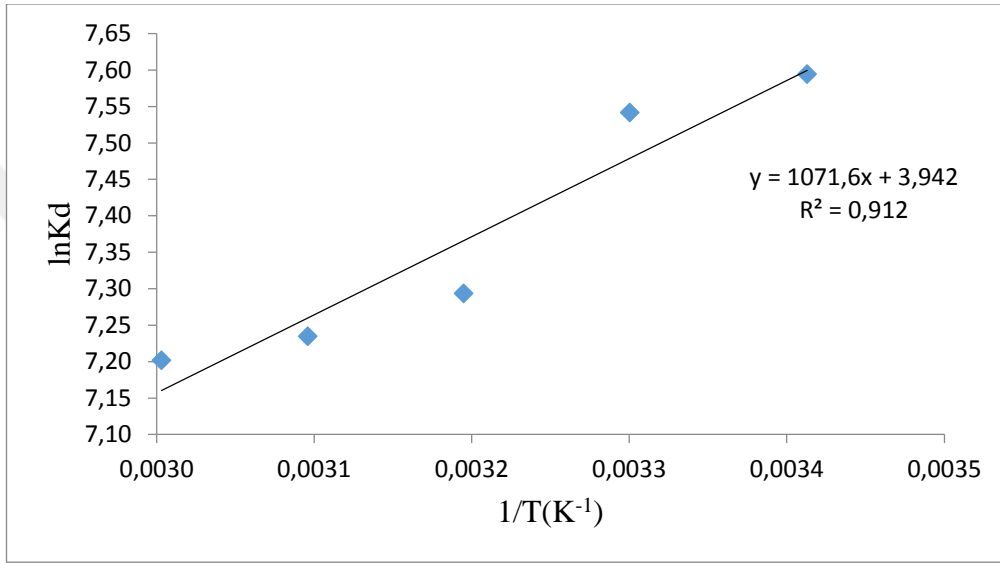
m : kullanılan adsorbent miktarı (g)

K_d : Dağılım katsayısı

Tablo 4.5.'de sıcaklık ve dağılım katsayısı ile ilgili bilgiler mevcuttur.

Tablo 4.5. MSBP'nin Cs adsorpsiyonuna ilişkin 1/T ve ln kd değerleri

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	1/T (K ⁻¹)	K _d (mL/g)	ln K _d (mL/g)
20	293	0,0034	1987	7,5942
30	303	0,0033	1885	7,5415
40	313	0,0032	1470	7,2932
50	323	0,0031	1386	7,2345
60	333	0,0030	1342	7,2016



Şekil 4.11. MSBP'nin Cs adsorpsiyonuna ilişkin 1/T ve ln kd arasındaki ilişki

lnK_d değerlerine karşılık 1/T değerleri ile çizilen grafiğin (Şekil 4.11.) eğim ve kesim noktasından ΔH ve ΔS hesaplanır. Hesaplanan termodinamik veriler Tablo 4.6.'da verilmektedir.

Tablo 4.6. MSBP'nin Cs adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

ΔH° kJ/mol	ΔS kJ/mol	ΔG kJ/mol				
		293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
-8,91	0,033	-18,58	-18,91	-19,24	-19,57	-19,90

İncelenen sıcaklık aralığında ΔH 'ın negatif olması adsorpsiyon reaksiyonun egzotermik olduğunu, ΔS 'in pozitif olması Cs'nin MSBP üzerine adsorpsiyonu sırasında sıvı katı faz arasındaki düzensizliğin arttığını ve ΔG 'nin negatif olması ise

sezyumun MSBP yüzeyine adsorpsiyonunun termodinamik olarak uygun ve istemli gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.8. Kullanılan adsorban miktarının Cs⁺ adsorpsiyonuna etkisi

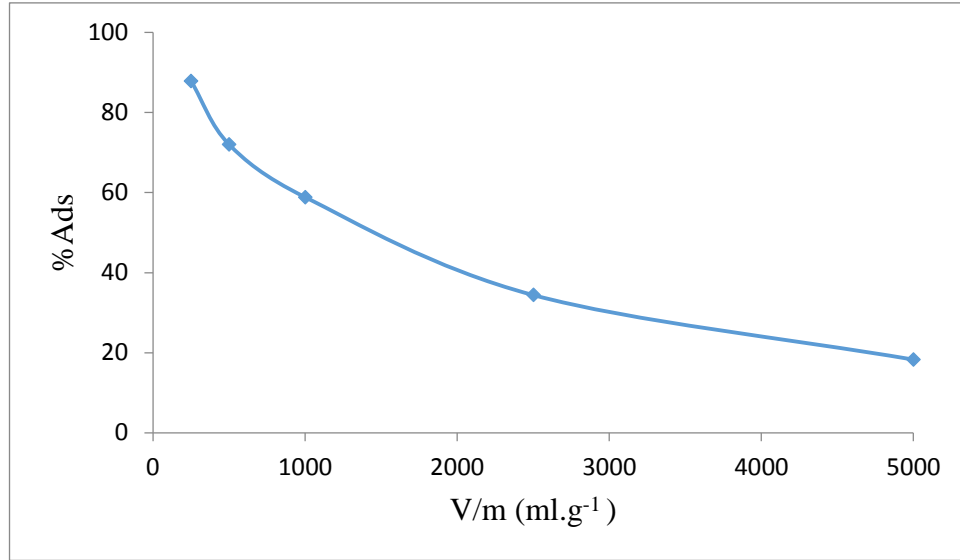
200 ppm Cs⁺ içeren çözelti CsCl.6H₂O'dan hazırlanmıştır. Hazırlanan çözülden üretilen polimer aracılığıyla sezyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisini incelemek için çözelti hacmi (25 mL), sıcaklığı (293 K) ve çalkalama süresi (60 dk) sabit tutularak polimer miktarı 5, 10, 25, 50 ve 100 mg arasında değiştirildi. Deneyler termostatlı çalkalayıcıda sabit hızda yapıldı. Deney bitiminde polimeri çözülden ayırmak için önce santrifüj yapılmış. Sonrasında sıvı faz 0,45µm'lik filtrelerden geçirilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan sezyum miktarını belirlemek için gerekli seyreltmeler yapılarak AAS cihazında ölçümler alınmıştır.

AAS'den elde edilen veriler Tablo 4.7.'de görülmektedir.

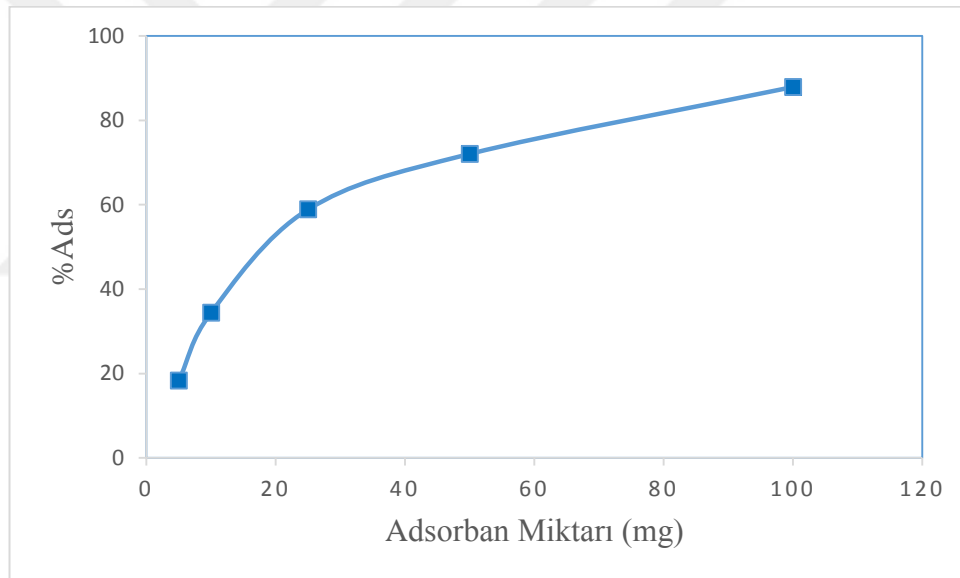
Tablo 4.7. Cs⁺ adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorbent (g)	V/m (ml/g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	% Ads
0,005	5000	186	152	18,3
0,01	2500	186	122	34,4
0,025	1000	186	76,5	58,9
0,05	500	186	52	72,0
0,1	250	186	22,5	87,9

Tablo 4.7.'deki verilerle V/m oranının (adsorban dozu) ve adsorban miktarının yüzde adsorpsiyon verimine etkileri sırasıyla Şekil 4.12. ve 4.13.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Değişen adsorban dozajının Cs⁺ adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.13. Değişen adsorban miktarının Cs⁺ adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 4.12. ve 4.13.'de görüldüğü üzere V/m oranı arttıkça adsorpsiyon verimi düşmekte iken adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır.

4.1.9. Partikül boyutunun Cs⁺ adsorpsiyonuna etkisi

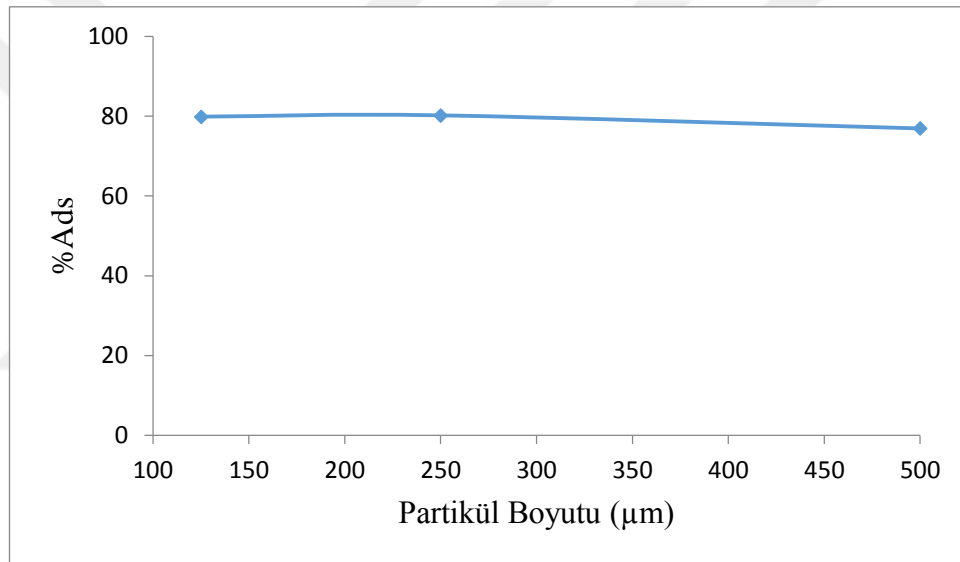
MSBP'nin tane boyutunun Cs adsorpsiyonuna etkisi 500-250-125 mikron olmak üzere üç farklı fraksiyonda incelenmiştir. Her bir fraksiyon için 25 mL 200 ppm Cs⁺ çözeltisi

50 mg MSBP ile pH:6 da 20°C’de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.8.’de verilmiştir.

Tablo 4.8. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisine ait veriler

Partikül Boyutu (µm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	% Ads
125	186	36,4	80,4
250	186	37,6	79,8
500	186	42,9	76,9

Tablo 4.8.’deki verilerle Şekil 4.14. elde edilmiştir.



Şekil 4.14. MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi

Tablo 4.8. ve Şekil 4.14.’den görüldüğü üzere partikül boyutunun azalması adsorpsiyon veriminin artmasına neden olur. Bunun sebebi partikül boyutunun azalmasıyla polimerin yüzey alanının artması ve aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması olarak söylenebilir.

4.1.10. MSBP ile Cs-137 radyoizotopunun adsorpsiyonu

MSBP’ nin radyoaktif Cs-137 iyonun adsorplamasını incelemek için biri 250 Bq/mL diğeri 25000 Bq/mL olan farklı iki aktivitede standart Cs-137 çözeltisi kullanılmıştır. Aktivitesi 250 Bq/mL olan standarttan 1 mL alınıp 200 ppm lik stabil sezyum

çözeltisiyle hacmi 50 mL'ye tamamlanmıştır. Aktivitesi 25000 Bq/mL olan diğer standarttan 1 mL alınıp 200 ppm' lik stabil sezyum çözeltisiyle hacmi 50 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan radyoaktif Cs-137 çözeltilerinin içerisinde 25 mL alınıp 50 mg MSBP içeren polipropilen tüplere konulup 20°C'de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında santrifüj yapıp 25 mL'lik çözeltiden 20 mL yeni polipropilen tüplere alınıp Gama spektroskopisinde ölçümleri yapılmıştır. Gama spektroskopisinden alınan veriler Tablo 4.9.'da verilmiştir.

Tablo 4.9. MSBP ile Cs-137 radyoizotopunun adsorpsiyonuna ait veriler

Çözelti Aktivitesi (Bq)	Başlangıç	Adsorpsiyon Sonrası	
	CPS (count per second)	CPS (count per second)	% Ads
250	0,2688	0,1042	61,2
25000	25,96	11,28	56,5

Tablo 4.9.'da görüldüğü üzere aynı elementin izotoplarının benzer kimyasal özelliklere sahip olmasından ötürü melamin ve stiren bazlı polimer Cs-137 radyoizotopunu da stabil Cs-133 izotopunda oluşu gibi adsorplamıştır.

4.2. MSBP ile Sr²⁺ adsorpsiyon çalışmaları

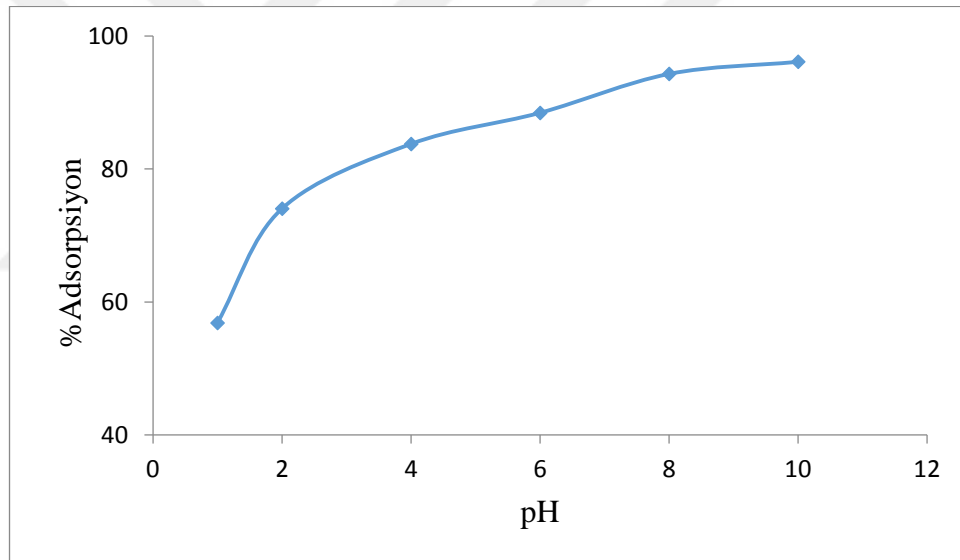
4.2.1. Sr²⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi

MSBP yüzeyine stronsiyum adsorpsiyonu sırasında pH değişiminin etkisini incelemek için konsantrasyonu 200 ppm olan SrCl₂ çözeltisinden 25 mL alınarak polipropilen tüplere eklenmiştir. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile pH'lar 1, 2, 4, 6, 8 ve 10, olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sıcaklığı 293 K ve adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.10. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda pH değiminin etkisine ait veriler

pH	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	%Ads
1	198,5	85,6	56,9
2	199,1	51,7	74,0
4	199,6	32,4	83,8
6	201,7	23,3	88,5
8	191	10,9	94,3
10	196,7	7,63	96,1

Tablo 4.10.'da belirtilen verilerle MSBP üzerine stronsiyum adsorpsiyon verimine pH etkisi Şekil 4.15.'de verilmiştir.

Şekil 4.15. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna pH etkisi

Şekil 4.15.'de görüldüğü üzere pH 1-2'den pH 4-6'ya gelindiğinde adsorpsiyonda bariz bir artış gözlemlenmiştir. pH 8-10'lara gelindiğinde adsorpsiyon maksimum değerlerine ulaşmıştır. Çözeltideki Sr^{2+} iyonları alkali ortamda hidrolize uğrayarak $SrOH^+$ iyonlarına dönüşmektedir. Bu hidroliz reaksiyonunun pH 8'den sonra gerçekleştiği bilinmektedir.

pH 1-2 değerlerinde adsorpsiyonun düşük verimde gerçekleşmesi adsorban üzerindeki aktif bölgelerin protonlanması nedeniyle Sr^{2+} iyonlarının bu bölgelere

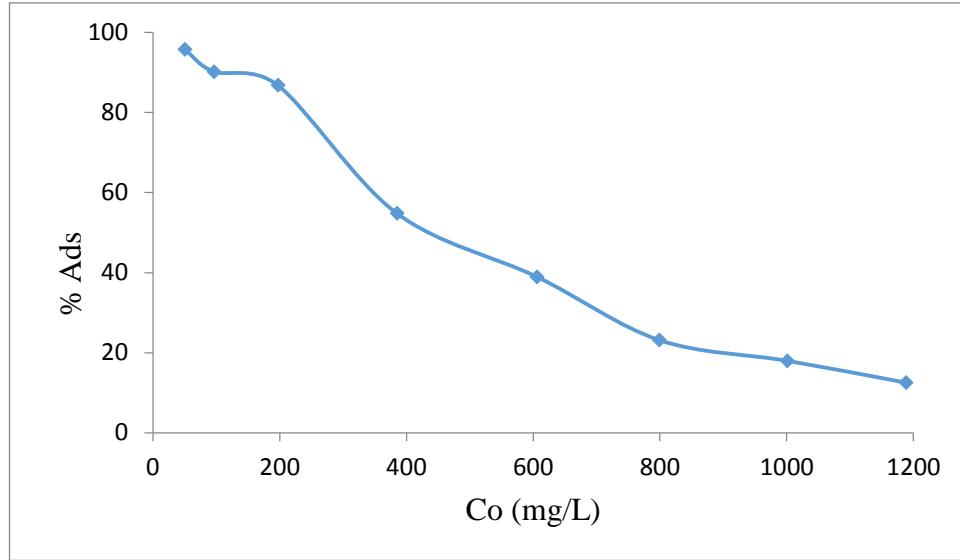
tutunamamasından kaynaklanmaktadır. pH değerleri 4-8 arasına geldikçe aktif adsorpsiyon bölgeleri protonları verip daha serbest hale geldiği için Sr^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu artar.

4.2.2. Başlangıç Sr^{2+} konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 'dan 2000 ppm Sr^{2+} içeren pH 8 olarak ayarlanan stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stronsiyum stok çözeltisi kullanılarak 50-1200 ppm arası çözeltiler 100 mL'lik balon jöjeler içerisinde hazırlandı. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden her biri 50 mg polimer ilave edilmiş polipropilen tüplere 25 mL olacak şekilde alınmıştır. Bu tüpler sıcaklığı 20 °C olarak ayarlanmış termostatlı karıştırıcıda sabit hızda 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çalkalama sonrasında çözeltiler şırıngalar yardımıyla 0,45 mikronluk filtrelerden geçirilmiştir ve süzüntüdeki stronsiyum iyonu konsantrasyonu ICP-OES kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.11., Şekil 4.16. ve 4.17.'de gösterilmiştir.

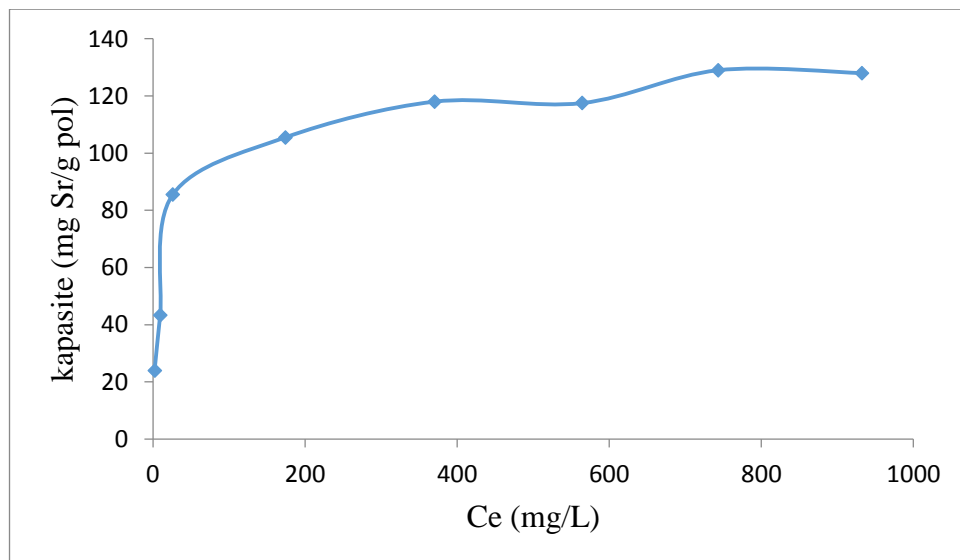
Tablo 4.11. Sr^{2+} adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Kapasite (mg Sr/g pol)	% Ads
50	2,1	24,0	95,8
96	9,4	43,3	90,2
197	26	85,5	86,8
385	174	105,5	54,8
606	370	118	38,9
799	614	117,5	23,2
1001	821	129	18,0
1188	1039	128	12,5



Şekil 4.16. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.16.'dan anlaşıldığı üzere düşük derişimlerde adsorpsiyon veriminin çok olmasının nedeni çözeltide düşük miktarda bulunan Sr^{2+} iyonlarını adsorplamaya yetecek kadar aktif adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıdır. Yüksek konsantrasyonlara gelindiğinde ise Sr^{2+} iyonu konsantrasyonu artar bu artan miktardaki stronsiyum iyonunu tutmaya yetecek ölçüde adsorpsiyon bölgesi bulunmadığından adsorpsiyon yüzdesi azalır.



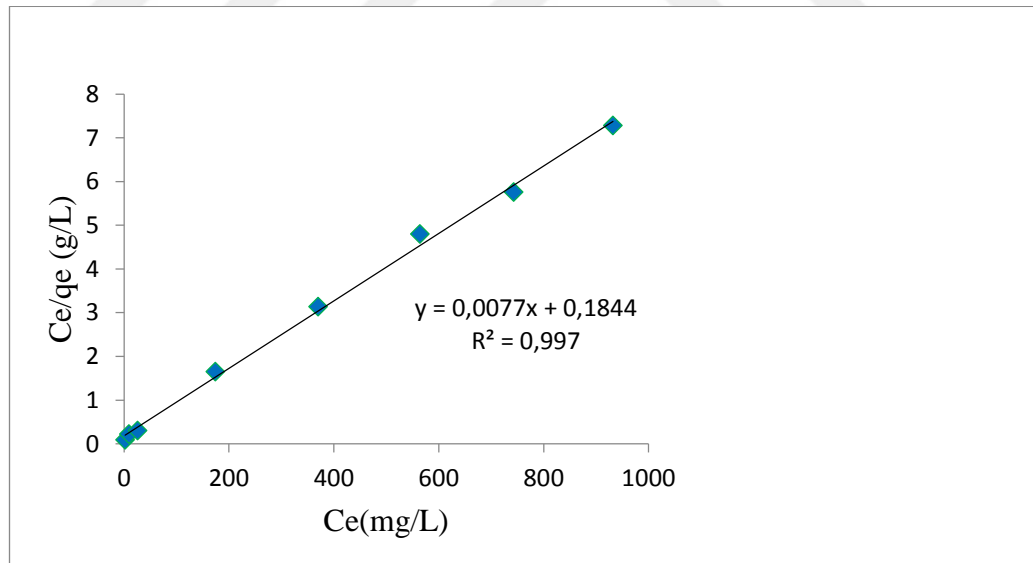
Şekil 4.17. MSBP'nin kapasitesinin başlangıç Sr^{2+} konsantrasyonu ile değişimi

Stronsiyum konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düşmesine rağmen Şekil 4.17.'de görüldüğü üzere MSBP' nin gramı başına adsorplanan Sr^{2+} iyonu miktarı artan stronsiyum konsantrasyonu ile artış gösterir. Belli bir noktadan sonra polimerin kapasitesi doygunluğa ulaşmış bir denge oluşmaktadır.

4.2.3. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelinin oluşturulması

4.2.3.1. Sr^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygulanması

MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir İzotermi uygulamaları için 50-1200 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda hazırlanmış Sr^{2+} çözeltileri 50 mg MSBP ile 20°C'de 4 saat süreyle termostatlı çalkalayıcıda sabit hızla karıştırılmıştır. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi verileri Eşitlik 4.2'nin grafiğe (Şekil 4.18.) geçirilmesiyle hesaplanmıştır.



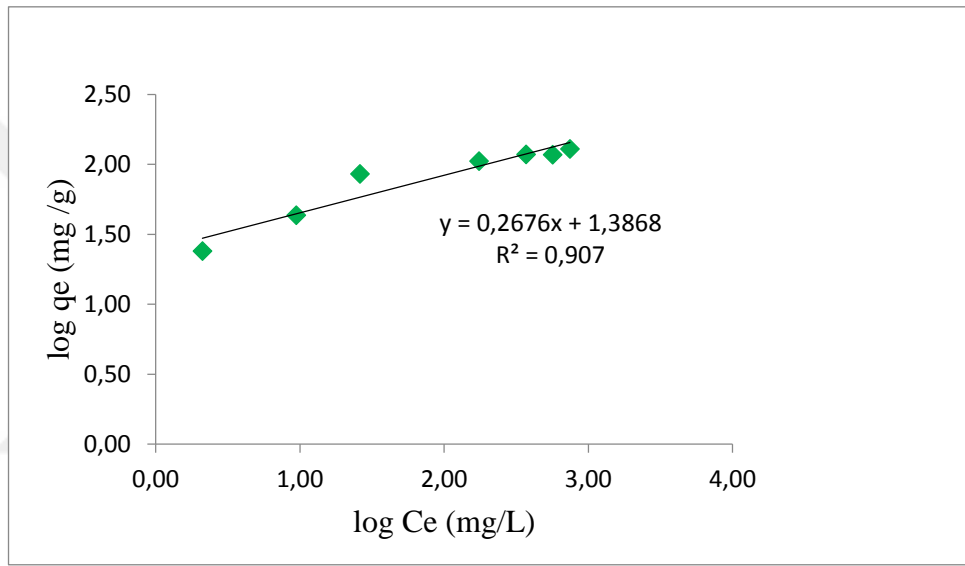
Şekil 4.18. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Şekil 4.18.'deki doğru denkleminde elde edilen $R^2=0,997$ değeri stronsiyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğunun göstergesidir. İzoterm eğiminden Q_0 : 129,9 mg/g ve b izotermde orjinin ordinatı kestiği noktadan 0,042 L/mg olarak hesaplanmıştır.

4.2.3.2. Sr²⁺ adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin uygulanması

Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Sr²⁺ adsorpsiyonu 50-1200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde 20°C'de 4 saat süreyle sabit hızda termostatlı çalkalayıcıda yürütülmüştür.

MSBP üzerine Sr²⁺ adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterminin verileri Eşitlik 4.4'ün grafiğe (Şekil 4.19.) geçirilmesiyle hesaplanmıştır.



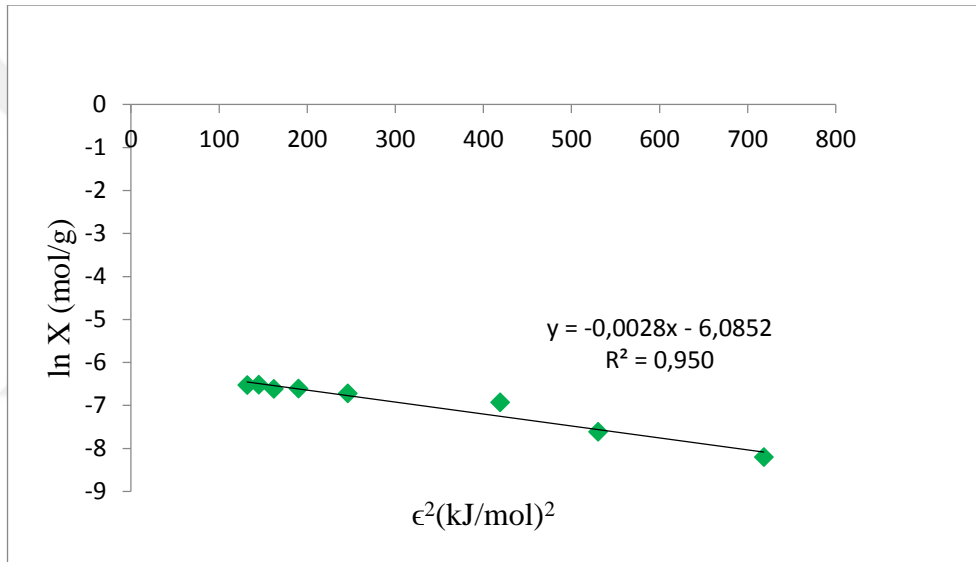
Şekil 4.19. MSBP üzerine Sr²⁺ adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterminin

Doğru denklemden elde edilen $R^2=0,907$ değeri stronsiyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izoterminin ile karşılaştırıldığında daha düşük uyum gösterdiği gözlemlenmiştir. İzoterminin eğiminden $1/n$: 0,267 ve K_f izoterminin ordinatı kestiği noktadan 24,37 L/g olarak hesaplanmıştır. K_f adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit olması ve değerinin büyük olması MSBP'nin stronsiyum adsorpsiyonu için iyi bir polimer olduğunu gösterir. $1/n$ değerinin 0 ile 1 arasında olması da polimer üzerine Sr²⁺ adsorpsiyonunun çalışılan koşullarda uygun olduğunu ve adsorban yüzeyinin de heterojen olduğunu gösterir.

4.2.3.3. Sr^{2+} adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin uygulanması

Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu 50-1200 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde 20°C'de 4 saat süreyle sabit hızda termostatlı çalkalayıcıda yürütülmüştür.

MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait D-R verileri Eşitlik 4.7'nin grafiğe (Şekil 4.20.) geçirilmesiyle hesaplanmıştır.



Şekil 4.20. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

Doğru denkleminde elde edilen $R^2=0,950$ değeri stronsiyumun MSBP sorbenti üzerine adsorpsiyon davranışının D-R izoterminin ile uyumlu olduğunu göstermektedir. İzotermin eğiminden $K: 0,002$ ve q_m izoterminde orjinin ordinatı kestiği noktadan $0,0023$ mol/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.4. Temas süresinin Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

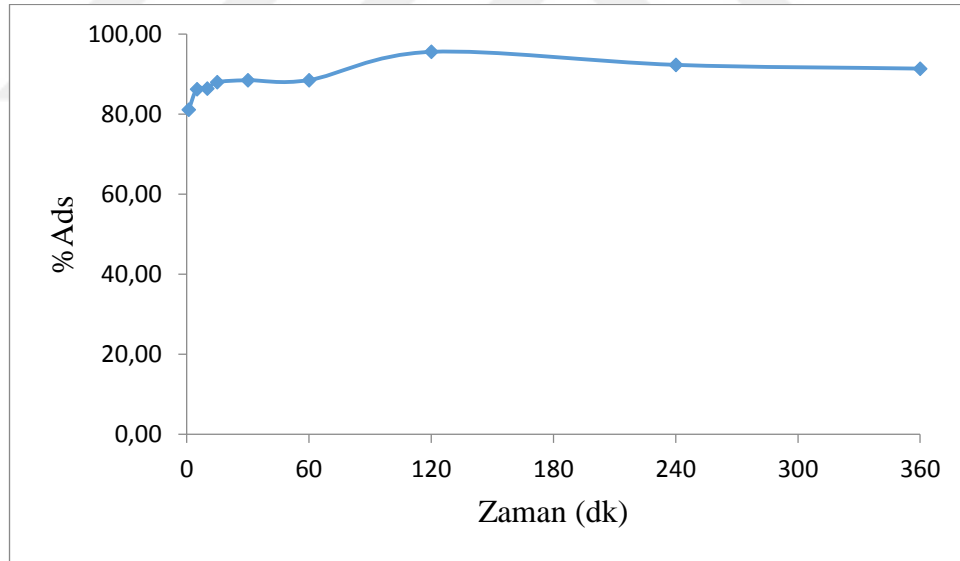
Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini incelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Sr çözeltisi ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 20 °C'de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180,

240, 360 dk olmak üzere farklı sürelerde karıştırılmıştır. Deney sonucu elde edilen veriler Tablo 4.12.'de verilmektedir.

Tablo 4.12. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait veriler

Zaman (dk)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	%Ads
1	191	36,1	81,1
5	191	26,2	86,3
10	191	26	86,4
15	191	23	88,0
30	191	22,0	88,5
60	191	22,0	88,5
120	191	8,5	95,6
240	191	14,7	92,3
360	191	16,5	91,4

Tablo 4.12.'deki verilerle Şekil 4.21. çizilmiştir.



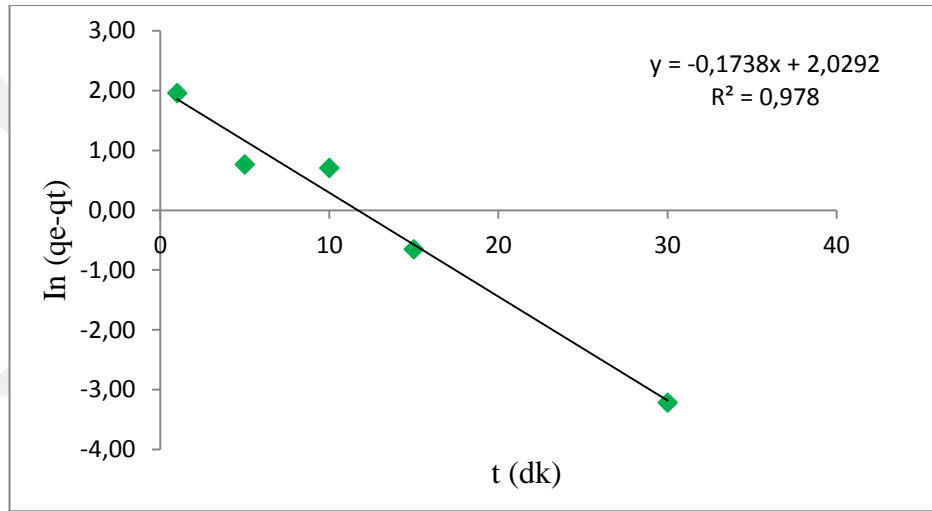
Şekil 4.21. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Sonuçlar analiz edildiğinde melamin ve stiren bazlı polimer birinci dakikadan itibaren hızlı bir şekilde dengeye geldiği görülmektedir. Bu hızlı kinetik adsorbanlarda aranan özelliklerden olup atıklarda Sr^{2+} adsorpsiyonu için MSBP'nin kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir.

4.2.5. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda kinetik modellemelerin oluşturulması

4.2.5.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız denklemi

50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Sr^{2+} içeren çözelti, 20 °C' de 1, 5, 10, 15, 30, ve 60 dakika süre ile çalkalanarak adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırılmıştır. MSBP' nin Sr^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili hıza dayanan kinetik modellemesi için Eşitlik 4.9'un grafiğe geçirilmesiyle elde edilen Şekil 4.22.'deki doğrunun eğim ve kesim noktasından k_1 ve q_e değerleri hesaplanmıştır.



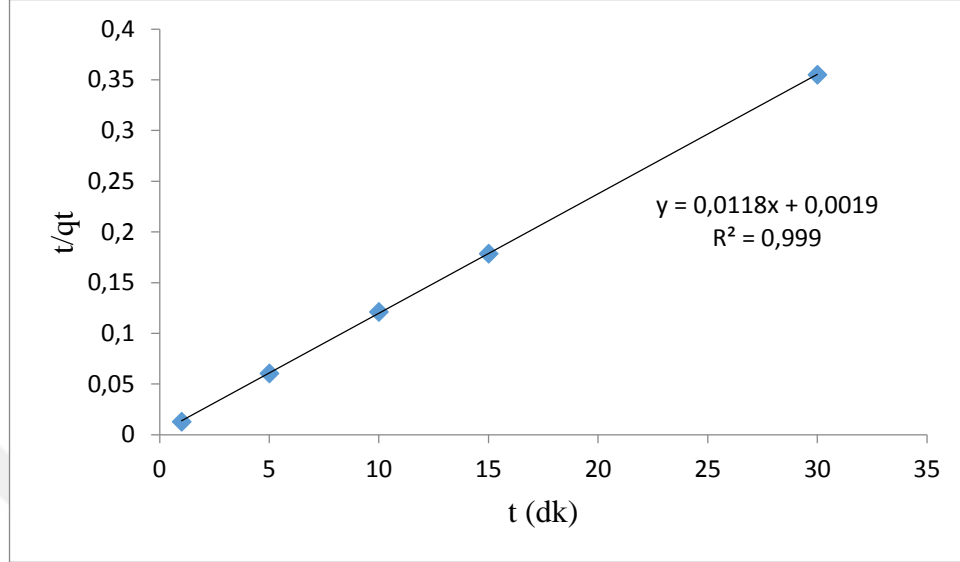
Şekil 4.22. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız eşitliği

Doğru denkleminde yalancı birinci dereceden hız denklemi için korelasyon katsayısı R: 0,978 gibi düşük bir değerde bulunmuştur. Doğrunun eğim noktasından k_1 hız sabiti $0,173 \text{ dk}^{-1}$ olarak ve kayım noktasından da denge anında polimer tarafından tutulan madde miktarı q_e : 7,61 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.5.2. Yalancı (pseudo) ikinci dereceden hız denklemi

50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Sr^{2+} içeren çözelti, 20 °C' de 1, 5, 10, 15, 30, ve 60 dakika süre ile çalkalanarak adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırılmıştır. MSBP' nin Sr^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili hıza dayanan yalancı (pseudo) ikinci dereceden kinetik modelleme için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılabilir.

Eşitlik 4.11.'den yararlanılarak t/qt 'nin t 'ye karşı grafiğe (Şekil 4.23.) geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.



Şekil 4.23. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız eşitliği

Doğru denkleminde yalancı ikinci dereceden hız denklemi için $R: 0,999$ olarak bulunur. Bu korelasyon katsayısı yalancı birinci dereceden hız denklemi korelasyonu ile karşılaştırıldığında görülmektedir ki MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için ikinci dereceden yalancı hız denklemi çok daha iyi bir uyum sağlamıştır. Doğrunun eğim noktasından k_2 hız sabiti $0,121 \text{ g/mg.dk}$ olarak ve kayım noktasından da denge anında polimer tarafından tutulan madde miktarı $q_e: 90,91 \text{ mg/g}$ olarak hesaplanmıştır.

4.2.6. Sr^{2+} adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

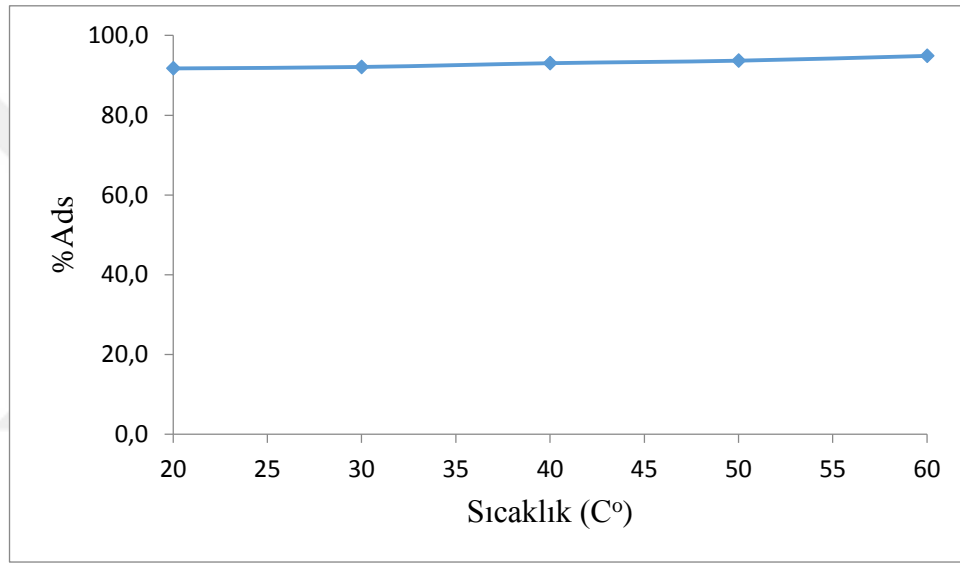
Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için 50 mg polimer içeren polipropilen tüplere 25 mL 200 ppm Sr çözeltisi ilave edilmiştir ve termostatlı çalkalayıcıda 1 saat boyunca $293, 303, 313, 323, 333 \text{ K}$ olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmıştır.

Elde edilen veriler Tablo 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Farklı çalkalama sürelerinde MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait veriler

T (K)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	% Ads	K_d
293	191	15,8	91,7	5544
303	191	15,1	92,1	5825
313	191	13,3	93,0	6680
323	191	12,1	93,7	7393
333	191	9,8	94,9	9245

Tablo 4.13'deki bilgilerle Şekil 4.24. çizilmiştir.

Şekil 4.24. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Şekil 4.24.'den görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda kayda değer bir değişim gözlemlenmemesine rağmen bir miktar yüzde adsorpsiyon veriminde artış gözlemlenmiştir.

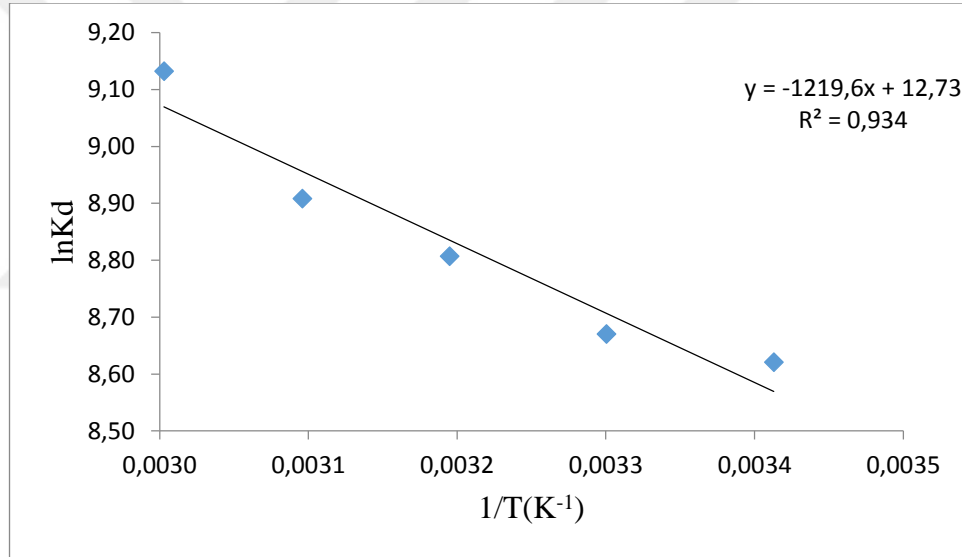
4.2.7. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi

50 mg melamin ve stiren bazlı polimer ve 200 ppm Sr^{2+} içeren çözelti termostatlı çalkalayıcıda 1 saat boyunca 293, 303, 313, 323, 333 K olmak üzere farklı sıcaklıklarda çalkalanmış ve adsorpsiyon esnasındaki termodinamik veriler belirlenmiştir. Eşitlik 4.14'den k_d değerleri hesaplanmış ve sıcaklık- k_d ile alakalı veriler Tablo 4.14.'de verilmiştir.

Tablo 4.14. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln K_d$ değerleri

Sıcaklık (C°)	Sıcaklık (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	K_d (mL.g ⁻¹)	$\ln K_d$ (mL.g ⁻¹)
20	293	0,00341	5544	8,62053
30	303	0,00330	5825	8,66983
40	313	0,00319	6680	8,80694
50	323	0,00310	7393	8,90823
60	333	0,00300	9245	9,13183

Eşitlik 4.13.'den yararlanılarak $\ln K_d$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri ile çizilen grafiğin (Şekil 4.25.) eğim ve kesim noktasından ΔH ve ΔS hesaplanır. Ve Eşitlik 4.12'den de ΔG değerleri bulunur. Hesaplanan termodinamik veriler Tablo 4.15.'de verilmektedir.

Şekil 4.25. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln K_d$ arasındaki ilişkiTablo 4.15. MSBP'nin Sr^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

ΔH kJ/mol	ΔS kJ/mol	ΔG kJ/mol				
		293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
10,14	0,11	-22,09	-23,19	-24,29	-25,39	-26,49

İncelenen sıcaklık aralığında ΔH 'ın pozitif olması adsorpsiyon reaksiyonun endotermik olduğunu, ΔS 'in pozitif olması Sr^{2+} 'un MSBP üzerine adsorpsiyonu sırasında sıvı katı faz arasındaki düzensizliğin arttığını ve ΔG 'nin negatif olması ise

stronsiyumun MSBP yüzeyine adsorpsiyonunun termodinamik olarak uygun ve istemli gerçekleştiğini göstermektedir.

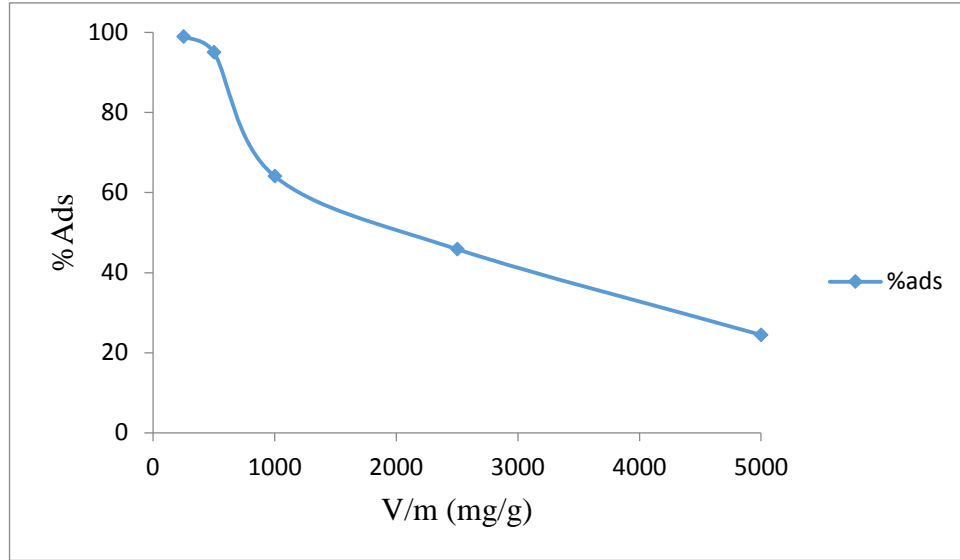
4.2.8. Kullanılan adsorban miktarının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

200 ppm Sr içeren çözelti $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 'dan hazırlanmıştır. Hazırlanan çözülden üretilen polimer aracılığıyla stronsiyum adsorpsiyonunda sorbent miktarının etkisini incelemek için çözelti hacmi (25 mL), sıcaklığı (293 K) ve çalkalama süresi (60 dk) sabit tutularak polimer miktarı 5, 10, 25, 50 ve 100 mg arasında değiştirildi. Deneyler termostatlı çalkalayıcıda sabit hızda yapıldı. Deney bitiminde polimeri çözülden ayırmak için önce santrifüj yapılmış. Sonrasında sıvı faz 0,45 μ m'lik filtrelerden geçirilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan stronsiyum miktarını belirlemek için gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında ölçümler alınmıştır. ICP-OES'de elde edilen veriler Tablo 4.16.'da görülmektedir.

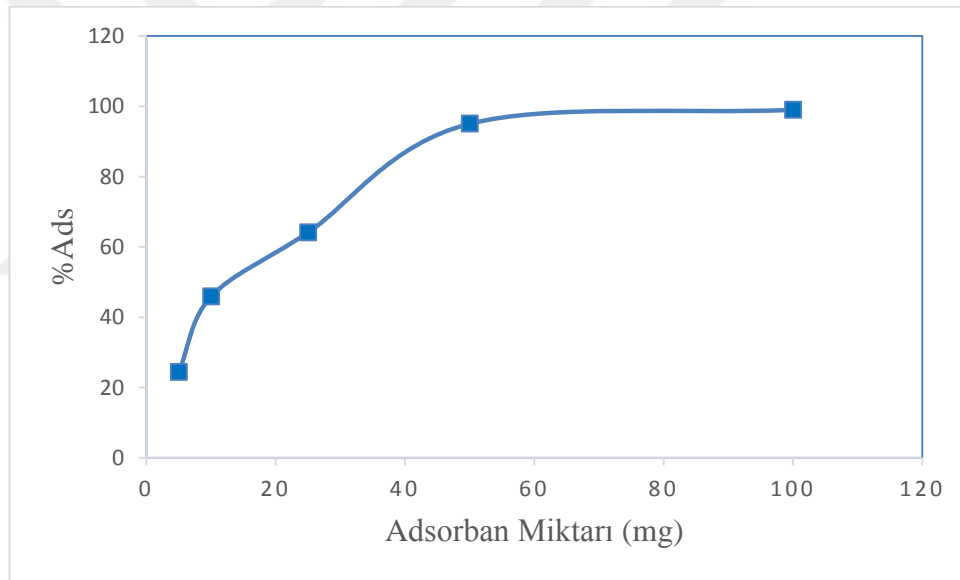
Tablo 4.16. Sr^{2+} adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

Adsorbent (g)	V/m (ml/g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	% Ads
0,005	5000	191	144,3	24,5
0,01	2500	191	103,4	45,9
0,025	1000	191	68,5	64,1
0,05	500	191	9,5	95,0
0,1	250	191	1,9	99,0

Tablo 4.16.'daki verilerle V/m oranının (adsorban dozu) ve adsorban miktarının yüzde adsorpsiyon verimine etkileri sırasıyla Şekil 4.26. ve 4.27.'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Değişen adsorban dozajının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.27. Değişen adsorban miktarının Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 4.26. ve 4.27.'de görüldüğü üzere V/m oranı yükseldikçe adsorpsiyon verimi azalmasına karşın adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır.

4.2.9. Partikül boyutunun Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

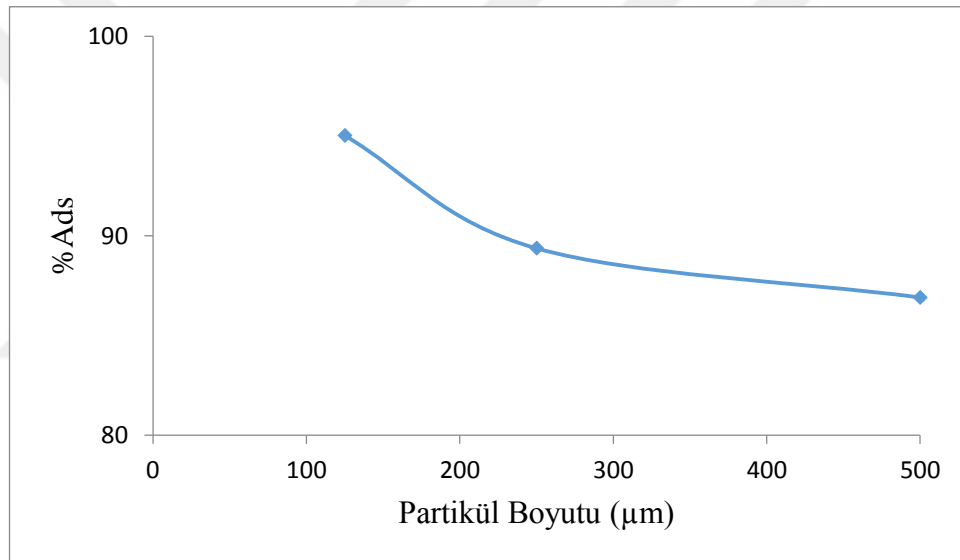
MSBP'nin tane boyutunun Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisi 500-250-125 mikron olmak üzere üç farklı fraksiyonda incelenmiştir. Her bir fraksiyon için 25 mL 200 ppm Sr^{2+}

çözeltisi 50 mg MSBP ile pH:8 de 20 °C’de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.17.’de verilmiştir.

Tablo 4.17. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda partikül boyutunun etkisine ait veriler

Tane Boyutu (μm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	%Ads
125	191	9,5	95,0
250	191	20,3	89,4
500	191	25	86,9

Tablo 4.17.’deki verilerle Şekil 4.28. elde edilmiştir.



Şekil 4.28. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi

Tablo 4.17. ve Şekil 4.28.’den anlaşıldığı üzere partikül boyutunun azalması adsorpsiyon veriminin artmasına sebep olur. Bunun nedeni partikül boyutunun azalmasıyla polimerin yüzey alanının artması ve adsorpsiyon yapabilecek aktif bölgelerin sayısının artması olarak söylenebilir.

4.2.10. MSBP ile Sr-90 radyoizotopunun adsorpsiyonu

MSBP’ nin radyoaktif Sr-90 iyonun adsorplamasını incelemek için biri 2 Bq/mL diğeri 16500 Bq/mL olan farklı iki aktivitede standart Sr-90 çözeltisi kullanılmıştır.

Aktivitesi 2 Bq/mL olan standarttan 1 mL alınıp 200 ppm lik stabil stronsiyum çözeltisiyle hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Aktivitesi 16500 Bq/mL olan diğer standarttan 0,5 mL alınıp 200 ppm lik stabil stronsiyum çözeltisiyle hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan örnekler 50 mg MSBP ile 20 °C'de 1 saat boyunca termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Sonrasında santrifüj yapıp üst fazdan 1 mL polietilen vialle alınmıştır ve üzerine 14 mL İnstagel sintilatör ilave edilip LSC'de yüksek enerjili C-14 penceresinde sayılmıştır. LSC cihazından alınan sonuçlar Tablo 4.18.'de verilmiştir.

Tablo 4.18. MSBP ile Sr-90 Adsorpsiyonuna Ait veriler

Çözelti Aktivitesi (Bq)	Başlangıç	Adsorpsiyon Sonrası	% Ads
	CPS (count per second)	CPS (count per second)	
2	3,6	0,6	84,6
8250	380,2	118,7	68,8

Tablo 4.18.'den anlaşılmaktadır ki aynı elemente ait izotoplar benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu nedenle melamin ve stiren bazlı polimer Sr-90 radyoizotopunu da stabil Sr-88 izotopuna benzer bir şekilde adsorplamıştır.

4.2.11. Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının çözelti içerisinde birlikte bulunmalarının adsorpsiyona etkisi

2000 ppm sezyum ve 2000 ppm stronsiyum stok çözeltisinden ayrı ayrı 2,5'er mL alınıp polipropilen tüplere konuldu ve hacim destile su ile 25 mL'ye tamamlandı. Böylece 200'er ppm'lik sezyum ve stronsiyum çözeltisi elde edilmiş oldu. pH değeri iki element içinde adsorpsiyonun yüksek verimde gerçekleştiği 6 değerine ayarlandı, üzerlerine 50 mg MSBP ilave edildi sıcaklık 20 °C'ye ayarlandı ve 60 dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama sonrasında çözeltiler santrifüj edilip 0,45µm'luk filtrelerden geçirilmiştir ve süzüntüde kalan sezyum ve stronsiyum iyonları konsantrasyonları FAAS ve ICP-OES yardımıyla tayin edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.19.'da verilmektedir.

Tablo 4.19. Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının birlikte buldukları zamanki adsorpsiyon verimleri

Analit	Co (mg/L)		Ce (mg/L)		%Ads	
	Saf	Karışım	Saf	Karışım	Saf	Karışım
Sr	201,7	200,7	23,3	24,2	88,5	88
Cs	186	189,6	37	124,8	80,1	34,2

Tablo 4.19'dan görüldüğü üzere sezyum iyonlarının varlığı MSBP üzerine stronsiyum adsorpsiyonunu etkilemezken stronsiyum iyonlarının varlığı sezyum adsorpsiyon verimini oldukça düşürmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere melamin ve stiren bazlı polimer Sr²⁺ iyonuna karşı Cs⁺ iyonu ile kıyaslandığında oldukça seçicidir. Stronsiyum iyonlarının +2 değerliğe sahip olması +1 değerlikli sezyum iyonlarından daha yüksek iyonik güce sahip olması ve polimerle elektrostatik etkileşimlerinin daha iyi olması anlamına gelmektedir. Bu nedenlerden ötürü, MSBP Cs⁺ ve Sr²⁺ çözeltide aynı anda bulunduğu zaman önce stronsiyum iyonlarını adsorplamaya yönelmektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Cs^+ ve Sr^{2+} un adsorpsiyonunda kullanılan çapraz bağlı kopolimer üç basamakta sentezlenmiştir. 1.basamakta başlatıcı olarak 1 gr dibenzoil peroksit, stiren ve divinilbenzen monomerleriyle reaksiyonu sonucu polistiren (PS) küreler sentezlenmiştir. 2. basamakta sentezlenen PS küreler klorosülfonik asit ile etkileştirilerek sarı renkli klorosülfolanmış polistiren küreler elde edilmiştir. Son basamakta da bu elde edilen klorosülfolanmış PS küreler melamin ile reaksiyona sokularak melamin ve stiren bazlı polimer sentezlenmiş olmuştur.

Sentezlenen bu polimer (MSBP), çözeltilerden Cs^+ ve Sr^{2+} 'un adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonunda pH, başlangıç Cs^+ ve Sr^{2+} konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, kullanılan adsorbantın miktarı ve partikül boyutu gibi optimum parametreler araştırıldı. Ve optimum parametre çalışmalarında elde edilen veriler kullanılarak Cs-137 ve Sr-90 radyoizotoplarının giderimi incelendi.

pH, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasındaki en önemli parametrelerden bir tanesidir. MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda ideal pH'ın belirlenmesi için çözeltiler 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile pH aralığı 1-10 olacak şekilde ayarlandı. MSBP üzerine Cs^+ adsorpsiyonu için başlangıç pH 1'den pH 4'lere gelindiğinde adsorpsiyon veriminin %19,5'dan %73,8'e bariz bir şekilde arttığı, pH 6'ya gelindiğinde ise %80,1 ile Cs^+ adsorpsiyon veriminin maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonunda pH 1'den pH 6'lara gelindiğinde adsorpsiyon verimi %56,9'dan %88,5'a yükseldiği, pH 8 ulaştığında Sr^{2+} adsorpsiyonu %94,3 ile dengeye ulaşmıştır. Metal iyonlarının genelde hafif kalevi pH'larda dahi iyi adsorpsiyon özellikleri gösterdikleri bilindiğinden, deneyler sonucu elde edilen optimum pH'ların Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonu için uygun olduğu söylenebilir.

Sentezlenen polimer üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonun etkisinin incelenmesi için sezyum ve stronsiyum çözeltileri 50-1200 ppm arasında değişen derişimlerde hazırlandı. MSBP üzerine sezyumun tutunmasında 50 ppm'den 1200 ppm'e artan başlangıç konsantrasyonlarında Cs^+ adsorpsiyon veriminin %95,7'den %43,1'e düştüğü, diğer taraftan polimer üzerine adsorplanan Cs^+ miktarının 22,5 mg/g'dan 252,5 mg/g'a çıktığı görülmüştür. Yine MSBP üzerine stronsiyumun sorpsiyonunda 50 ppm'den 1200 ppm'e artan başlangıç konsantrasyonlarında Sr^{2+} adsorpsiyon veriminin %95,8'den %12,5'a düştüğü, diğer taraftan polimer üzerine adsorplanan Sr^{2+} miktarının 24 mg/g'dan 129 mg/g'a çıktığı görülmüştür.

Melamin ve stiren bazlı polimer üzerine Cs^+ tutulumu için başlangıç konsantrasyonları 50 ila 1200 ppm arasında değişen sezyum çözeltileri hazırlanmış ve 293 K'de 4 saat boyunca adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmalar neticesinde elde edilen verilerle Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi çizilmiştir, bu izotermi için bulunan korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,930, 0,988; 0,962'dir. R^2 değerleri kıyaslandığında en yüksek korelasyon katsayısı 0,988 ile Freundlich izotermi için görülmüştür. Buda MSBP üzerine Cs^+ adsorpsiyonu için Freundlich izotermi uygun olduğunu göstermektedir. 293 K'de Freundlich sabitleri K_f :15,04 L/g ve $1/n$:0,425 olarak hesaplanmıştır. D-R izotermi sezyum sorpsiyonu için hesaplanan serbest enerji değişimi E değeri 11,2 kJ/mol dır.

MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için başlangıç konsantrasyonları 50 ila 1200 ppm arasında değişen stronsiyum çözeltileri hazırlanmış ve 293 K'de 4 saat süresince adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda elde edilen datalarla Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi çizilmiştir, bu izotermi için bulunan korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,997; 0,907; 0,950'dur. R^2 değerleri karşılaştırıldığında en iyi korelasyon katsayısı 0,988 ile Langmuir izotermi için görülmüştür. Bu korelasyon katsayısı göz önünde bulundurulduğunda MSBP üzerine Sr^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi daha uygun olduğu söylenebilir. 293 K'de Langmuir sabitleri Q_0 : 129,9 mg/g ve b : 0,042

L/mg olarak hesaplanmıştır. D-R izoterminde stronsiyum sorpsiyonu için hesaplanan serbest enerji değişimi E değeri 15,8 kJ/mol dır.

MSBP üzerine Cs⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırıldı. Temas süresi arttıkça sezyum için adsorpsiyon veriminin de %61,3'den %79,8'e çıktığı gözlemlendi. Adsorpsiyon %76,9 verim ile yaklaşık 30. dakikadan itibaren dengeye gelmeye başladığı görüldü. Süre çalışmalarından elde edilen verilerle yalancı (pseudo) birinci ve ikinci derece hız kinetik modellemeleri incelenmiş olup sırasıyla R² değerleri 0,975 ve 0,999 olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci derece için bulunan 0,999 korelasyon katsayısı açıkça kopolimer üzerine sezyum adsorpsiyonuna bu kinetik modellemenin daha uygun olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece için k₂ hız sabiti 0,02 g/mg.dk ve dengede adsorplanan Cs⁺ miktarı q_e: 72,46 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Melamin ve stiren içerikli polimer üzerine Sr²⁺ adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırıldı. Temas süresi uzadıkça stronsiyum için adsorpsiyon veriminin de %81,1'den %95,6'ya yükseldiği gözlemlendi. Adsorpsiyonun %88,5 verim ile aşağı yukarı 30. dakikadan itibaren dengeye gelmeye başladığı görüldü. Süre çalışmalarından elde edilen verilerle yalancı (pseudo) birinci ve ikinci derece hız kinetik modellemeleri incelenmiş olup sırasıyla R² değerleri 0,978 ve 0,999 olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci derece için bulunan 0,999 korelasyon katsayısı açıkça kopolimer üzerine stronsiyum adsorpsiyonuna bu kinetik modellemenin daha uygun olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece için k₂ hız sabiti 0,121 g/mg.dk ve dengede adsorplanan Sr²⁺ miktarı q_e: 90,91 mg/g olarak hesaplanmıştır. Temas süresi çalışmalarındaki veriler incelendiğinde, henüz ilk dakikada sezyum ve stronsiyum adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla %60 ve %80'lere ulaştığı gözlemlendi. Bu hızlı adsorpsiyon kinetiği adsorbanlar için aranan özelliklerden olup sentezlenen melamin ve stiren bazlı polimerin Cs⁺ ve Sr²⁺ adsorpsiyonu için oldukça elverişli olduğunu kanıtlamıştır.

Sentezlenen polimer üzerine Cs⁺ ve Sr²⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırıldı. 20-60°C arası artan sıcaklıklarda sezyum adsorpsiyon verimi %80'den %73'e inmiştir.

Sıcaklığın stronsiyum adsorpsiyon verimine pek bir etkisi olmadığı görülmesine karşın sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminde %92'den %95'e bir miktar arttığı gözlemlendi.

MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonu için termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Cs^+ adsorpsiyonu için 20 °C'de hesaplanan termodinamik parametreler ΔH , ΔG ve ΔS değerleri sırasıyla -8,91; -18,58; 0,033 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH değerinin negatif olması sezyum adsorpsiyon mekanizmasının egzotermik olduğunu, ΔG değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden istemli gerçekleştiğini gösterir. ΔS değerinin pozitif olması sistemin düzensizliğinin arttığının işaretidir. Sr^{2+} adsorpsiyonu için 20°C'de hesaplanan termodinamik parametreler ΔH , ΔG ve ΔS değerleri sırasıyla 10,14; -22,10; 0,11 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH değerinin pozitif olması stronsiyum adsorpsiyon mekanizmasının endotermik olduğunu, ΔG değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtlar. ΔS değerinin pozitif olması sistemin düzensizliğinin arttığının bir göstergesidir.

MSBP üzerine Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonunda 5 ila 100 mg arası değişen adsorban miktarlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelendi. Adsorban miktarı arttıkça hem Cs^+ hem de Sr^{2+} için adsorpsiyon verimlerinin arttığı buna karşın V/m oranı yani adsorban dozajının 250 mL/g'dan 5000 mL/g'a artmasıyla Cs^+ ve Sr^{2+} için adsorpsiyon verimlerinin azaldığı görülmüştür.

Sentezlenen melamin ve stiren bazlı polimerin partikül boyutunun Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelendi. Sentezlenen polimer 125-250-500 mikron olmak üzere 3 farklı fraksiyonda öğütülerek hazırlandı. Partikül boyutu azaldıkça adsorbanın yüzey alanı arttığından hem Cs^+ hem de Sr^{2+} adsorpsiyon veriminde artış gözlemlenmiştir.

Optimum parametreler belirlendikten sonra sezyum ve stronsiyumun radyoizotopları olan Cs-137 ve Sr-90'nın melamin ve stiren bazlı ağ yapı ile adsorpsiyon verimi incelendi. 250 Bq/mL standart Cs-137 ile hazırlanan çözelti ile MSBP etkileştirildiğinde elde edilen adsorpsiyon verimi %61,2 olarak bulunmuşken 2 Bq/mL

standart Sr-90 ile hazırlanan çözelti ile MSBP etkileştirildiğinde elde edilen adsorpsiyon verimi %84,6 olarak bulunmuştur. Bu verilere dayanılarak sentezlenen MSBP'nin Cs-137 ve Sr-90 radyonüklitlerinin adsorpsiyonu içinde uygun olduğu görülmüştür.

Sentezlenen melamin ve stiren bazlı ağ yapının karakterizasyonu XRD, FTIR, BET, TGA-DTA ve SEM kullanılarak yapılmıştır. Üretilen polimerin ilk olarak FTIR spektrumu alınmış olup spektrumdaki pikler sentezlenen polimerde olması gereken fonksiyonel grupların varlığını göstermiştir buda polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamıştır. XRD sonuçları polimerin yapısının amorf olduğunu göstermektedir. SEM ile polimerin morfolojik yapısı incelenmiştir ve yüzeyin poröz bir yapıda olduğu görülmüştür. Kopolimerin yüzey alanı BET analizi ile 10,4 m²/g olarak bulunmuştur. Elde edilen polimerin termal eğrisi TGA analizi ile belirlenmiş olup, 350°C'de sentezlenen polimerin hala yaklaşık %90'nın bozunmadan kalması ve radyoaktif sıvı atıkların bu sıcaklıklara çıkmasının da beklenmemesinden ötürü MSBP'nin termal stabilitesinin radyoaktif atıkların dekontaminasyonu için uygun olduğu sonucunu vermiştir.

Elde edilen stiren ve melamin bazlı ağ yapının hem karakterizasyon hem de adsorpsiyon davranışları incelendiğinde polimerin Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarına karşı seçiciliği, termal ve kimyasal stabilitesi gibi özellikleri sentezlenen melamin ve stiren bazlı polimerin radyoaktif sıvı atıkların dekontaminasyonu için elverişli olduğunu göstermiştir. Melamin ve stiren bazlı polimerin sentezinde kullanılan monomerler ucuz olduğu için ekonomik olarak da kullanım için uygundur. Sentezlenen bu polimer yapısında bolca bulunan azot atomları ve fonksiyonel amin grupları sayesinde oldukça reaktif bir bileşiktir. Çalışmalar sonucu elde edilen veriler ve polimerin kimyasal yapısı göz önüne alındığında, sentezlenen MSBP'nin her türlü sıvı atıktan alkali, toprak alkali ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında efektif bir şekilde kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Status and Trends in Spent Fuel and Radioactive Waste Management, International Atomic Energy Agency, Nuclear Energy Series No. NW-T-1.14, Vienna, 2018.
- [2] Application of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, International Atomic Energy Agency, Technical Series No.408, Vienna, 2002.
- [3] Feasibility of Separation and Utilization of Caesium and Strontium from High Level Liquid Waste, International Atomic Energy Agency, Technical Series No.356, Vienna, 1993.
- [4] Oertel G.K., Walton R.D.J., Wicks G.G., Ross W.A., Nuclear waste management, American Ceramic Society, Columbus, OH; Dept. of Energy, Office of Defense Waste and Byproducts Management, Washington DC, 1984.
- [5] Liu X., Chen G.-R., Lee D.-J., Kawamoto T., Tanaka H., Chen M.-L., Luo Y.-K., Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents, *Bioresource Technol.*, 160, 142-149, 2014.
- [6] Özeroğlu C., Doğan E., Keçeli G., Investigation of Cs(I) adsorption on densely crosslinked poly(sodium methacrylate) from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 289(2), 577-586, 2011.
- [7] Ikarashi Y., Mimura H., Nakai T., Niibori Y., Ishizaki E., Matsukura M., Selective Cesium Uptake Behavior of Insoluble Ferrocyanide Loaded Zeolites and Development of Stable Solidification Method. *J. Ion Exch.*, 25(4), 212-219, 2014.
- [8] O'Donnell A.J., Lytle D.A., Harmon S., Vu K., Chait H., Dionysiou D.D., Removal of strontium from drinking water by conventional treatment and lime softening in bench-scale studies. *Water Res.*, 103, 319-333, 2016.
- [9] Marinin D.V., Brown G.N., Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters. *Waste Manag.*, 20(7), 545-553, 2000.

- [10] Gürboğa G., Tel H., Altaş Y., Sorption studies of cesium on TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres. *Sep. Purif. Technol.*, 47(3), 96-104, 2006.
- [11] Nakayama S., Itoh K., Immobilization of strontium by crystalline zirconium phosphate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23(7), 1047-1052, 2003.
- [12] Sebesta F., Štefula V., Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 140(1), 15-21, 1990.
- [13] Smit J.V.R., Ammonium Salts of the Heteropolyacids as Cation Exchangers. *Nature*, 181(4622), 1530-1531, 1958.
- [14] Qi H., Liu H., Gao Y., Removal of Sr(II) from aqueous solutions using polyacrylamide modified graphene oxide composites. *J. Mol. Liq.*, 208, 394-401, 2015.
- [15] Chaalal O., Zekri A.Y., Soliman A.M., A novel technique for the removal of strontium from water using thermophilic bacteria in a membrane reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 822-827, 2015.
- [16] Gugulothu S., Singh S.A., Madras G., Superior adsorption capacity of strontium titanate and titania composites for anionic dyes removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5(5), 4663-4675, 2017.
- [17] Oleksiienko O., Levchuk I., Sitarz M., Meleshevych S., Strelko V., Sillanpää M., Removal of strontium (Sr²⁺) from aqueous solutions with titanosilicates obtained by the sol-gel method. *J. Colloid Interface Sci.*, 438, 159-168, 2015.
- [18] Tormos J., Jouve A., Revy D., Millan-Gomez R., Zanon R., Erario M.J., A rapid method for determining strontium-90 in contaminated samples of soil and plant. *J. Environ. Radioact.*, 27(3), 193-206, 1995.
- [19] Yusan S., Erenturk S., Adsorption Characterization of Strontium on PAN/Zeolite Composite Adsorbent. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1(01), 6-12, 2011.
- [20] Zhang L., Wei J., Zhao X., Jiang F., Li, F., Zhang M., Strontium(II) adsorption on Sb(III)/Sb₂O₅. *Chem. Eng. J.*, 267, 245-252, 2015.
- [21] Sachse A., Merceille A., Barré Y., Grandjean A., Fajula F., Galarneau A., Macroporous LTA-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: Application to the case of Fukushima. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 164, 251-258, 2012.
- [22] Haratake M., Hatanaka E., Fuchigami T., Akashi M., Nakayama M., A Strontium-90 Sequestrant for First-Aid Treatment of Radiation Emergency. *Chem. Pharm. Bull.*, 60(10), 1258-63, 2012.

- [23] Song Y., Du Y., Lv D., Ye G., Wang J., Macrocyclic receptors immobilized to monodisperse porous polymer particles by chemical grafting and physical impregnation for strontium capture: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 274, 221-228, 2014.
- [24] Chen Y., Ye W.M., Yang X.-M., Deng F.-Y., Yong H., Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd (II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi. *Environ. Earth Sci.*, 64(2), 329-336, 2011.
- [25] Yang G., Han H., Du C., Luo Z., Wang Y., Facile synthesis of melamine-based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions. *Polymer*, 51(26), 6193-6202, 2010.
- [26] Taskin O.S., Ersoy N., Aksu A., Kiskan B., Balkis N., Yagci Y., Melamine-based Microporous Polymer for Highly Efficient Removal of Copper (II) from the Aqueous Solution. *Polym. Int.*, 65(4), 439-445, 2016.
- [27] Birinci E., Gülfen M., Aydın A.O., Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*, 95(1), 15-21, 2009.
- [28] El-Tabl A.S., Synthesis and physico-chemical studies on cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of benzidine diacetyloxime. *Transit Metal Chem.*, 27(2), 166-170, 2002.
- [29] Balabanovich A.I., Thermal decomposition study of intumescent additives: Pentaerythritol phosphate and its blend with melamine phosphate. *Thermochim. Acta.*, 435(2) 188-196, 2005.
- [30] Zhang A., Wei Y., Hoshi H., Kumagai M., Synthesis of a Novel Silica-Based Macroporous Polymer Containing TODGA Chelating Agent and Its Application in the Chromatographic Separation of Mo(VI) and Zr(IV) from Diethylenetriaminepentaacetic Acid. *Sep. Sci. Technol.*, 40(4), 811-827, 2005.
- [31] Mardan A., Ajaz R., Mehmood A., Raza S.M., Ghaffar A., Preparation of silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite ion exchanger and its uptake behavior for cesium. *Sep. Purif. Technol*, 16(2), 147-158, 1999.
- [32] Balarama Krishna M.V., Rao S.V., Arunachalam J., Murali M.S., Kumar S., Manchanda V.K., Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent. *Sep. Purif. Technol.*, 38(2), 149-161, 2004.
- [33] Orechovská J., Rajec P., Sorption of cesium on composite sorbents based on nickel ferrocyanide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 242(2), 387-390, 1999.
- [34] Mishra S., Tiwari D., Inorganic ion exchangers in radioactive waste management. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 253(3), 421-426, 2002.

- [35] Kademani B., Surwase G., Sagar A., Mohan L., Bhanumurthy K., Research trends in radioactive waste management: A global perspective. *Int. J. Low Radiat.*, 9(1), 59-94, 2013.
- [36] Ishihara R., Fujiwara K., Harayama T., Okamura Y., Uchiyama S., Sugiyama M., Someya T.-a., Amakai W., Umino S., Ono T., Nide A., Hirayama Y., Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain-Grafted Fibers. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48(10), 1281-1284, 2011.
- [37] El-kamash A., Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.*, 151(2-3), 432-445, 2008.
- [38] Dyer A., Shaheen T., Zamin M., Ion exchange of strontium and caesium into amorphous zirconium phosphates. *J. Mater. Chem.*, 7(9), 1895-1899, 1997.
- [39] Deng S., Bai R., Removal of trivalent and hexavalent chromium with animated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Res.*, 38(9), 2423-31, 2004.
- [40] Danilin L. D., Drozhzhin V. S., Inorganic sorbents based on modified microspheres for treatment of liquid radioactive waste. *Radiochem.*, 49(3), 319-322, 2007.
- [41] Liang T.-J., Hsu C.-N., Liou D.-C., Modified Freundlich sorption of cesium and strontium on Wyoming bentonite. *Appl. Radiat. Isot.*, 44(9), 1205-1208, 1993.
- [42] Aoyama M., Hirose K., Miyao T., Igarashi Y., Low level ¹³⁷Cs measurements in deep seawater samples. *Appl. Radiat. Isot.* 53(1-2), 159-162, 2000.
- [43] Vrtoch L., Pipiška M., Horník M., Augustin J., Lesný J., Sorption of cesium from water solutions on potassium nickel hexacyanoferrate-modified *Agaricus bisporus* mushroom biomass. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287(3), 853-862, 2011.
- [44] İnan S., Tel H., Altas Y., Sorption studies of strontium on hydrous zirconium dioxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 267(3), 615-621, 2006.
- [45] Wang X., Chung Y.S., Lyoo W.S., Min B.G., Preparation and properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend foams for copper adsorption. *Polym. Int.* 55(11), 1230-1235, 2006.
- [46] Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M., Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 148(1-2), 387-394, 2007.

- [47] Gürboğa G., Tel H., Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption. *J. Hazard. Mater.* 120(1), 135-142, 2005.
- [48] Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 286(1), 43-52, 2005.
- [49] Xu Y., Kim S.-Y., Ito T., Nakazawa K., Funaki Y., Tada T., Hitomi K., Ishii K., Adsorption and separation behavior of yttrium and strontium in nitric acid solution by extraction chromatography using a macroporous silica-based adsorbent. *J. Chromatogr. A.*, 1263, 28-33, 2012.
- [50] Melo D.Q., Neto V.O.S., Oliveira J.T., Barros A.L., Gomes E.C.C., Raulino G.S.C., Longuinotti E., Nascimento R.F., Adsorption Equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *J. Chem. Eng. Data*, 58(3), 798-806, 2013.
- [51] Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Adsorption characteristics of strontium on synthesized antimony silicate. *Chem. Eng. J.*, 277, 378-387, 2015.
- [52] Beuvelot J., Maurus Y., Mabillean G., Libouban H., D. Chappard, Adsorption and release of strontium from hydroxyapatite crystals developed in Simulated Body Fluid (SBF) on poly (2-hydroxyethyl) methacrylate substrates. *Dig. J., Nanometer. Bios.*, 8(7), 207-217, 2013.
- [53] Mimura H., Saito M., Akiba K., Onodera Y., Selective Uptake of Cesium by Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Calcium Alginate Composites. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38(10), 872-878, 2001.
- [54] Loewenschuss H., Metal-ferrocyanide complexes for the decontamination of cesium from aqueous radioactive waste. *Radiact. Waste Manag.*, 13(24), 327-341, 1982.
- [55] Ishfaq M., Karim H., Khan M. A., Preparation and characterization of potassium copper nickel hexacyanoferrate(II) as an ion exchanger for cesium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 159(2), 335-342, 1992.
- [56] Anthony, R. G., Dosch, R. G., Gu, D., Philip, C. V., Use of Silicotitanates for Removing Cesium and Strontium from Defense Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2702-2705, 1994.
- [57] Höllriegl V., München H.Z., Strontium in the Environment and Possible Human Health Effects, in: J.O. Nriagu (Ed.). *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, Burlington, 268-275, 2011.
- [58] Nur T., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S., Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol formaldehyde polycondensate resin. *Desalination*, 420, 283-291, 2017.

- [59] Kozłowski C.A., Walkowiak W., Pellowski W., Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes. *Desalination* 242(1), 29-37, 2009.
- [60] Kozłowski C.A., Kozłowska J., Pellowski W., Walkowiak W., Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids. *Desalination* 198(1), 141-148, 2006.
- [61] Park Y., Lee Y.-C., Shin W.S., Choi S.-J., Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN). *Chem. Eng. J.* 162(2), 685-695, 2010.
- [62] Cakir P., Inan S., Altas Y., Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) composite using experimental design. *J. Hazard. Mater.* 271, 108-119, 2014.
- [63] Duru İ., Ege D., Kamali A.R., Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater. *J. Mater. Sci.* 51(13), 6097-6116, 2016.
- [64] Özeroğlu C., Keçeli G., Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 268(2), 211-219, 2007.
- [65] Aydın A., İmamoğlu M., Gülfe M., Separation and recovery of gold(III) from base metal ions using melamine–formaldehyde–thiourea chelating resin. *Appl. Polym. Sci.*, 107(2), 1201-1206, 2008.
- [66] Ge Y.Y., Cui X.M., Kong Y., Li Z.L., He Y., Zhou Q.Q., Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation. *J. Hazard. Mater.* 283, 244-251, 2015.
- [67] Taşkın Ö.S., Aksu A., Balkıs N., Metal (Al, Fe, Mn and Cu) distributions and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul. Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, 62(11), 2568-2570, 2011.
- [68] Vipin A.K., Ling S., Fugetsu B., Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal. *Carbohydr. Polym.*, 111, 477-484, 2014.
- [69] Yousefi T., Torab-Mostaedi M., Moosavian M.A., Mobtaker H.G., Potential application of a nanocomposite:HCNFe@polymer for effective removal of Cs (I) from nuclear waste. *Prog. Nucl. Energ.*, 85, 631-639, 2015.

- [70] Michel C., Barré Y., Windt L., Dieuleveult C., Brackx E., Grandjean A., Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(1), 810-817, 2017.
- [71] Rao D., Mehendarge S. T., Chandramouli S., Hegde A. G., Mishra U. C., Application of Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples. *J. Environ. Radioact.*, 48(1), 49-57, 2000.
- [72] Aksu A., Taşkın Ö.S., Organochlorine residue and toxic metal (Pb, Cd and Cr) levels in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul. Turkey, *Marine Pollution Bulletin* 64(5), 1060-1062, 2012.
- [73] Akyil S., Eral M., Preparation of composite adsorbents and their characteristics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 266(1), 89-93, 2005
- [74] Srivastava V., Maydannik P., Sillanpää M., Synthesis and characterization of PPy@NiO nano-particles and their use as adsorbent for the removal of Sr(II) from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.*, 223, 395-406, 2016.
- [75] Bhattacharya A., Radiation and industrial polymers. *Prog. Polym. Sci.* 25(3): 371-401, 2000.
- [76] He X., Ge X.W., Wang M., Zhang Z., Polystyrene/melamine-formaldehyde hollow microsphere composite by self-assembling of latex particles at emulsion droplet interface. *Polymer* 46(18), 7598-7604, 2005.
- [77] Shunmughanathan M., Puthiaraj P., Pitchumani K., Melamine-Based Microporous Network Polymer Supported Palladium Nanoparticles: A Stable and Efficient Catalyst for the Sonogashira Coupling Reaction in Water. *Chemcatchem* 7(4), 666-673, 2015.
- [78] Tranter T.J., Herbst R.S., Todd T., Olson A.L., Eldredge B., Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions. *Adv. Environ. Res.*, 6(2), 107-121, 2002.
- [79] Bonin H. W., Walker M. W., Bui V., Application of Polymers for the Long-Term Storage and Disposal of Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste. *Nucl. Technol.*, 145(1), 82-101, 2004.
- [80] El-Kamash A.M., Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.* 151(2), 432-445, 2008.
- [81] Marczewski M., Kamińska E., Marczewska H., Godek M., Rokicki G., Sokołowski J., Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers, *Appl. Catal. B.*, 129, 236-246, 2013.

- [82] Schwab M.G., Fassbender B., Spiess H.W., Thomas A., Feng X.L., Mullen K., Catalyst-free Preparation of Melamine-Based Microporous Polymer Networks through Schiff Base Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(21), 7216-7217, 2009.
- [83] Taskin O.S., Kiskan B., Weber J., Yagci Y., One-Pot, One-Step Strategy for the Preparation of Clickable Melamine Based Microporous Organic Polymer Network. *Macromol. Mater. Eng.*, 300(11), 1116-1122, 2015.
- [84] Vanelderen P., Vancauwenbergh J., Sels B.F., Schoonheydt R.A., Coordination chemistry and reactivity of copper in zeolites. *Coord. Chem. Rev.* 257(2), 483-494, 2013.
- [85] Davenas J., Stevenson I., Celette N., Cambon S., Gardette J.L., Rivaton A., Vignoud L., Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, 191(1), 653-661, 2002.
- [86] L'Annunziata M.F., Kessler M.J., Chapter 7 - Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice, in: M.F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of Radioactivity Analysis*, Third Edition, Academic Press, Amsterdam, 423-573, 2012.
- [87] Özeroğlu C., Bilgiç Ö.D., Use of the crosslinked copolymer functionalized with acrylic acid for the removal of strontium ions from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 305(2), 551-565, 2015.
- [88] Ivanets A.I., Prozorovich V.G., Kouznetsova T.F., Radkevich A.V., Zarubo A.M., Mesoporous manganese oxides prepared by sol-gel method: Synthesis, characterization and sorption properties towards strontium ions. *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.*, 6, 261-269, 2016.
- [89] Moon J.-K., Kim K.-W., Jung C.-H., Shul Y.-G., Lee E.-H., Preparation of Organic-Inorganic Composite Adsorbent Beads for Removal of Radionuclides and Heavy Metal Ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246(2), 299-307, 2000.
- [90] Rahman R.O.A., Ibrahim H.A., Hanafy M., Monem N.M.A., Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility. *Chem. Eng. J.*, 157(1), 100-112, 2010.
- [91] Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R., Chemistry, Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: a review of crown ether-containing systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(10), 3442-3464, 2000.
- [92] Sakr K., Sayed M. S., Hafez M. B., Immobilization of radioactive waste in mixture of cement, clay and polymer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 256(2), 179-184, 2003.

- [93] Unsal Y.E., Soylak M., Tuzen M., Hazer B., Determination of Lead, Copper, and Iron in Cosmetics, Water, Soil, and Food Using Polyhydroxybutyrate-B-polydimethyl Siloxane Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Lett.*, 48(7), 1163-1179, 2015.
- [94] Wang S.B., Li L., Zhu Z.H., Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 139(2), 254-259, 2007.
- [95] Nazarenko A. Y., Lamb J. D., Selective Transport of Lead(II) and Strontium(II) Through a Crown Ether-Based Polymer Inclusion Membrane Containing Dialkylphthalenesulfonic Acid. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 29(3-4), 247-258, 1997.
- [96] Kaplan U., Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğinin incelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [97] Konyalı D., Sıvı nükleer atık yönetiminde kullanılmak üzere poliakrilonitril fiber bazlı sorbent sentezlenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [98] Skoog D.A., Holler F.J., Nieaman T.A., Enstrümantal Analiz İlkeleri. 5.Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 198-226, 1998.
- [99] Akkoyun S., Uzayda gama ışını ölçümleri – bir geant simülasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [100] Rittesdorf I., Gamma ray spectroscopy. Yarmouk University, Nuclear Engineering and Radiological Sciences, 5-20, 2007.
- [101] Top G., Sıvı sintilasyon cihazı ile içme sularında trityum seviyelerinin belirlenmesi. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [102] İpek N., Rize bölgesindeki bazı nehir ve deniz suyu örneklerindeki trityum seviyesinin belirlenmesi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Erhan KARABAYIR, 25.04.1985 tarihinde Sivas'ta doğdu. İlkokulu Türkiye Tüccar ve Sanayiciler Derneği İlkokulu'nda, ortaokul ve lise eğitimini Şişli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2008 yılında bitirdi ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'in danışmanlığı ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. Daha sonra Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine başladı. 2011 yılından itibaren Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda araştırmacı Kimyager olarak görev yapmaktadır.