

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLEN ZİRKONYUM OKSİDİN ADSORPSİYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serdar AKÇAMAN

Anabilim Dalı : Kimya Bölümü

Programı : Fizikokimya

MANİSA 2012

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLEN ZİRKONYUM OKSİDİN ADSORPSİYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serdar AKÇAMAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Kasım 2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Aralık 2012

Tez Danışmanı : Yard. Doc. Ümran Hiçsönmez

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. MeralERAL (EÜ)

Doç.Dr. Uğur AVCIBAŞI (CBÜ)

MANİSA 2012

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Adsorpsiyon.....	6
2.1.1 Adsorpsiyon türleri	7
2.1.2 Adsorpsiyon izotermi.....	8
2.1.2.1 Freundlich izotermi	10
2.1.2.2 Langmuir izotermi	10
2.1.2.3 BET izotermi	11
2.1.3 Adsorpsiyonun uygulamaları	12
2.2. Uranyum ve Özellikleri	12
2.2.1 Uranyumun doğada bulunuşu	13
2.2.2 Uranyumun kimyasal özellikleri	14
2.2.3 Uranyumun çözelti kimyası	15
2.3. Zirkonyum	16
2.3.1 Zirkonyumun oluşumu.....	16
2.3.2 Zirkonyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	16
2.3.3 Zirkonyum hidroksit:.....	17
2.3.4 Zirkonyumun kullanımı.....	17
2.4. Magnezyum	18
2.4.1 Magnezyum hidroksit.....	19
2.5. Yüzey Aktif Maddeler	19
2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	21
2.6.1 Çalışma prensibi	22
2.6.2 Demet numune etkileşimi ve sonuçları.....	22
2.7. X-Işını Kırınımı (XRD)	23

2.7.1	Otomatik difraktometreler	24
2.7.2	Fotografik kayıt.....	25
2.8.	Ultraviyole (UV)/Görünür Bölge Spektrofotometre	26
2.8.1	Geçirgenlik ve absorpsiyon ölçümü	26
2.9.	BET Yüzey Analizi.....	26
2.10.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	27
2.11.	Zeta Potansiyeli	27
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1.	Materyal	29
3.1.1	Kullanılan kimyasallar ve cihazlar.....	29
3.1.2	Adsorban sentezi	30
3.1.3	Adsorbanların karakterizasyonu	38
3.2.	Deneyel Metot	38
3.2.1	Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini	38
3.2.2	Uranyum alım denemeleri.....	39
3.2.3	Geri alım denemeleri.....	40
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR	41
4.1.	Zr/Mg Örneklerin Yapısal Analizi	41
4.1.1	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) /EDS sonuçları.....	41
4.1.2	Zr/Mg örneklerin XRD (X-ışını Difraksiyonu) diyagramı.....	46
4.1.3	TGA (Termogravimetrik Analiz)	49
4.1.4	Zr/Mg örneklerin yüzey analizleri	49
4.1.5	Zeta potansiyeli ölçümleri	50
4.2.	Optimum Uranyum Alım Koşullarının Belirlenmesi	51
4.2.1	pH'nin etkisi.....	51
4.2.2	Uranyum konsantrasyonunun etkisi	51
4.2.3	Çalkalama süresinin etkisi	53
4.2.4	Sıcaklık etkisi	54
4.2.5	Optimum uranyum alım koşulları.....	55
4.3.	Geri Alım Koşullarının İncelenmesi.....	55
4.4.	Adsorpsiyon İzotermilerinin Oluşturulması.....	57
4.4.1	Langmuir izotermi	57
4.4.2	Freundlich izotermi.....	58

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Başlıca adsorpsiyon izotermelerinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.2 Yüzey aktif madde adsorpsiyonunun a) polar olmayan yüzeyler ile yüzey aktif maddenin hidrofobik grupları arasındaki etkileşimi, b) polar yüzeyler ile yüzey aktif maddenin polar grupları arasındaki etkileşimi	21
Şekil 2.3 SEM şeması	22
Şekil 2.4 Elektron demeti ve numune etkileşimi	23
Şekil 2.5 X-ışını monokromatörü ve dedektörü	24
Şekil 2.6 (a) Bir Debye-Scherrer toz kamerasının ve (b) banyo edilmiş şeridinin şeması D ₁ , D ₂ ve T kameralarındaki filmin pozisyonlarını göstermektedir. (b) ışınlar tutulduktan sonra banyo edilen filmi göstermektedir. Her çizgi serisi (D ₁ , D ₂ vb.) bir kristal düzlemleri grubunun sağladığı kırınımı temsil etmektedir	25
Şekil 2.7 Zeta potansiyelin şematik olarak gösterimi.	28
Şekil 3.1 Zr ve Mg çöktürmelerinde ilave edilen amonyak hacimlerine karşı pH değişimleri.	30
Şekil 3.2 Adsorban sentezi akım şeması.	31
Şekil 3.3 Deney düzeneği.	32
Şekil 3.4 HDTMA iletkenliğinin konsantrasyon ile değişimi.	32
Şekil 3.5 HDTMA yüzey geriliminin konsantrasyon ile değişimi.	33
Şekil 3.6 Spektrofotometrik Arsenazo-III yönteminde kullanılan uranyum kalibrasyon grafiği	39
Şekil 4.1 Zr/Mg/HDTMA-1 adsorbanın SEM görüntüsü; (a)2500x, (b)10000x, (c) 25000x	41
Şekil 4.2 Zr/Mg/HDTMA-1 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı	42
Şekil 4.3 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x	42
Şekil 4.4 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı	43
Şekil 4.5 Zr/Mg/HDTMA-3 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x	43
Şekil 4.6 Zr/Mg/HDTMA-3 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı	44
Şekil 4.7 Zr/Mg/HDTMA-4 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x	44
Şekil 4.8 Zr/Mg/HDTMA-4 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı	45
Şekil 4.9 Mg-5 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x	45
Şekil 4.10 Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x	46
Şekil 4.11 Mg-5 adsorbanın [(Mg(OH) ₂] XRD diyagramı	47
Şekil 4.12 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın XRD diyagramı.	47
Şekil 4.13 XRD diyagramı (a) HDTMA organik maddesinin, (b) Zr/Mg/HDTMA-10 adsorbanın diyagramı.	48
Şekil 4.14 Örneklerin TGA görüntüleri: (a), Zr/Mg/HDTMA-3 adsorban; (b), Mg-5 adsorban.	49

Şekil 4.15 Bazı adsorbanların zeta potansiyel değerleri.	51
Şekil 4.16 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi.	52
Şekil 4.17 Adsorpsiyon denge eğrisi.	53
Şekil 4.18 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.	54
Şekil 4.19 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban tarafından adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.	55
Şekil 4.20 Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbandan uranyumun geri alım yüzdeleri.	56
Şekil 4.21 Uranyumun Zr/Mg/ HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermi ...	57
Şekil 4.22 Uranyumun Zr/Mg/ HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi..	58
Şekil 4.23 Uranyumun ZrMg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı lnKd grafiği.	59

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	8
Çizelge 2.2 Doğal uranyum izotopları ve özellikleri.....	13
Çizelge 2.3 Uranyumun doğada bulunma miktarı.....	14
Çizelge 2.4 Magnezyumun özellikleri.....	19
Çizelge 3.1 Adsorban hazırlama işlemleri.....	37
Çizelge 4.1 Hazırlanan adsorbanların BET yüzey alanları.....	50
Çizelge 4.2 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	52
Çizelge 4.3 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban üzerine adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.....	53
Çizelge 4.4 Değişik geri alım reaktifleri ile Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanından uranyumun geri alım yüzdeleri.....	56
Çizelge 4.5 Uranyumun Zr/Mg kompozit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.....	59

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile beni destekleyen, yönlendiren, cesaretlendiren ve her yönüyle bana örnek olan çok değerli tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ' e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamın deneysel kısmı süresince yapıcı eleştiri ve her türlü yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Yük. Kim. Müh. Murat Çanlı ve Öğr. Gör. Dr. Ümit Hüseyin Kaynar'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmamın yapılması için maddi desteği sağlayan Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi Komisyonuna (FBE 2010-108) teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen biricik aileme de sonsuz teşekkürler.

Saygılarımla
Serdar AKÇAMAN

ÖZET

MODİFİYE EDİLEN ZİRKONYUM OKSİDİN ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Adsorpsiyon, sıvı atıklardan kimyasal kirleticilerin alımı için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir.

Bu çalışmada, adsorban olarak zirkonyum–magnezyum esaslı kompozit hazırlanması amaçlanmıştır. NH_4OH , Zr, Mg çözeltilerinin ve bir yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetilamonyum bromür tuzu (HDTMA) çözeltisinin her biri farklı işlem sırasına göre ilave edilmesiyle Zr/Mg/HDTMA adsorbanları hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanların, SEM, EDS, TGA, XRD, BET ve zeta potansiyeli analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen adsorbanlardan en etkin olanı ön denemelerle ve karakterizasyonda elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle seçilmiştir. Daha sonra, bu adsorbanın kesikli sistemde sulu çözeltiden uranyumun adsorpsiyonla uzaklaştırılabilmesinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada adsorpsiyona etki eden; çözelti pH'si, başlangıç uranyum konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş; dağılım katsayıları (Kd) ve adsorpsiyon verimleri (%) hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun karakterizasyonunu yapabilmek için Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu incelenmiş, sıcaklık verilerinden standart entalpi değişimi (ΔH°), standart serbest entropi ΔS° ve standart serbest enerji ΔG° gibi termodinamik veriler hesaplanmıştır.

Sonuçlar adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu, endotermik, kendiliğinden ve istemli olduğunu göstermektedir. Geri kazanım işlemlerinde farklı konsantrasyonlarda CH_3COONa , NaHCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl ve H_2SO_4 kullanılmıştır. Uranyumun geri alınmasında Zr/Mg/HDTMA-6 için en iyi desorpsiyon sonuçları 0,01 M H_2SO_4 ile % 85 ve 0,05M NaHCO_3 ile % 80 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit Adsorban, Adsorpsiyon, Zirkonyum Oksit, Magnezyum, HDTMA, Uranyum

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION BEHAVIOUR OF THE MODIFIED ZIRKONIUM OXIDE

Adsorption method is one of the most effective methods used for the removal of chemical contaminants in liquid wastes.

In this study, the adsorption of uranium from aqueous solutions was studied by using Zirconium-Magnesium based composite adsorbents. By adding NH_4OH , Zr, Mg solutions and as a cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide salt (HDTMA) to each other in different order, Zr/Mg/HDTMA adsorbents have been synthesized using hydrothermal method. The characterizations of the synthesized adsorbents have been carried out through SEM, EDS, TGA, XRD, BET and Zeta potential analyses. Most effective synthesized adsorbent was selected according to evaluation of data which were obtained from preliminary experiments. Then, adsorption of uranium from aqueous solution on composite in a batch system has been studied by an adsorption technique. The parameters such as solution pH, initial uranium concentration, contact time and temperature that affect adsorption were investigated. Addition, distribution coefficient (K_d) and adsorption efficiencies (%) were calculated. In order to identify the adsorption process, adsorption data were applied by Langmuir and Freundlich isotherm models and thermodynamic parameters such as ΔH° , ΔS° and ΔG° were calculated by using temperature data.

The results showed that the adsorption of uranium was described as isotherms of Langmuir monolayer and Freundlich types, endothermic, spontaneous and favorable. Different concentrations of CH_3COONa , NaHCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl and H_2SO_4 were used to desorption processes. The best desorption results for Zr/Mg/HDTMA-6 were obtained as of 85 % and 80 % with and 0.05 M H_2SO_4 solution and 0,05M NaHCO_3 solution, respectively.

Key Words: Composite Adsorbent, Adsorption, Zirconium Oxide, Magnesium, HDTMA, Uranium

1. GİRİŞ

Nükleer enerji, tükenen fosil yakıtları ve yeterince kullanılmayan yenilenebilir enerji kaynakları göz önüne alındığında daha kullanılabilir ve kabul edilebilir görünmektedir. Gelişmiş ülkelerde nükleer kaynaklar, enerji üretiminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Nükleer santrallerde enerji kaynağı olarak uranyum kullanılmaktadır. Uranyumun kullanılması aşamasında oluşan atıkların depolanması ve uzaklaştırılması çevre kirliliği açısından sıkıntılara yol açmaktadır. Bunun nedeni oluşan atıkların eser miktarları bile insanlar için toksik özelliğe sahip olmasıdır. Bu nedenle, bu sıkıntının giderilmesi için doğal çevreyi kirleten deniz suyu, endüstriyel atık suları, endüstriyel fosforik asit gibi kaynaklardan uranyumun geri kazanılması konusundaki araştırmalar önemli bir hale gelmiştir (Mellah et al, 2006; Han et al, 2007).

Radyoaktif atıklar ve endüstriyel sıvı atıklarından uranyumun iyonunun uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyon ve adsorpsiyon yöntemleri en yaygın kullanılanlardır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur (Wang et al, 2003; Mellah et al, 2006). Adsorpsiyon işlemi, büyük hacimli çözeltilerden eser miktardaki elementlerin ayrılabilmesinde etkili olması nedeniyle diğerlerinden daha fazla tercih edilmektedir.

Uygun bir adsorban; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Adsorbanlar inorganik, organik, doğal ve bu adsorbanların çeşitli yöntemlerle karıştırılması ile elde edilen kompozit adsorbanlar olarak sınıflandırılabilir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanlardan bazıları; kompozit adsorban, cam, fibroin, silika jel, iyon değiştiriciler, poliüretan köpükler, doğal mineraller, linyitler, turbo, demir cevheri, kemik unu, yosun, saman yün, keratin türevleri, mikroorganizmalar, mikroalgler ve bitki artıklarıdır (Kaygun, 2004; Aslani, 1993).

Geçtiğimiz yirmi yıldaki çalışmalar, çeşitli inorganik iyon değiştiricilerin, özellikle çok değerlikli metallerin oksitlerinin ve onların fosfatlarının uygulama alanları üzerine odaklanılmıştır. Bu katıların çeşitli fizyon ürünlerine uygunlukları ve seçiciliklerinden dolayı ümit verici olduğu bulunmuştur. Ayrıca onların bu katıların yüksek radyasyon ve sıcaklık kararlılığı, radyoaktif atık yönetim sorunlarının çeşitli durumlarında bu katıların uygulanabilirliğini arttırmıştır (Mishra et al, 2006).

Inorganik iyon değiştiriciler, çeşitli kirlı su türlerinin temizlenmesi veya radyoaktif sıvı atıkların değerlendirilmesi gibi bazı özel sorunların çözülmesinde umut vermektedir. Bu maddeler, belirli iyonlara karşı yüksek seçicilikleri, yüksek termal ve radyoaktif kararlılıkları,

kuvetli asit ortamlarına bile dayanabilen iyi kimyasal dayanımları nedeniyle tercih edilmektedir. İnorganik iyon değiştiricilerin büyük dezavantajı ise onların granüler ve mekanik özelliklerinin sürdürülebilir olmamasıdır. İnorganik iyon değiştiriciler içinde kompozit iyon değiştiriciler ise bağlayıcı maddeler ile modifiye edildiklerinde daha yüksek granüler dayanıklılık ve daha büyük partikül boyutuna sahip olmaktadır (Şimşek ve Ulusoy, 2004).

Bazı metal iyonlarının sulu oksit ya da hidroksitleri iyi yapılandırılmış adsorpsiyon malzemesi olmaktadır. Zirkonyum, silisyum, magnezyum hidrat oksitleri ve bunların karışımları yüksek selektiviteleri, iyi termal ve radyasyon kararlılıkları, yüksek sorpsiyon kapasiteleri ve kimyasal dayanıklılıkları gibi nedenlerden dolayı çok tercih edilmektedir. Metal oksitin asit-baz özelliklerinin modifikasyonları genellikle diğer metal iyonlarının veya ametallerin oksitleriyle karıştırılmasıyla yapılmaktadır. Bu tür karışımlar genellikle sinerjistik etkilerinden dolayı tercih edilir (Aramend'ia et al, 2004).

Tel ve arkadaşları, ZrO_2-TiO_2 karışık oksit küreciklerini sentezlemişler ve hazırladıkları adsorban ile pH 8-10 aralığındaki sulu çözeltiden Sr^{+2} iyonunun etkili bir şekilde ayrılabilceğini belirtmektedirler (Tel ve diğerler, 2010).

Chitrakar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, deniz suyundan ve doğal sudan fosfat iyonunun amorf zirkonyum hidroksit adsorban üzerine adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre aşırı düşük derişimli fosfat içeren sulardan fosfatın seçici bir şekilde adsorplandığı görülmüştür. Ayrıca bu çalışma ile endüstriyel fosfat ihtiyacının artmasıyla adsorbanın kullanılabileceği vurgulanmıştır (Chitrakar et al, 2006).

Hazırlanan hidratize zirkonyum ile yapılmış bir çalışmada ise sulu çözeltiden Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada, Cr^{+6} adsorpsiyon prosesi endotermik bir şekilde, kendiliğinden olan ve pH azalması ile artma eğiliminde olduğu belirtilmiştir. Cr^{+6} kirliliğinin kontrolünde yüksek adsorpsiyon veriminden dolayı hazırlanan adsorbanın büyük bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür (Rodrigues et al, 2010).

Moon ve arkadaşları, kompozit iyon değiştirici kürecikleri Ag^+ ve Sr^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için hazırlamışlardır. Aside dayanıklı nikel ferrosiyanat ve potasyum titanat tuzları sentezleyerek poliakrilonitril (PAN) ile PAN-potasyum titanat ve PAN-nikelferrosiyanat kompozitlerini oluşturmuşlardır. Hazırladıkları küreciklerin radyoaktif ve endüstriyel sıvı atıkların işlenmesinde düşük pH'lerde dayanıklılık gösterdiklerinden kuvvetli asitli ortamlardan kullanılabileceklerini önermektedirler (Moon et al, 2000).

Chia-Lien ve arkadaşları, deniz suyu örneğinden bazı radyonüklitlerin magnezyum oksit üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve deniz suyundan radyonüklitlerin magnezyum oksit

kullanılarak adsorpsiyonunun yüksek bir konsantrasyon ile tekrarlanabilirliğini göstermişlerdir. (Chia-Lien et al, 1987).

Pandit ve Chudasama, zirkonyum molibdat (ZM)'ı kromotropik asitle (disodyum tuzu) muamele ederek inorganik-organik iyon değiştirici zirkonyum molibdat (ZMCA) hazırlamışlardır. Bazı geçiş metalleri (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}), nadir elementler (Th^{4+} , Ce^{4+} , La^{3+} , UO_2^{2+}) ve ağır metalleri (Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) için iyon değiştirme davranışlarını araştırmışlardır (Pandit and Chudasama, 1998).

Bir başka çalışmada, zirkonyum molibdoarsenat (ZrMAs) kompozit hazırlanmış ve sulu özeltiden Cs adsorpsiyonunu araştırılmıştır. ZrMAs üzerinde Cs adsorpsiyonu yüksek konsantrasyon ve yüksek sıcaklıklarda mümkün olduğundan radyoaktif atıklarda kullanım için uygun olduğu belirtilmiştir (Satyanarayana et al, 1999).

Seko ve arkadaşları, graft polimerizasyonu ile sentezledikleri fosforik şelat ile yüklenmiş zirkonyum adsorbent (Zr-FPA) ile sulu çözeltiden arsenik uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Zr-FPA ile yapılan arsenik uzaklaştırma çalışmalarında, Zr-FPA adsorpsiyon hızı reçineden 130 kat daha hızlı ve adsorpsiyon kapasitesi altı kat daha fazla olduğu bulunmuştur (Seko et al, 2004).

Klorometilen polistiren (CP) ile yüklenmiş zirkonyum fosfatın (ZrP-CP), Pb^{+2} adsorpsiyonu incelendiği bir araştırmada, hazırlanan ZrP-CP adsorban, diğer rakip katyonların yüksek konsantrasyonları varlığında, sudan kurşunun uzaklaştırılması işleminde polistiren güçlü asit katyon değiştiriciden (D-001) ok daha seçici olduğu kanıtlanmıştır (Pan et al, 2006).

Zirkonyum fosfat ile modifiye edilmiş silika üzerine Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının adsorpsiyon çalışmasında, hazırlanan adsorbanın büyük bir kararlılığı, tekrar kullanılabilirliği, dengeye ulaşma hızı yüksek mekanik dayanım ve yüzey alanı gibi nedenler dolaylı bu iyonların adsorpsiyonunda büyük bir avantaja sahip olduğu görölmüştür (Nagata et al, 1998).

Alagumuthu (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, karbonize edilmiş yer fıştığı kabuğu zirkonyum iyonu emdirilerek florür iyonu uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Denemeler sonucunda, adsorbanın florürce zengin suların arıtımı için arıtım tesislerinde kullanılabileceği söylenmiştir (Alagumuthu, 2010).

Gürboğa ve arkadaşları sentezledikleri karışık TiO_2-SiO_2 kürecikleri sulu ortamdan ve radyoaktif özeltiden Sr^{+2} uzaklaştırılmasında diğer birçok adsorbanlara karşı daha etkili olduğunu söylemişlerdir (Gürboğa ve Tel, 2005).

Magnezyum silikat ve titanyum fosfat adsorbent üzerine uranyum araştırması yapılan bir çalışmada, adsorpsiyonun pH'den çok fazla etkilendiği görülmüş ve maksimum adsorpsiyon pH'si 2 olduğu belirtilmiştir (Fouad and Bishay, 2010).

Organik bir katyon değiştirici olan Heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA), çeşitli makalelerde adsorbanın modifikasyonunda kullanılmıştır; Krishna ve arkadaşları (2001) simektit (smectite) ve kaolinit (kaolinite) killeri üzerine HDTMA ile modifikasyon yapmışlar, kromat ve bikromat iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyonla önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ise HDTMA ile modifiye edilmiş bentonit üzerine ağır metallere Cr^{+6} adsorpsiyonu çalışılmış ve adsorpsiyon çözeltisinin pH 5'ten düşük pH'lere gidildikçe, sıcaklığının ise 15 °C'den 35 °C'ye çıkartılması ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Leyva-Ramos et al, 2008). Kuaternar amonyum bileşiklerinden heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile organobentonit kullanılarak kurşun ve klorobenzen adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmaya göre HDTMA/Bentonit oranının artması ile klorobenzen adsorpsiyonu artmış fakat kurşun adsorpsiyonu azalmıştır (Lee et al, 2002).

Camtakan tarafından (2009) yapılan bir çalışmada sol-jel yöntemine göre sentezlenen nanokristal olan MgO üzerine uranyum adsorpsiyonu araştırılmıştır. Araştırma sonucuna göre adsorbanın uranyum adsorpsiyonu çok yüksek bulunmuştur (Camtakan, 2009).

Sentezlenen magnezyum silikat üzerine uranyum araştırması yapılan bir çalışmada, uranyum adsorpsiyonunun başlangıç uranyum konsantrasyonuna, çözelti pH'sine ve temas süresinin çok fazla etkilediği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada pH 4'te sulu çözeltiden uranyumun % 98 bir verimle gerçekleştirildiği görülmüştür. Deneysel sonuçlara göre magnezyum silikat adsorbanın kirlenmiş sulardan radyoaktif ve toksik U^{+6} uzaklaştırmasında mükemmel bir aday olabileceği vurgulanmıştır (Fan et al, 2011).

Deniz suyundan bazı radyonüklitlerin magnezyum oksit üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu çalışmada sonucunda deniz suyundan radyonüklitlerin magnezyum oksit kullanılarak adsorpsiyonunun yüksek bir konsantrasyon faktörü ile tekrarlanabileceği belirtilmiştir (Chia-Lien et al, 1987).

İnan tarafından (2004) yapılan bir çalışmada farklı çöktürme koşullarında sentezlenen zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada Ca ve Ba içeren sularadan stronsiyumun adsorpsiyonu seçici olarak gerçekleştirilemediği ancak adsorbanın saf sulara stronsiyum alımında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi nedeniyle kullanılabileceği belirtilmiştir (İnan, 2004).

Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlendirilmiş poliakrilonitrilin kullanıldığı bir çalışmada, hazırlanan adsorban ile yapılan uzaklaştırma işleminin sıvı nükleer atık yönetiminde bir ön işlem basamağı olarak değerlendirilebileceği ve önemli oranda hacim küçültmesi sağlanmasıyla stronsiyum atık depolaması veya immobilizasyonu işlemlerini daha ekonomik hale getirebileceği belirtilmiştir (Kaplan, 2008).

Literatürde mevcut bilgiler değerlendirilerek, bu yüksek lisans tez çalışmasında; Zr/Mg/HDTMA inorganik kompozit adsorbanı hazırlama yönteminin belirlenmesi ve hazırlanan bu kompozit adsorbanın, sulu seyreltik ortamlardan uranyum iyonlarının giderilmesi ve adsorpsiyon mekanizması üzerinde rol oynayan deneysel parametrelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Adsorpsiyon (Berker ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1997)

Bir katının ya da bir sıvının ara yüzeyindeki konsantrasyon artışına adsorpsiyon denir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış cisme *adsorplanmış madde*, adsorplayan maddeye de *adsorban* ya da *adsorplayıcı* madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Örneğin suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyon olaylarıdır. Adsorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde birikme olur.

Adsorplanan gazın basıncı adsorplanan maddenin denge buhar basıncına yakın bir değerde ise bu durumda çok fazla adsorpsiyon meydana gelir. Bu durumda meydana gelen adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu bakımdan adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorban üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna tek moleküllü veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon ya da çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir.

Katılar tarafından gazların adsorpsiyonu bazı özellikler gösterir:

1. Adsorpsiyon seçimsel (selektivite) bir olaydır; aynı bir adsorban tarafından bazı gazlar az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmaz.
2. Adsorpsiyon olayı çok hızlı bir olaydır; adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalır.
3. Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanına değil ama bunun kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı güçleri çok fazladır.
4. Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonuna ya da kısmi basıncı ile orantılıdır, yalnız adsorban doyduğunda gazın basıncının arttırılmasının etkisi yoktur.
5. Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır; eğer gazın basıncı azaltılırsa adsorplanmış gaz serbest bırakılır. O halde adsorplanmış adsorplanmamış gaz arasında bir denge vardır. Kimyasal reaksiyon halinde denge bozulur.

2.1.1 Adsorpsiyon türleri (Yıldız, 2010)

Moleküllerin veya atomların adsorban yüzeyine tutunmaları iki farklı adsorpsiyon ile olmaktadır. Bunlardan birincisi adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında Van der Waals kuvvetlerine dayanan bir etkileşimin olduğu adsorpsiyon türüdür. Bu *fiziksel adsorpsiyon (physisorption)* veya *Van der Waals adsorpsiyonu* olarak adlandırılır. İlk olarak 1916 yılında Irving Langmuir' in ifade ettiği ikinci tür adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller veya atomlar adsorban yüzeyindeki taneciklere bir kovalent bağ oluşumuyla tutunurlar. Bu tür adsorpsiyon ise *kimyasal adsorpsiyon (chemisorption)* olarak adlandırılır.

77 K'de N₂'un silika jel üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona, oksijenin 150 K'de aktif kömür üzerinde adsorsiyonu kimyasal adsorpsiyona tipik birer örnektir.

Van der Waals kuvvetleri büyüklük olarak sınırlanmayı meydana getiren kuvvetler ile aynı olduğundan gaz halindeki adsorplanan maddenin kritik sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon meydana gelmez. Gazların adsorpsiyonu gazın kısmi basıncına bağlıdır. Gaz basıncı arttıkça adsorpsiyon artar. Adsorplanan gazın basıncı adsorplanan maddenin denge buhar basıncına yakın bir değerde ise bu durumda meydana gelen fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olmaktadır. Birçok araştırma sonucunda kimyasal adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabaka (monolayer) şeklinde adsorplandığı bulunmuştur.

Adsorpsiyon işlemlerinde, adsorpsiyonun incelenebilen özellikleri sayesinde sınıflandırmalar yapılabilmektedir ve bunun sonucunda deneysel verilerde elde edilen kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona ait bazı özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun bazı özelliklerinin karşılaştırılması. (Yıldız, 2010).

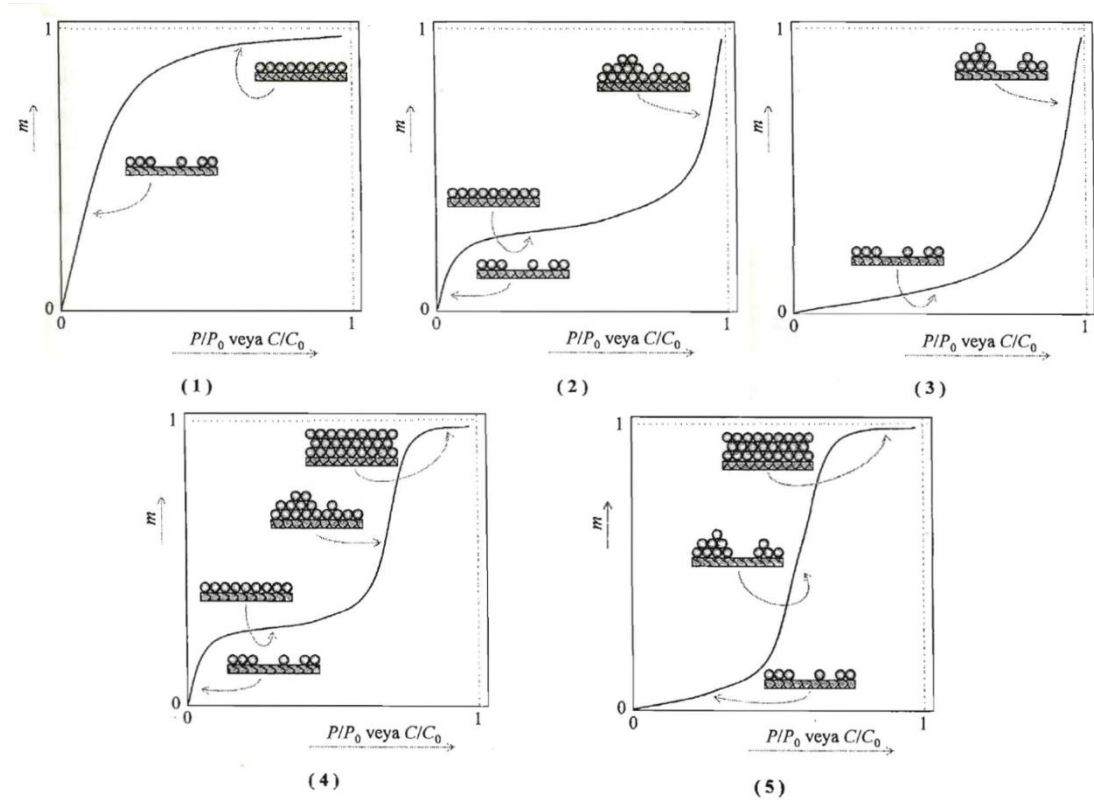
Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon entalpisi 40 kJmol^{-1} ' den daha azdır.	Adsorpsiyon entalpisi 80 kJmol^{-1} ' den daha fazladır.
Sadece adsorplanan maddenin kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda fark edilir bir adsorpsiyon vardır.	Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir.
Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı, adsorbandan çok adsorplanan maddeye bağlı olarak değişir.	Adsorpsiyon miktarı adsorplanan madde ile adsorbana bağlı olarak değişiklik gösterir.
Adsorpsiyon prosesinde adsorbana ait aktivasyon enerjisi olmaz.	Bazı adsorpsiyonlar aktivasyon enerjisiyle gerçekleşebilir.
Adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin basıncındaki artış ile doğru orantılı olarak değişir.	Adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin basıncındaki artış ile ters orantılı olarak değişir.
Çok tabakalı adsorpsiyon oluşur.	Genellikle adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir.

2.1.2 Adsorpsiyon izotermi (Berker ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1997)

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

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş genel izoterm tipi gözlenmiştir. Bunlar Şekil 2.1'de verilmiştir. Bu beş tip izoterminden (1) tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, oysa fiziksel adsorpsiyonda her beş tipe rastlanır. Bu izotermelerde adsorplanan madde gaz fazında ya da sıvı fazda bulunabilir. Adsorplanan madde; gaz fazında ise adsorplanan madde miktarı ile maddenin basıncı arasındaki değişim, sıvı fazında ise adsorplanan madde miktarı ile maddenin konsantrasyonu arasındaki değişim incelenir. Şekil 2.1'de gösterilen izotermelerde P;

denge basıncını, P_0 ; doymuş buhar basıncını, C ; denge konsantrasyonunu, C_0 ; doymuş çözelti konsantrasyonunu, m ; adsorplanan madde miktarını göstermektedir.



Şekil 2.1 Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin şematik gösterimi (Yıldız 2010).

- (1) monomoleküler yani tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
- (2) birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
- (3) birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
- (4) birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
- (5) birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin

doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R^2 'nin 0.95'den büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Adsorpsiyon bir ya da daha fazla izoterme de uyabilir.

2.1.2.1 Freundlich izotermi

(1) tip izotermelerinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich "Freundlich izotermi" denilen bağıntıyı önermiştir:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg.L^{-1}),

K : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$. K 'nın yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirilirse:

$$\log q_e = \log K + (1/n) \log C_e \quad (2.2)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K$ 'yı ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda açıklayıcı olmaktadır.

2.1.2.2 Langmuir izotermi

Birçok durumda ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir mono moleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir:

1. Adsorplanmış olan gaz monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtünmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosye değildir; disosyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir izoterm eşitliği,

$$C_e/q_e = C_e/q_s + 1/q_s b \quad (2.3)$$

şeklinde verilebilir. Burada,

C_e : Maddenin çözeltideki denge derişimi (mg.L^{-1}),

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}),

q_s : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1}),

b : Langmuir sabitidir. (L.mg^{-1})

C_e değerlerine karşı C_e/q değerleri göz önünde tutularak çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi $1/q_s$ ve kesim noktası $1/q_s \cdot b$ değerlerini verir. Langmuir sabiti, b 'nin düşük bir değere sahip olması adsorbanın adsorblanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q_s adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleşebileceği bağlanma bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, q_e ise katı yüzeyinde bulunan ve adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir.

2.1.2.3 BET izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi için verilen kabullerden de anlaşılacağı gibi bu izoterm tek tabaka adsorpsiyonu için verilmiştir. Tek tabaka izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilerek çok tabaka adsorpsiyonuna uygulanmış ve BET izotermi olarak bilinen

$$V = \frac{V_m C P}{P_0 - P + C - 1 \frac{P}{P_0}} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntıda C ; karakteristik bir sabittir, P_0 ; ise deney şartlarında gazın denge buhar basıncı, V ; 0°C ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmini göstermektedir. V_m ; teorik olarak 1 gram adsorbanın 0°C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmidir. BET izoterm bağıntısı grafik olarak değerlendirmeye uygun olacak şekilde düzenlenerek aşağıdaki (2.10) numaralı eşitlik yazılır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

2.1.3 Adsorpsiyonun uygulamaları (Berker ve Baykut, 1980)

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda birçok uygulaması vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların gideriminde, gaz reaksiyonlarının katalizinde v.b. yararlanır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar. Örneğin baryum sülfat çöktürülmesinde, çözeltide bakır, kadmiyum ve başka metal iyonları varsa çökme esnasında bunlar da baryum sülfat çökeltisiyle birlikte sürüklenirler. Aynı şekilde bazı anyonlar ve örneğin nitrat iyonları da adsorplanırlar. Bu nedenle sülfat iyonunun çöktürülmesinde reaktif olarak baryum nitrat kullanılmaz. Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz ara fazında adsorpsiyon köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük; sabunun köpürmesi köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında, birada istenilen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesi ile kararlı köpükler elde edilebilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde kullanılan karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar.

2.2. Uranyum ve Özellikleri (Kirk-Othmer, 1997; McGraw-Hill, 1982)

Uranyum atom numarası 92, kütle numarası 238,03 g/mol olan doğal olarak oluşan radyoaktif bir elementtir. 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından "pitchblende" cevherinde keşfedilmiştir. Klaproth elementine, o yıllarda keşfedilen Uranüs gezegeninin adından yola çıkarak uranyum elementi adını vermiştir. Klaproth tarafından keşfedilen materyalin yaklaşık 50 yıl boyunca uranyum metali olduğu sanılmıştır. 1841 yılında E. M. Peligot, Klaproth tarafından keşfedilen elementin yarım metalik olduğunu ve bu maddenin gerçekte uranyum dioksit (UO_2) olduğunu bulmuştur ve potasyum ile UCl_4 'ün indirgenmesi ile siyah bir toz olan gerçek uranyum elementini elde etmiştir.

1896 yılında A. H. Becquerel uranyumun radyoaktif olduğunu keşfetmiştir. Becquerel potasyum uranil sülfat tuzlarının floresans özellikleri üzerinde çalışırken karanlık ortamlarda fotoğraf filmleri üzerinde ışık etkisi gösterdiğini fark etmiştir. Bu gözleminden yola çıkarak yaptığı araştırmalar sonucunda uranyumun tüm bileşiklerinin ve metalik halinin o güne kadar bilinmeyen bir ışımaya yaptığını bulmuştur. 1934 yılında Enrico Fermi yeni bir element üretmek için uranyumu nötron ile bombardıman etmiştir.

1939'dan önce uranyum, teknik işlemlerde önemli bir rol oynamıyordu ve sadece cam ve seramiklerde pikment olarak kullanılıyordu. 1939' da Hahn ve Strassman nükleer fisyonu keşfettiler ve nükleer çağın başladığını ilan ettiler. Daha sonra uranyum nükleer reaktörler için yakıt ve plütonyumun sentezi için başlangıç materyali olarak önem kazanmıştır.

Uranyum periyodik tabloda aktinit serisinin (5f) dördüncü elementidir. Dört oksidasyon durumundan (+3, +4, +5, +6) sadece +4 ve +6 önemli derecede kararlıdır ve ekonomik olarak değer taşır. Yaygın olarak volkanik kayalarda +4 formunda uraninit olarak kararlı halde bulunur. Eğer +6 haline yükseltgenirse suda çözünür hale geçip yeraltı sularına karışabilir. Uranyumun VI halinin sudaki yüksek çözünürlüğü onun deniz suyunda, içme suyunda ve hidrotermal kaynaklarda yaygın bir şekilde dağılmasına sebep olur.

Doğal uranyum α -yayınlayıcı olan ^{238}U , ^{235}U ve ^{234}U izotoplarının bir karışımıdır.

Çizelge 2.2 Doğal uranyum izotopları ve özellikleri.

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

2.2.1 Uranyumun doğada bulunuşu (Kirk-Othmer, 1997; McGraw-Hill, 1982)

Uranyum doğada yaygın bir şekilde dağılmıştır. Önemli yoğunluklarda okyanuslar kayalar ve meteoroidlerde bulunur. Çeşitli jeolojik matrislerde bulunan tahmini uranyum derişimi Çizelge 2.2 verilmiştir. Yerkabuğundaki ortalama uranyum derişimi 2–4 ppm aralığındadır ve Cd, Ag, Hg gibi çok rastlanan elementlerden daha boldur. Uranyum silikatlarla kolay bileşik yapan elementlerdendir ve yeryüzünde genel olarak silikat kayaları içerisinde bulunur.

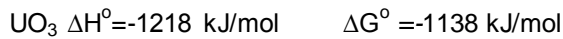
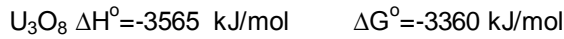
1942'den önce uranyum, radyum madenlerindeki üretim işlemlerinde elde ediliyordu. Atomik gücün ve nükleer fisyonun keşfiyle uranyum rezervlerine sahip olmak hayati önem kazandı.

Çizelge 2.3 Uranyumun doğada bulunma miktarı (Kirk-Othmer, 1997).

Bulunduğu Yer	Uranyum Konsantrasyonu (ppm)
Volkanik kayalar	
Bazalt	0,6
Granit (normal)	4,8
Ultrabazik kayalar	0,03
Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı	1,2-1,3
Yer kabuğu	2,1
Okyanus	0,64
Deniz suyu	0,002-0,003
Meteoritler	0,05
Uranyum içeren materyaller	
Yüksek tenörlü damarlar	$(3-8.5) \times 10^5$
Kumtaşı cevherleri	$(0.5-4) \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

2.2.2 Uranyumun kimyasal özellikleri (Ullmann's, 1986).

Saf uranyum metali gümüşsü renkte parlak bir yüzeye sahiptir fakat hava ile olan reaksiyonu sonucunda hızla okside olur. Birkaç saat içinde metal parlaklığı renkli ince oksit tabakasıyla kaplanır, rengi giderek değişir ve en sonunda siyah olur. Aynı kütledeki metal buharla 593 K ile havayla ise 753 K'nin üzerinde okside olur. Uranyum metalinden oksitlerine dönüşümünün 298 K'deki serbest enerji ve entalpi değişimi aşağıdaki gibidir:



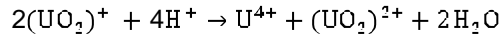
Uranyumun metal tozu piroforiktir, hava ile çok hızlı bir şekilde yanar. Eğer tozun yüzey alanı yeterince büyükse bu yanma bazen aniden gerçekleşir. Uranyum oda sıcaklığında hidrojenle reaksiyona girmez ancak 498 K'de reaksiyona girip UH_3 oluşturabilir ve 709 K'de tekrar dekompoze olur.

Uranyum halojenlerle ve hidrojen halojenürlerle çok kuvvetli reaksiyon verir. Flor gazı ile reaksiyon vererek UF_6 'yı oluşturur. Eğer HF gazı ile reaksiyon verirse sadece UF_4 formunu oluşturur. Sulu HF çözeltisi ile hidrate $UF_4 \cdot 0.75 H_2O$, $UF_4 \cdot 2.5 H_2O$ oluşturur. Uranyum klor gazı içerisinde yanarsa UCl_6 ve UCl_4 formuna dönüşür. Brom ve iyot ile sadece UBr_3 ve UI_3 olarak bileşik oluşturur. Sülfür ile siyah gri renkli ve sadece 1273 K'de kararlı olan US_2 formunu oluşturur.

Toz haline getirilmiş uranyum su ile çok kuvvetli reaksiyona girer, 308 K'nin üzerinde kompakt metal formu da su ile reaksiyona girebilir. Seyreltik asitler uranyumla çok kuvvetli etkileşime girebilir ve tuz bileşikleri oluştururlar.

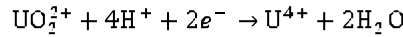
2.2.3 Uranyumun çözelti kimyası (Benedict et al, 1981; Eral, 2011)

Sulu çözeltilerde uranyum trivalent U^{3+} , tetravalent Uranous iyonu U^{4+} , pentavalent $(UO_2)^+$ veya heksavalent uranil iyonu $(UO_2)^{2+}$ oluşturabilir. U^{3+} , çok kararsızdır ve hidrojen üretimi yaparak suyu indirger. $(UO_2)^+$, kararlı değildir ve orantısız olarak U^{4+} ve $(UO_2)^{2+}$ dönüşür.



Bu nedenle sadece uranüs ve uranil iyonları pratik olarak önemlidir.

Tetravalent uranyum tuzunun çözeltisi genellikle uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanırlar. İndirgenme metalik çinkonun veya elektrolitik bir hücrenin katodunun etkisi ile olabilir.



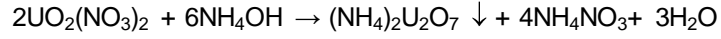
Saf uranous bileşikleri amonyum hidroksit çözeltisiyle $U(OH)_4$ çöktürülmesi ve uygun asitte çökeleğin çözülmesi ile elde edilebilir. Uranous sülfat en yaygın tuzlardan biridir ve klorür, bromür ve iyodür tuzları gibi suda iyi çözünür. Uranous nitrat kararsızdır, kademeli olarak uranil nitrate yükseltgenir ve bu sırada azot oksit çıkar.

Tetravalent uranyum okzalit, florür ve fosfat gibi çözünmez tuzlar olarak çözeltilerden çöktürülebilir. UF_4 kristallenme suyu içeren çözeltilerden çöktürülebilir. Bu bileşik suyu uzaklaştırılmak için ısıtıldığında kısmi olarak oksoflorür hidroliz olur. Uranyumun fosfat bileşiği $(U_3(PO_4)_4)$ ısıyla derişik fosforik asitte çözündürülebilir ve fosfat kayasındaki $Ca_3(PO_4)_2$ ile uranyum sülfürik asitte çözündüğünde bu formda görünür.

Uranil tuzlarının çözeltileri uygun bir asit çözeltisinde UO_3 ün çözünmesiyle kolaylıkla hazırlanabilir. Uranyumun nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür bileşiklerinin hepsi çok çözünürdür. Ayrıca bu çözeltiler karakteristik sarı-yeşil floresans özelliğine sahiptir. Sulu

çözeltilerden sarı renkte uranil nitrat hekza hidrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, şeklinde kristalize olur ve genellikle UNH olarak adlandırılır.

Uranyum çözeltiden uranyum nitrat hidrojen peroksit eklenerek saflaştırılabilir. Sodyum hidroksit'in uranil nitrat çözeltilisine eklenmesi ile sodyum diuranat $Na_2U_2O_7$, amonyum hidroksit ilavesi ile de amonyum diuranat çökelir.



2.3. Zirkonyum (McGraw-Hill, 1982)

Bir kimyasal element olan zirkonyumun (Zr), atom numarası 40, atomik ağırlığı $91,22 \text{ g mol}^{-1}$. Doğal olarak oluşan izotopları 90 (%51,5), 91 (%11,2), 92(%17,1), 94(%17,4) ve 96 (%2,8)'dir. Zirkonyum, periyodik tablosunda IVB alt grubuna aittir. Genel olarak +4 değerlidir ve yaygın bir şekilde +5, +6, +7 ve +8 koordine değerlikler gösterir. Zirkonyumun neredeyse tüm bileşiklerinde oksidasyon numarası +4'tür.

2.3.1 Zirkonyumun oluşumu

Zirkonyum, bol elementlerden birisidir ve yer kabuğuna yaygın bir şekilde dağılmıştır. Kimyasal olarak çok reaktiftir ve bu yüzden sadece bileşik durumunda bulunur. Çoğu durumda zirkonyum diğer elementlere nazaran oksijenle bağ yapmayı tercih eder ve dünya kabuğunda sadece oksit olarak ZrO_2 (badeleyit) veya $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (zirkon), $Na_2ZrSi_6O_{15}$ (elpidit) ve $Na_{13}(Ca,Fe)_6-(Zr,Si)_{20}O_{52}Cl$ (ödiyalit) gibi oksit kompleksin bir parçası olarak bulunur. Bunların içinde zirkon ticari olan en önemli madendir, ama badeleyit de biraz önemlidir. Zirkonyum ve hafniyum kimyasal özellikleri bakımından pratikte ayrılamazlar ve sadece birlikte elde edilirler. Ticari zirkonun çoğunun içeriğinde ağırlık olarak her yüz zirkonyumun ikisi hafniyumdur. Badeleyitte ise ağırlık olarak her zirkonyumun 0,5' i hafniyumdur.

2.3.2 Zirkonyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Zirkonyum, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki yoğunluğu $6,490 \text{ g cm}^{-3}$ olan parlak, gümüşümsü bir metaldir. Erime noktası yaklaşık $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Uygun verilerde tahmini kaynama noktası $3600 \text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır ama son gözlemler yaklaşık $8600 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak önermektedir. $862 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kristal iskeleti, sıkı örgülü (α formu) hekzagonal ve sıcaklık yükseldikçe merkez atomlu küp (β formu) yapısındadır. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki elektrik direnci $40 \text{ } \mu\text{ohm-cm}$ 'dir ve bu bakırdan yaklaşık 25 kat daha büyüktür. Termal nötron kesiti $0,18 \text{ barn}$ 'dır.

Bileşiklerin oluşum serbest enerjileri, zirkonyumun normal sıcaklıklarda asal gazlar dışında herhangi bir ametal ile reaksiyon vermesi gerektiğini göstermektedir. Pratikte metal, oda sıcaklığında reaktif değildir. Çünkü yüzeydeki oksit film tabaka geçirimsizdir. Bu film tabaka metali pasif hale dönüştürür ve metal böylece normal havada süresiz olarak parlak ve cilalı olarak kalır. Yüksek sıcaklıklarda ametallik elementlere ve birçok metalik elementlere karşı katı çözeltiler ve bileşikler oluşturacak şekilde reaksiyon vermeye meyillidir. 700 °C' de % 30 oksijen atomu, %20 nitrojen atomu ve %50 hidrojen atomu metalde dağılır. İnce bir şekilde (toz veya cıbs) ayrılan zirkonyum aşırı piroforik ve kullanım veya saklama için tehlikelidir. Kendiliğinden patlamalar, depolanmış ıslak ve kuru hurdalarda ve nemlenmiş süngerlerin her ikisinde de rapor edilmiştir.

Metalin korozyon direnci genellikle çok iyidir. Asetik, borik, karbolik, sitrik, formik, hidroklorik, laktik, monokloroasetik, nitrik, okzalik, tannik, tartarik ve trikloroasetik asitlerde, sulu fenolde, amonyum hidroksit ve alkali hidroksit çözeltilerinde, tuz çözeltilerinde ve birçok solventte korozyon hızı yılda bir milden daha azdır. Zirkonyum metali hidroklorik asite karşı dirençli değildir. Nükleer güç reaktörlerinde zirkonyumun sıcak su ve sıcak buhara karşı direnci gerektiği kadar iyi değildir ve bu ihtiyacı karşılamak için zirkonyum-2 (Zr içeriğinde %1,5 Sn, %0,12 Fe, 0,05 Ni ve 0,10 Cr vardır) alaşımı geliştirilmiştir.

2.3.3 Zirkonyum hidroksit:

Sulu zirkonyum çözeltilisine hidroksit eklenmesi ile önceleri bir hidroksit olarak tanımlanan ama şimdilerde sulu zirkonyum oksit hidrat ($ZrO.nH_2O$) olarak tanımlanan beyaz bir jel çökmektedir. Bununla beraber bu maddelerin davranışları sıcaklık ve zamanla değişir.

Her bir zirkonyum atomu için potasyum florür ile titre edilebilir dört hidroksil grubu içeren yeni çöktürülmüş materyal gerçek bir hidroksit olarak nitelendirilebilir. Yeni çöktürülmüş hidroksit titrasyondan önce 2-3 gün boyunca suda bekletildikten sonra iki hidroksil grubu hızlıca ve diğer ikisi 30 saat karıştırmada yavaş bir şekilde titre edilir (α ve γ hidroksil grupları). Her bir zirkonyum için üç hidroksil gruplu β -hidroksit ortamı metanolde çözülmüş aşırı yüksek zirkonyum oksit klorür veya nitrat çözeltilisinden çöktürme ile üretilebilir. Bu hidroksitler hava ortamında kurutulduğunda her biri titre edilebilen hidroksil gruplarını içeren ve uzun olmayan bir toza dönüşür ki bu toz asit içerisinde çok az çözünür.

2.3.4 Zirkonyumun kullanımı

Zirkonyum en çok seramik endüstrisinde kullanılır. Cama zirkonyum oksit katmak önemli ölçüde alkali direnci artırır. Bu sırların, emayelerin ve cam fiberlerin iyileştirilmesinde kullanılmıştır. Zirkonyum metali nükleer güç santrallerinde uranyum yakıt elamanlarının neredeyse tamamen kaplanması için kullanılır. Diğer önemli kullanımı ise foto flash ampuldedir.

Bazı kimyasal işleme endüstrileri özellikle sülfürik asitlere ve hidroklorik aside karşı dayanıklı korozyon direncine sahip borular ve gemiler için zirkonyum metalini kullanmaktadırlar.

Zirkonyum kimyasallarının kullanım alanlarını şöylece:

- Polimerler için çapraz bağlama ajanları olarak,
- Tekstil işlemlerinde su itici ve mikroorganizma saldırılarına karşı koruyucu olarak,
- Katalizör bileşenleri ve boya kurutucuları olarak,
- Oksit ve plastik gibi yüzeyler için bağlayıcı ajan olarak,
- Pigment boyar maddesinin üretiminde boya için çöktürücü olarak,
- Tabaklama maddesi olarak,
- Petrol kuyularının verimini arttırmak için suya katkı maddesi olarak,
- İyon değıştirici olarak,
- Pikmentlerde yüzey koruyucusu olarak
- Tıpta (örneğin vücut deodorantı ve zehirli sarmaşık panzehir olarak) kullanılır.

2.4. Magnezyum (McGraw-Hill, 1982)

Metalik kimyasal bir element olan magnezyum periyodik sistemin 2A grubunda yer alır. Atom numarası 12 ve atom ağırlığı da $24,312 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Magnezyum gümüşü bir beyaz renginde ve oldukça hafif bir metaldir. Sıpesifik yoğunluğu $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$ 'tür. Oluşturduğu alaşımlarda hafifliğini korumasından dolayı magnezyum endüstrinin en hafifi yapısal metali olarak bilinmektedir.

Alüminyumun üçte iki yoğunluğuna sahip olan magnezyum, ağırlık sarfiyatlarının önemli olduğu sınırsız sayıda uygulamalarda kullanılmaktadır. Magnezyum istenen birçok kimyasal ve metalürjik özelliğinden ötürü yapısal olmayan birçok uygulamada geniş bir yer bulması bu özelliğindedir.

Magnezyum doğada çok boldur ve önemli bir miktarı kaya formundaki serpantin, olivin, magnesit ve dolomit gibi minerallerde bulunur. Ayrıca magnezyum deniz suyunda, yeraltı tuzlu sularında ve tuz yataklarında da bulunmuştur. Dünya kabuğunun %2,5 ini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Dünya kabuğunda en bol sekizinci elementtir ve en bol metallerin üçüncüsüdür. Doğada magnezyum elementi içeren altmıştan fazla mineral bulunur. Ancak sadece birkaçı magnezyum ve bileşiklerinin ticari üretimi için önemlidir. Magnezyum çok aktif bir kimyasaldır.

Çizelge 2.4 Magnezyumun özellikleri (McGraw-Hill, 1982).

Özellikleri	Değeri
Atom numarası	12
Atom ağırlığı (g/mol)	24,312
Atom hacmi (cm ³ /g-atom)	14,0
Kristal yapısı	Yakın paketli altıgen
İzotoplarının kütle numarası	24, 25, 26
Mg ²⁴ , Mg ²⁵ ve Mg ²⁶ izotoplarının % bollukları	77, 11,5 ve 11,5
Yoğunluk (g/cm ³), 20 °C	1,738
Erime noktası (°C)	650
Kaynama noktası (°C)	1110±10

2.4.1 Magnezyum hidroksit

Magnezyum hidroksit Mg(OH)₂, brisit minerali olarak doğal bir şekilde ortaya çıkar. Kristal magnezyum hidroksit tek eksenli altıgen yapraklı yapıya sahiptir. Magnezyum Hidroksit 350 °C'nin üzerinde termal bozunmaya başlar ve daha yüksek sıcaklıkta son eser miktarlarda suyun uzaklaşmasıyla magnezyum oksit (MgO) oluşur. Yani magnezyum hidroksitin kalsinasyonu sentetik magnezyum oksiti verir. Sentetik MgO'e olan talebin azalması önceden MgO'e ayrılan üretim kapasitesini magnezyum hidroksit ürünlerine kaymasına neden olmuştur. Magnezyum hidroksit atmosfer basıncı altında havadaki karbondioksiti ve nemi hapseder ve reaktif yüzeyler birkaç yıl sonra basit karbonata (5MgO.4CO₂.xH₂O) dönüşür. Ancak yüksek sıcaklık ve nemlilikte yüzeylerin karbonizasyona dirençli olduğu bildirilmiştir. Magnezyum hidroksit reaktivitesi µm'deki ortalama partikül boyutu ve m²/g biriminde özgül yüzey alanı olarak ölçülür. Reaktivite 5 µm, 1-2 m².g⁻¹'den düşük 5-25 µm, 60,80 m².g⁻¹'den yüksek aralığa sahiptir (Kirk-Othmer, 1997).

2.5. Yüzey Aktif Maddeler (Goodwin, 2009; İzol, 2006)

Yüzey aktif maddeler, özellikle onları iç yüzeylerde ikamet etmeyi elverişli kılan bir kimyasal yapıya sahip olan moleküllerdir, dolayısıyla bunlara yüzey aktif ajanlar veya sadece yüzey aktif maddeler denir. Bu moleküller, ister sentez isterse doğal olarak meydana gelen koloidal sistemlerin sık bir bileşenidir.

Bir ara yüzeye adsorbe olan yüzey aktif madde için yürütücü kuvvet, bu sınır fazın serbest enerjisindeki azalmadır. Yüzey aktif ajanlarının diğer bir özelliği; çözelti içerisindeki, serbest moleküller veya misel adı verilen yumakları oluşturma eğiliminde olmalarıdır. Misel oluşumu

veya miselizasyon, hidrofobik grupların ara yüzeylerdeki adsorpsiyonuna alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir ki bu suretle sistemin serbest enerjisi azalmaktadır.

Jel zincirleri içindeki hem pozitif hem de negatif olarak yüklenen grupların girişi, elektrostatik etkileşimlerle kontrol edilen jelin kompleks davranışıyla sonuçlanır. Jeldeki iyon değişimi sonucunda yüzey aktif madde iyonları etkili bir biçimde ağ içinde dağılırlar ve jel içindeki miselleri (yığınlaşmayı) oluştururlar. Bunun sonucunda şişmiş ağın büzülmüş duruma konformasyonel geçişi gözlenir. Jellerin şişme ve büzülme davranışları, jel zincirlerinin aşırı yüküne bağlı olan elektrostatik itme ve zıt yüklü monomer birimleri arasındaki kuvvetli çekme gücünden kaynaklanmaktadır.

Hidrojellerin yüzey aktif madde adsorpsiyonundaki geniş uygulama alanları:

- Su bazlı polimer sistemlerinde,
- Boya gibi endüstriyel ürünlerde,
- Yapıştırıcılarda,
- Kozmetikde,
- Su arıtım işlemlerinde,
- Diğer reolojik modifiyeli su bazlı ürünlerde kullanılırlar.

Yüzey Aktif Maddelerin Katı Yüzeyine Adsorpsiyonu

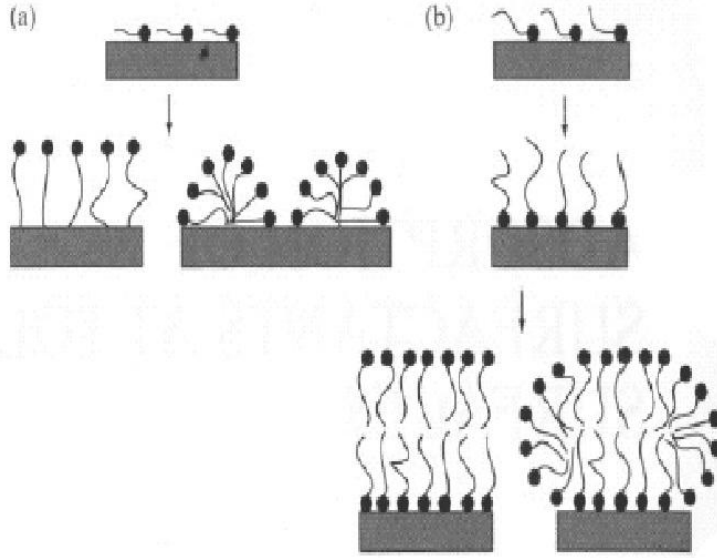
Yüzey aktif madde adsorpsiyonu iki önemli faktör tarafından belirlenir.

- Yüzey ile yüzey aktif maddenin etkileşimi,
- Yüzey aktif maddenin hidrofobikliğidir.

Yüzey aktif maddenin hidrofobikliğinin yüzey aktif madde adsorpsiyonunda baskın olan yürütücü kuvvet olduğu bulunmuştur. Örneğin, yüzey ile etkileşimlerde sadece hidrofobik yüzeyler üzerinde etkilidir. Sonuçta yüzey aktif maddeler, hidrofobik yüzeylerin üzerine hidrofobik etkileşimlerle tutunurlar. Örneğin, yüzey ile etkileşimlerde sadece hidrofobik yüzeyler üzerinde etkilidir. Sonuçta yüzey aktif maddeler, hidrofobik yüzeylerin üzerine hidrofobik etkileşimlerle tutunurlar.

Yüksek yüzey aktif madde derişimlerinde yüzeyde iki farklı yapı oluşabilir. Eğer yüzey aktif maddenin baş grubu ve yüzey arasındaki etkileşimler çok kuvvetli ise tek tabakalı bir düzenlenme olur. Bu adsorpsiyon yapısında hidrofobik bir yüzeye neden olacaktır. Bu olay, örneğin, zıt yüklü yüzeylerde yüklü yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda gözlenir. Buna ek olarak, yüzey aktif maddenin baş kısmı ile yüzey arasındaki kimyasal reaksiyonda bir hidrofobik

bir tek tabakaya neden olabilir. Diğer taraftan, çok polar yüzeylerde, yüzey aktif maddeler (düşük çözelti derişimlerinde) yüzey üzerine polar kısımları ile tutunurlar, Diğer bir ifadeyle yüzey aktif madde yüzeye, yüzey ve yüzey aktif maddenin polar baş kısmı arasındaki etkileşimler ile adsorbe olur. Bu tutunmalar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Yüzey aktif madde adsorpsiyonunun a)polar olmayan yüzeyler ile yüzey aktif maddenin hidrofobik grupları arasındaki etkileşimi, b)polar yüzeyler ile yüzey aktif maddenin polar grupları arasındaki etkileşimi (İzol, 2006).

Heksadesiltrimetilamonyum yüzey aktif madde bromürdür (C16TAB). Bunun bir ucunda uç grubu gibi kuaterner amonyum grubu olan bir düz 16 karbon alifatik zinciri oluşur. Bu tür yüzey aktif madde molekülleri şu an ki kullanım için iyi bir örnek olmaktadır. 16 karbon atomlu alifatik zinciri suda çok iyi çözünmez ve bunun sonucu olarak da su-buhar ara yüzeyinde kuvvetle tutunur.

2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

(<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>; Skoog-Holler-Nieman, 2007)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

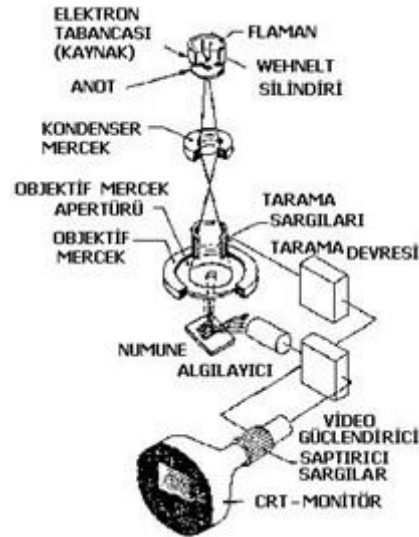
Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

2.6.1 Çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.3).

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

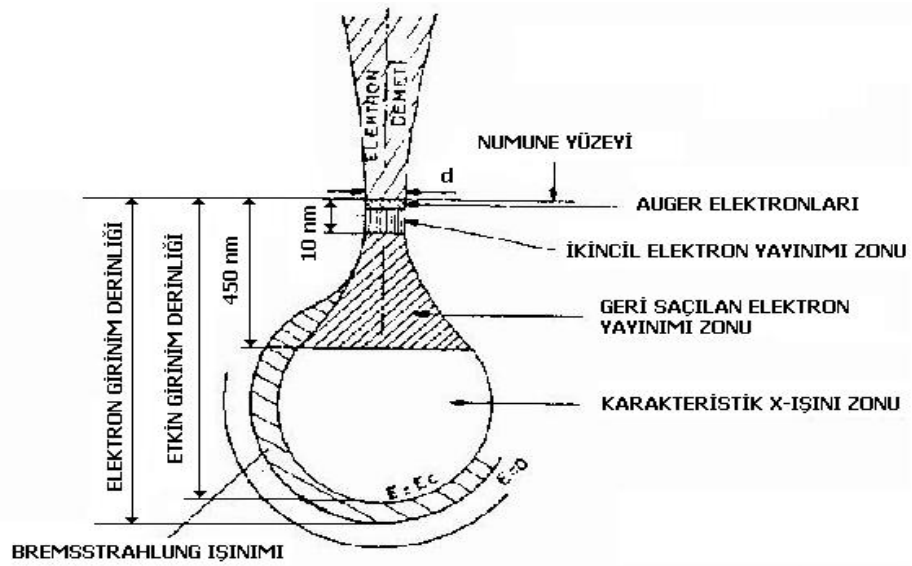


Şekil 2.3 SEM şeması (<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>).

2.6.2 Demet numune etkileşimi ve sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü

olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondary electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 2.4 Elektron demeti ve numune etkileşimi
(<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>).

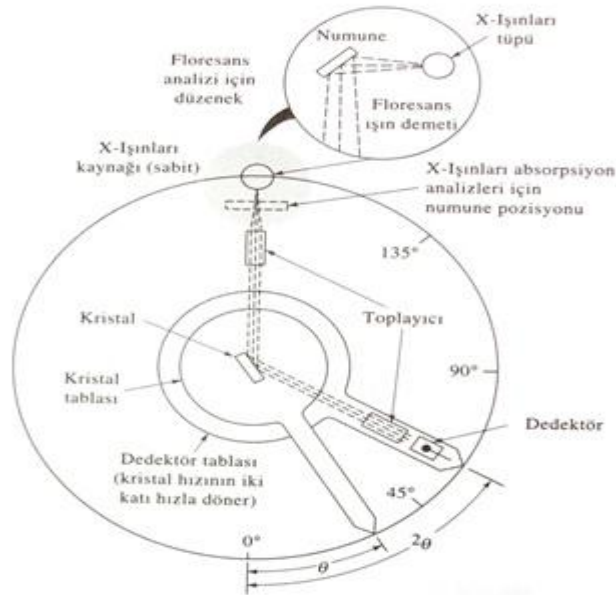
2.7. X-Işını Kırınımı (XRD) (Skoog-Holler-Nieman, 2007)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin: kristal malzemelerin, atomların geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmaları ile tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda siteroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında çok önemli rol oynamaktadır.

X-ışınları kırınımı kristalin bileşimlerinin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntemi bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilir. Diğer analitik yöntemlerde sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- yüzdeleri tayin edilebilir. X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyarsa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir. Şekil 2.5'de X-ışını spektrofotometresinin önemli bileşenleri görülmektedir.

2.7.1 Otomatik difraktometreler

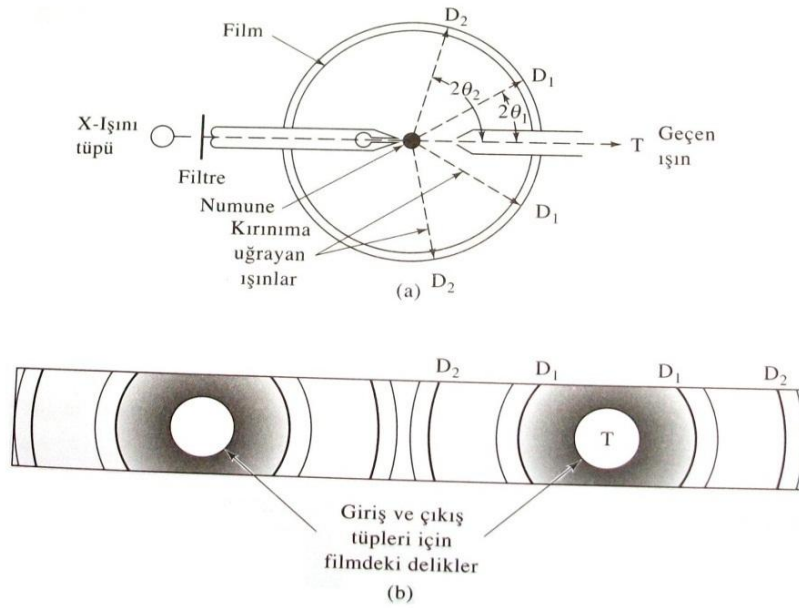
Kırınım desenleri Şekil 2.5'te görülen sisteme benzer otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Tek kristal çıkarılarak yerine toz edilmiş numune yerleştirilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik otomatik veri ayıklama rapor sunmasıdır.



Şekil 2.5 X-ışını monokromatörü ve dedektörü (Skoog-Holler-Nieman, 2007).

2.7.2 Fotografik kayıt

Toz kırınım desenlerinin kaydedilmesinde, özellikle numune miktarı az olduğunda başvurulan ve halen kullanılan klasik yöntem fotografik kayıttır. Bu amaçla kullanılan en yaygın cihaz, Şekil 2.6 (a)'da şematik olarak gösterilen Debye-Scherrer toz kamerasıdır. Burada bir X ışınları tüpünden gelen ışın demeti hemen hemen monokromatik bir demet elde etmek üzere filtrelendir ve dar bir tüpten geçirilerek paralel hale getirilir. Daha sonra kırınıma uğramış ışınlar (T) dar bir çıkış tüpünden geçerek doğrudan kameranın dışına ulaşırlar. Kameranın kendisi silindirik olup, iç çeperi etrafına bir film şeridini yerleştirecek şekilde tasarlanmıştır. Silindirin iç çapı çoğunlukla 5,73 veya 11,46 cm olup seçilen çapa göre filmin her bir milimetresi sırasıyla 1,0 veya 0,5 derecelik θ açısına karşı gelmektedir. Numune ayarlanabilir bir sistemle ışın demetinin merkezine yerleştirilir.



Şekil 2.6 (a) Bir Debye-Scherrer toz kamerasının ve (b) banyo edilmiş şeridinin şeması D_1, D_2 ve T kameralarındaki filmin pozisyonlarını göstermektedir. (b) ışınlar tutulduktan sonra banyo edilen filmi göstermektedir. Her çizgi serisi (D_1, D_2 vb.) bir kristal düzlemleri grubunun sağladığı kırınımı temsil etmektedir (Skoog-Holler-Nieman, 2007).

2.8. Ultraviyole (UV)/Görünür Bölge Spektrofotometre (Skoog-Holler-Nieman, 2007)

Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyonu çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbanasının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbanans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (2.6)$$

Bu eşitlik (2.6) Beer yasasının matematisel gösterimidir. Burada A; absorbanansı, T; geçirgenliği P ve P₀; ışının gücünü, ε; molar absorptiviteyi, b; ışın yolunu, c ise konsantrasyonu göstermektedir.

2.8.1 Geçirgenlik ve absorbanans ölçümü

Denklem 2.6'da tanımlanan geçirgenlik ve absorbanans ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarında ölçülemezler. İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. Ayrıca ışın şiddetinde, büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri azaltma için, analit çözümlerden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Geçirgenlik ve absorbanansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbanans değerleri şu eşitlikten (2.7, 2.8) bulunur:

$$T = \frac{P_{\text{çözelti}}}{P_{\text{çözücü}}} = \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

$$A = \log \frac{P_{\text{çözelti}}}{P_{\text{çözücü}}} = \log \frac{P_0}{P} \quad (2.8)$$

2.9. BET Yüzey Analizi (<http://mam.iyte.edu.tr/trbet.html>; Sarıkaya, 1997)

Bu cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77K'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

BET cihazı ile seramik, adsorbent, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz

edilebilmektedir. Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri verilmektedir.

BET doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden bulunan n_m tek tabaka kapasitesi $A = n_m L a_m$ eşitliğinde kullanılarak özgül yüzey analizine geçilir. Avagadro sabiti $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ve N_2 molekülünün adsorplandığı yüzeyde kapladığı alan $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ olarak verildiğine göre azot adsorpsiyonundan bulunan n_m ya da v_m şeklindeki tek tabaka kapasitesi ile

$$A/m^2 \text{ g}^{-1} = 97524 (n_m/\text{mol g}^{-1}) = 4,35 (v_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad (2.9)$$

Eşitliğinden (2.9) özgül yüzey alanı hesaplanır.

2.10. Termogravimetrik Analiz (TGA) (Skoog-Holler-Nieman, 2007; Gündüz, 1992)

Termal analiz, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniğidir.

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

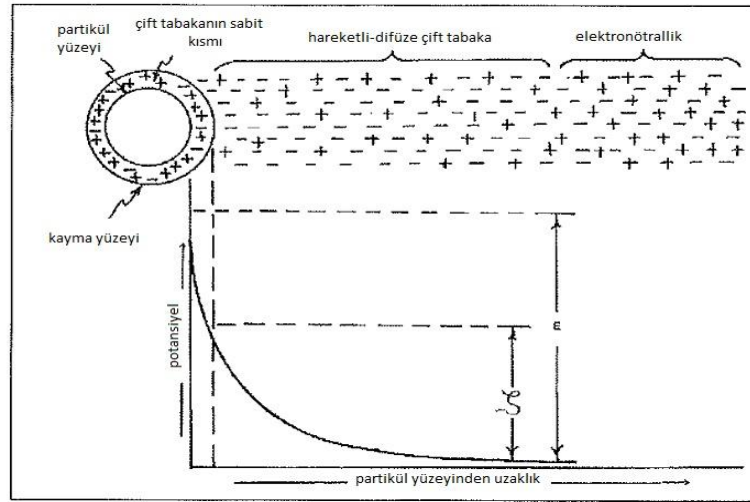
Termogravimetri için çağdaş, ticari cihazlarda başlıca başlıca aşağıdaki bileşenler bulunmaktadır: duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar.

Termoterazi cihazı ile örnek hem ısıtılır hem de kütledeki değişim izlenir. İlk ve son sıcaklık, sıcaklıktaki artış hızı kontrollü olarak ayarlanır. Fırın sıcaklığı bir sıcaklık algılayıcı cihaz (termal sıcaklık çifti, thermocouple) ile izlenir. Kütle ölçümleri ise yüksek duyarlılığa sahip mikro terazilerle yapılır. Terazi kolu kuvarstan yapılmıştır ve bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulur. Terazinin koluna ışığa duyarlı null dedektör bağlanır. Terazide oluşan hareket, dedektör üzerinde ışık demetinde gerçekleşen sapmanın gözlenmesiyle saptanır. Işık demetindeki sapma elektromıknatıstan geçen akımın değişmesine neden olur. Bu akım incelenen örneğin kütlelerine bağlıdır ve izlenir. Oluşan elektrik sinyalleri monitörde görüntülenir.

2.11. Zeta Potansiyeli (Acartürk ve ark., 2009; Kaynar, 2011)

Kolloidal partiküller dispersiyon ortamında iyon adsorbe ederler. Pozitif ve negatif olarak yüklenirler. Her partikül pozitif ve negatif yüklü oluşuna göre aksi yöndeki iyonlarla çevrilebilirler.

Tek tabakalı (monomoleküller) bir yapı oluşur. Bu tabakanın etrafında da partiküle bağlı olmayan, hareketli ikinci iyon tabakası yer almaktadır. Bu tabakaya Helmholtz çift tabakası veya hareketli difüze çift tabaka denir. Partikül yüzeyine yapışmış olan elektriksel tabakanın potansiyeline elektrotermodinamik potansiyel veya Nernst potansiyeli denir. Çift tabakanın dışında da pozitif iyonların negatif iyonlara eşit olduğu nötral bir alan vardır. Partikülün yüzeyi ile bu nötral bölge arasındaki potansiyel farkına zeta potansiyel denir(Şekil 2.7). Diğer bir deyişle, zeta potansiyel partikülün yüzeyi üzerindeki net etkili yükü göstermektedir. Zetametre ile ölçülür ve birimi milivolttur (mV).



Şekil 2.7 Zeta potansiyelin şematik olarak gösterimi (Acartürk ve ark., 2009).

Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur. Artı veya eksi olması parçacığın yüzeyinin elektriksel yükünü gösterir. Çözelti içerisindeki bir parçacığın zeta potansiyel çözeltinin pH'sine, ortamda bulunan organik veya inorganik iyonlara (elektrolitlere) ve bu iyonların konsantrasyonuna ve ayrıca ortamın (çözeltinin) cinsine bağlıdır.

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların bir araya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların bir araya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

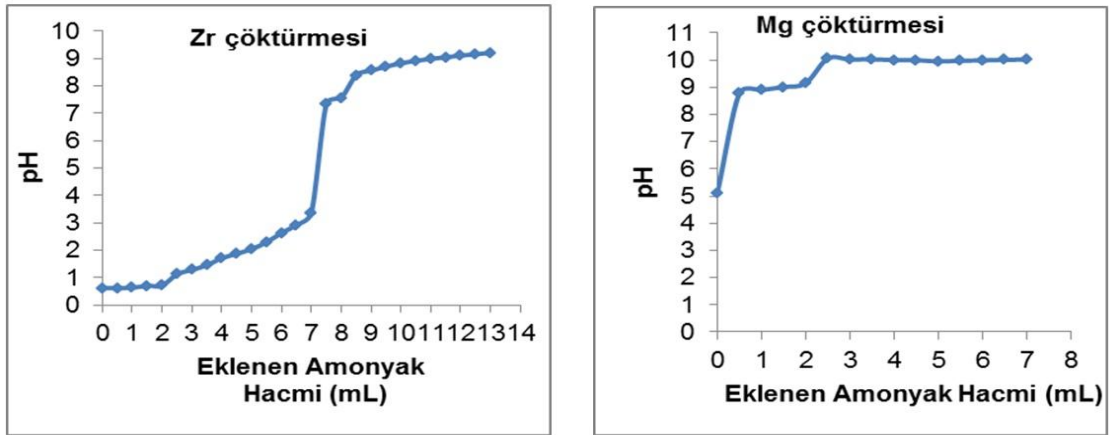
- Uranil asetat ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- Heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA),
- EDTA (Triplex III),
- Eriochrome Black T,
- Arsenazo III (disodyum tuzu),
- Kloroasetik asit,
- Etanol (%99),
- Etüv (Termal G11540SD),
- Termostatlı çalkalayıcı (GFL 1083),
- Termostatlı ısıtıcı (Huber MPC-E)
- Ultrasonik banyo (Bandelin elektronik D-12207 RK 100 H),
- pH metre (Hanna HI 221),
- Otomatik pipet (Transferpette S Single Channel Pipette),
- Manyetik karıştırıcı (LABART SHT-5),
- Analitik terazi (Sartorius GD603),
- Peristaltik pompa (Longer Basic Peristaltic Pump BT300-2J)
- Taramalı Elektron Mikroskopu (Phillips XL-30S FEG-İYTE),
- X-ışını diffraktometresi (Rigaku D/Max-2200/PC-DEÜ),
- BET yüzey analizi (Quantachrome Nova Win29-DEÜ),
- UV-vis spektrofotometre (SHIMADZU UV-1800),
- Zeta potansiyel analizi (MALVERN Nano ZS90-ODTÜ)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan uranyum çözeltileri, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsünden alınan uranyum tuzunun $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ destile suda çözünmesiyle hazırlanan 1000 mg.L^{-1} 'lik ana stok çözeltisinden istenilen miktarda alınarak seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.1.2 Adsorban sentezi

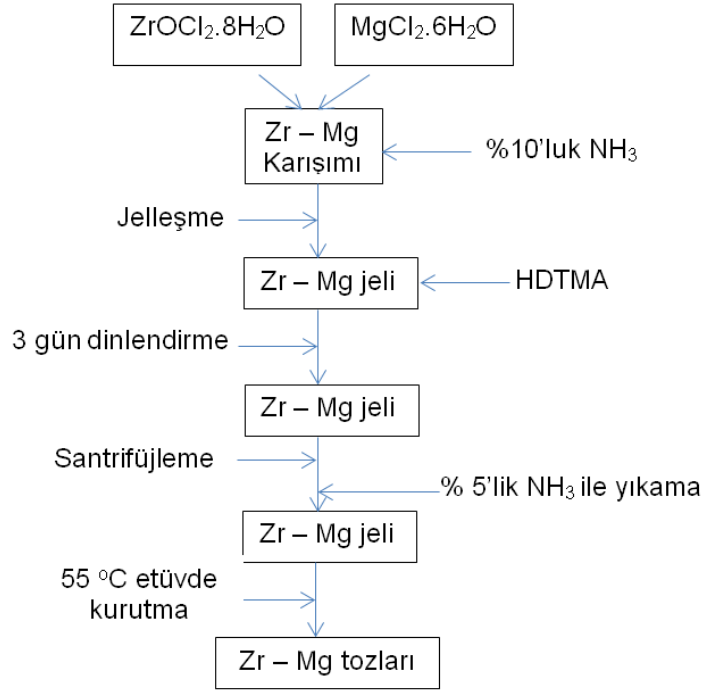
Literatürde nanoölçüdeki MgO kristallerinin sentezlenmesi için birçok metot mevcuttur. Sol-gel, hidrotermal, piroliz, kimyasal gaz depozisyonu, surfaktant, otoklav metod bunlardan en çok tercih edilenlerindendir. Hidrotermal metod, laboratuvar imkanları dahilinde kolay ve ucuz bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir (Khairallah et al, 2007).

Zr ve Mg çözeltileri pH kontrolünde %10'luk amonyak büret ile belirli hacimlerde ilave edilerek çöktürülmüş ve pH değişimi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3.1 grafikleri incelendiğinde, Zr için çökme işleminin pH 4 ve 9'da, Mg için pH 9'da olduğu görülmektedir. Literatürdeki yapılan çalışmalarda da adsorbanın hazırlanması için çalışma pH 4 ve 9 olarak çalışılmış olduğu görülmektedir (Taraftar,2006; Jakubus, 2003). Bu nedenle çalışmamızda adsorban hazırlama ortamı pH 9 olarak belirlenmiştir. Zr ve Mg çöktürmeleri için gerekli olan amonyak miktarı stokiyometrik olarak hesaplandıktan sonra fazla ilave edilmiştir. Hazırlanan adsorbanların süzüntülerinde çökmeden kalan magnezyum miktarı EDTA ile titrasyon yapılarak belirlenmiştir (Gündüz,1999).



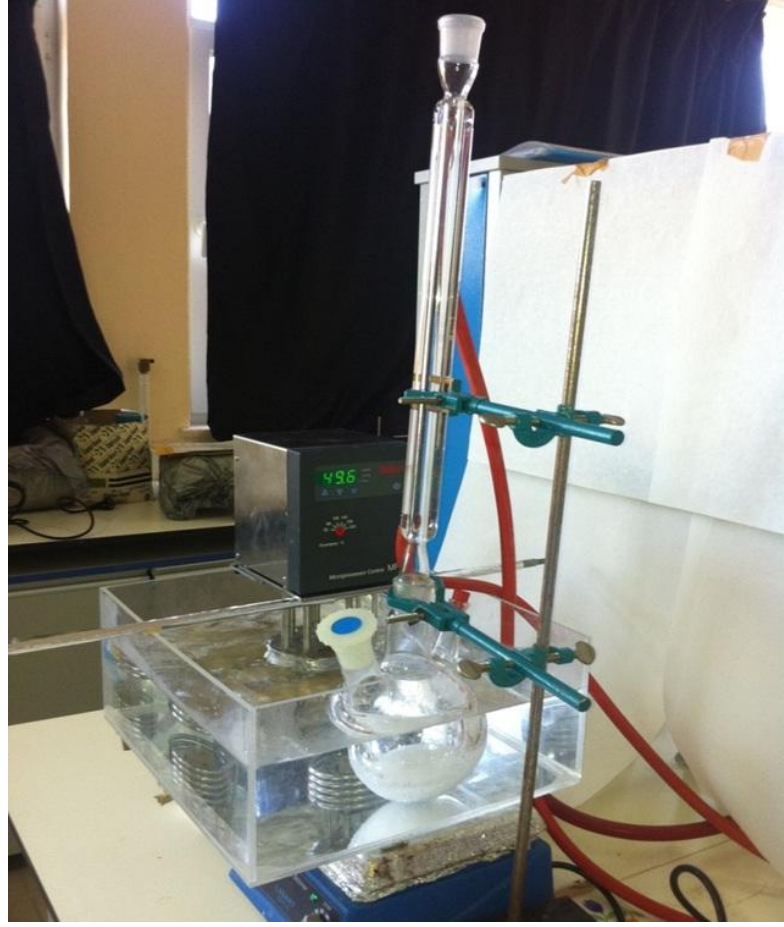
Şekil 3.1 Zr ve Mg çöktürmelerinde ilave edilen amonyak hacimlerine karşı pH değişimleri.

Adsorbanlar, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'dan başlanarak hidrotermal metod ile sentezlenmiştir. Uygun adsorbanın sentezi için zirkonyum çözeltisi, magnezyum çözeltisi, heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA) çözeltisi ve NH_4OH çözeltisi farklı uygulama sırası ve farklı koşullarda sentezleme işlemine sokulmuştur (Aramend'ia 2000, 2004; Tseng, 2011; Prasad, 2010; Tel, 2010). Sentezleme akım şeması ve deney düzeneği Şekil 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

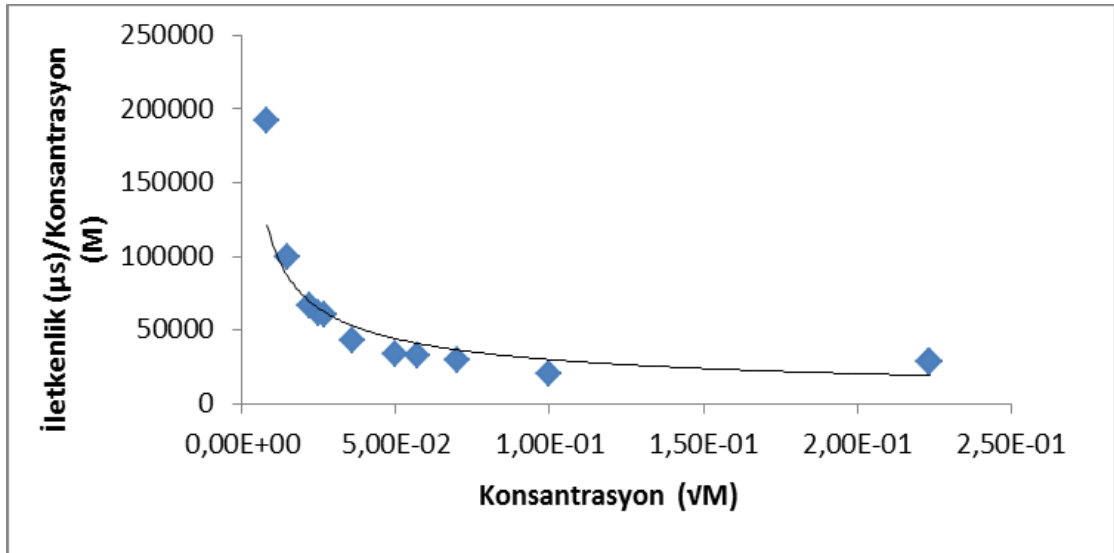


Şekil 3.2 Adsorban sentezi akım şeması.

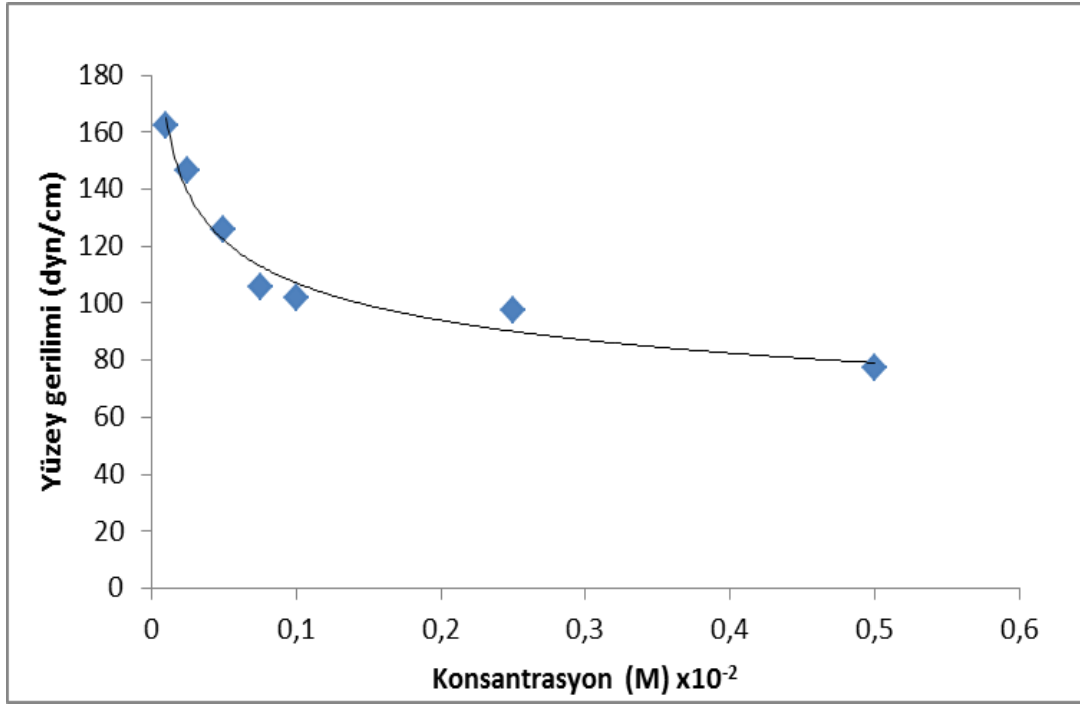
Hazırlanan HDTMA maddesinin iletkenlik ve yüzey geriliminin konsantrasyonla nasıl değiştiği deneysel olarak araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen verilere bağlı oluşturulan grafikler Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 3.4'e bakıldığında başlangıçta HDTMA konsantrasyonu ile iletkenlikte hızlı bir düşme olmaktadır. Ancak 5×10^{-2} M dan sonraki konsantrasyonlarda iletkenlik değerlerinin çok fazla değişmediği ve Şekil 3.5 incelendiğinde ise 2×10^{-3} M HDTMA konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda yüzey gerilimde önemli bir değişim görülmemektedir. Bu nedenle hazırlanan adsorbanda 5×10^{-3} M HDTMA çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Deney düzeneği.



Şekil 3.4 HDTMA iletkenliğinin konsantrasyon ile değişimi.



Şekil 3.5 HDTMA yüzey geriliminin konsantrasyon ile değişimi.

Adsorban sentezi için çeşitli koşullarda adsorban hazırlama işlemi uygulanmıştır. Bunlar kısaca şu şekildedir:

1 Numaralı Hazırlama: Zr/Mg:2/3 olacak şekilde 45 mL (1,5 g) zirkonyum çözeltisi ve 45 mL (2,25 g) magnezyum çözeltileri bir behere ilave edilmiştir. Oluşan çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine yavaş yavaş %10'luk amonyaktan (12 mL) damlatılmıştır. pHmetre kullanılarak pH kontrollünde jeller hazırlanmıştır. Jelli karışım pH'si 9 olduğunda amonyak ilavesi kesilerek jeller üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Bir saat karıştırıldıktan sonra bir gece dinlenmeye bırakılmıştır. Jel fazı süzüntüden santrifüj ile 6000 devir/dk'da ayrılmış ve %5'lik amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-1).

2 Numaralı Hazırlama: Zr/Mg:2/3 olacak şekilde 45 mL (1,5 g) zirkonyum çözeltisi ve 45 mL (2,25 g) magnezyum çözeltileri bir behere ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde %10'luk 12 mL amonyak hazırlanmıştır. Amonyak çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine yavaş yavaş Zr/Mg çözeltisi ilave edilmiştir. Jellerin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan jelli karışımın üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Bir saat karıştırıldıktan sonra bir gece dinlenmeye bırakılmıştır. Jel fazı süzüntüden santrifüj ile 6000 devir/dk'da ayrılmış ve %5'lik amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-2).

3 Numaralı Hazırlama: Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuştur. Üç boyunlu balona Zr/Mg:2/3 olacak şekilde 38,5 mL (1,15 g) Zr çözeltisi ve 41,5 mL (1,75 g) Mg çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 50 °C olunca çözelti üzerine yavaş yavaş %10'luk 35 mL amonyak damla damla eklenmiş ve oluşan jel üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Karışım bir saat karıştırıldıktan sonra 1 gece dinlenmeye bırakılmıştır. Jel fazı süzüntüden santrifüj ile 6000 devir/dk'da ayrılmış ve %5'lik amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-3).

4 Numaralı Hazırlama: Bu hazırlama yönteminde adsorban, 3 numaralı hazırlama yöntemindeki termostatlı ısıtıcı karıştırıcı yerine ultrasonik banyoda ısıtılarak hazırlanmıştır. Bunun için üç boyunlu balon, ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiştir. Üç boyunlu balona Zr/Mg:2/3 olacak şekilde 38,5 mL (1,15 g) Zr çözeltisi ve 37,5 mL (1,75 g) Mg çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 50 °C olunca çözelti üzerine yavaş yavaş %10'luk 35 mL amonyak damla damla ilave edilmiş ve oluşan jel üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Karışım bir saat karıştırıldıktan sonra 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Jel fazı süzüntüden santrifüj ile 6000 devir/dk'da ayrılmış ve %5'lik amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-4).

5 Numaralı Hazırlama: Bu hazırlama yönteminde sadece magnezyum adsorban termostatlı ısıtıcı karıştırıcıda hazırlanmıştır. Bunun için 1,56 g 49,5 mL Mg çözeltisi balona ilave edilmiştir. Balon, 50 °C'deki termostatlı ve su banyolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Çözelti üzerine %10'luk 19 mL amonyak damla damla eklenerek, oluşan jelli karışım bir saat karıştırıldıktan sonra 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Jel fazı süzüntüden santrifüj ile 6000 devir/dk'da ayrılmış ve %5'lik amonyak ile yıkanarak, jel 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Mg-5).

6 Numaralı Hazırlama: Bu hazırlama yönteminde ise adsorbanın termostatlı su banyolu karıştırıcıda karıştırma süreleri arttırılmıştır. Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuştur. Üç boyunlu balona öncelikle Zr/Mg:2/3 olacak şekilde 38,5 mL Zr çözeltisi ilave edilmiştir. Zr çözeltisi üzerine de 38 mL Mg çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 50 °C olunca çözelti üzerine yavaş yavaş %10'luk 35 mL amonyak damla damla ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla 6 saat bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Oluşan jel üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Organik ilavesinden sonra da aynı koşullarda 4 saat karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmış ve balon çeperinde kalan jel, % 5'lik 20 ml amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış, alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile

yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-6).

7 Numaralı Hazırlama: Bu hazırlama yönteminde, termostatlı su banyolu karıştırıcıda sadece Zr adsorban hazırlanmıştır. Deney düzeneğinde ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. 1 g Zr içeren 50 mL çözeltiyi su banyosunda bulunan balona ilave edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 50 °C olduktan sonra çözelti üzerine yavaş yavaş %10'luk 12 mL amonyak ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde bu sıcaklıkta 1 saat karıştırdıktan sonra balondaki jel karışımı bir behere aktarılmıştır. Balonun çeperindeki jel ise %5'lik 6,7 mL amonyak ile behere aktarılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış, alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 8,5 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 50 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr-7).

8 Numaralı Hazırlama: Bu hazırlama yönteminde, termostatlı su banyolu karıştırıcıda HDTMA ile Mg adsorban hazırlanmıştır. Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuş ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. Balona 49 ml (1,55 g) Mg çözeltisini ilave edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 50 °C olduktan sonra çözelti üzerine yavaş yavaş 18,7 mL %10'luk amonyak ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde bu sıcaklıkta 6 saat karıştırdıktan sonra balondaki jel karışımı üzerine 25 mL 5 mM HDTMA ilave edilmiştir. Jel karışımı, organik madde ilavesinden sonra 4 saat bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı bir behere aktarılmış ve balon çeperinde kalan jel, % 5'lik 10,7 mL amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 12,9 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 50 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Mg/HDTMA-8).

9 Numaralı Hazırlama: 25 mL 5 mM HDTMA ve %10'luk 35 mL amonyak bir balona ilave edilmiş ve balon, ultrasonik banyoya yerleştirilerek 30 dk titreştirilmiştir. Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuş ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. Üç boyunlu balona 38,5 mL (1,15 g) Zr ve 39,4 ml (1,75 g) Mg ilave edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 50 °C olması için beklenmiştir. Zr/Mg karışımı üzerine ultrasonik banyoda 30 dk titretilen organik-amonyak karışımı peristaltik pompa yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Karışım, karıştırıcı üzerinde 50 °C sıcaklıkta 10 saat karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmış ve balon çeperinde kalan jel, % 5' lik 20 mL amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüde 50 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-9).

10 Numaralı Hazırlama: Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuş ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiş, balona 38,5 mL (1,15 g) Zr ve 38,9 mL (1,75 g) Mg ilave edilmiştir. Karışımın sıcaklığının 50 °C' ye gelmesi için bir süre beklenmiştir. %10' luk 35 mL amonyak ile 25 mL 20mM HDTMA bir beherde karıştırılmıştır. Peristaltik pompa yardımıyla amonyak–organik karışımı Zr/Mg karışımı üzerine damla damla ilave edilmiştir. Karışım, karıştırıcı üzerinde 50 °C sıcaklıkta 10 saat karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmıştır ve balon çeperinde kalan jel, % 5'lik 20 mL amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüvde 50 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-10).

11 Numaralı Hazırlama: Deney düzeneği sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. Balona 38,5 mL (1,15 g) Zr ve 38 mL (1,75 g) Mg ilave edilmiştir. Karışımın sıcaklığının 50 °C' ye gelmesi için bir süre beklenmiştir. %10'luk 35 mL amonyak, peristaltik pompa yardımıyla Zr/Mg karışımına damlatarak ilave edilmiş ve karışım, 50 °C' de 6 saat karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmış ve balon çeperinde kalan jel, % 5' lik 20 ml amonyak yardımıyla alınmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış, alttaki jel faz, santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüvde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır. Kuruyan adsorban, 500 °C'de 2 saat kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon olmuş adsorban iki kısma ayrılmıştır. Bir kısmına 25 mL 5 mM HDTMA ile çalkalama yapılmış ve 50 °C'de kurutulmuştur (Zr/Mg/HDTMA-11b), geri kalan adsorban (Zr/Mg/HDTMA-11a) ise kalsinasyondan sonra herhangi bir işleme sokulmamıştır.

12 Numaralı Hazırlama: Deney düzeneği sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. Balona 38,5 mL (1,15 g) Zr ve 38 mL (1,75 g) Mg ilave edilmiştir. Karışımın sıcaklığının 50 °C' ye gelmesi için bir süre beklenmiştir. %10'luk 35 mL amonyak, peristaltik pompa yardımıyla Zr/Mg karışımına damlatarak ilave edilmiştir. Oluşan jelli karışım 50 °C'de 6 saat karıştırılmıştır. Altı saatin sonunda 25 mL 15 mM HDTMA çözeltisi yavaşça jel karışımına ilave edilmiş ve karıştırma işlemi aynı koşullarda dört saat daha sürdürülmüştür. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmış ve balon çeperinde kalan jel, % 5' lik 20 mL amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış ve alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvısından ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüvde 55 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg/HDTMA-12).

13 Numaralı Hazırlama: Termostatlı ve su banyolu ısıtıcı düzeneği, manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuş ve su banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilmiştir. Balona 38,5 mL (1,15 g) Zr ve 39 mL (1,75 g) Mg ilave edilmiş, % 10'luk 35 mL amonyak, peristaltik pompa yardımıyla Zr/Mg karışımı üzerine damla damla ilave edilmiştir. Karışım, karıştırıcı üzerinde 50 °C sıcaklıkta 10 saat karıştırılmıştır. Balondaki jel karışımı, bir behere aktarılmıştır ve balon çeperinde kalan jel, % 5'lik 20 mL amonyak yardımıyla behere aktarılmıştır. Beherdeki jel karışımı 3 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen jel karışımı üzerindeki sıvı faz ayrılmış alttaki jel faz ise santrifüjle 6000 devir/dk'da santrifüj edilerek iyice sıvıdan ayrılmış ve kalan jel %5'lik 25 mL amonyak ile yıkanmıştır. Yıkanan jel etüvde 50 °C'de kurutulmuş ve havanda iyice parçalanmıştır (Zr/Mg-13). Çizelge 3.1'de adsorban hazırlama işlemleri özet olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1 Adsorban hazırlama işlemleri.

Örnek	Zr	Mg	%10 NH ₃	Karıştırma	HDTMA	Karıştırma	Sıcaklık
Zr/Mg/HDTMA-1	1,5 g	2,25 g	12 mL	-	5 mM	1 saat	Oda sıcaklığı
			Zr/Mg üzerine				
Zr/Mg/HDTMA-2	1,5 g	2,25 g	12 mL	-	5 mM	1 saat	Oda sıcaklığı
			NH ₃ üzerine				
Zr/Mg/HDTMA-3 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	-	5 mM	1 saat	50 °C
Zr/Mg/HDTMA-4 (ultrasonikte)	1,15 g	1,75 g	35 mL	-	5 mM	1 saat	50 °C
Mg-5 (su banyosunda)	-	1,56 g	19 mL	-	-	1 saat	50 °C
Zr/Mg/HDTMA-6 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	6 saat	5 mM	4 saat	50 °C
Zr-7 (su banyosunda)	1 g	-	12 mL	-	-	1 saat	50 °C
Mg/HDTMA-8 (su banyosunda)	-	1,55 g	18,7mL	6 saat	5 mM	4 saat	50 °C
Zr/Mg/HDTMA-9 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	-	5 mM	10 saat	50 °C
			Organik ve amonyak ultrasonikte karıştırıldı.				
Zr/Mg/HDTMA-10 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	-	20 mM	10 saat	50 °C
			Organik ve amonyak beherde karıştırıldı.				
Zr/Mg/HDTMA-11a	1,15 g	1,75 g	35 mL	6 sa	Kalsinasyon	-	50 °C
Zr/Mg/HDTMA-11b						5 mM	1 gece
Zr/Mg/HDTMA-12 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	6 saat	15 mM	4 saat	50 °C
Zr/Mg-13 (su banyosunda)	1,15 g	1,75 g	35 mL	10 saat	-	-	50 °C

Hazırlanan adsorbanlardan yüzey analizinde (SEM), 6 numaralı hazırlama yöntemi (Zr/Mg/HDTMA-6) homojen görünüme sahip olması, çöktürme veriminin yüksek olması ve zeta potansiyeli ölçümünde daha negatif değere (-11,8) sahip olması nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinde tercih edilmiştir.

3.1.3 Adsorbanların karakterizasyonu

Sentezlenen adsorbanların, boyut ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal ve kristal özellikleri X-Isını Difraktometresi (XRD), yüzey özellikleri ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile incelenmiştir.

3.2. Deneysel Metot

3.2.1 Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini (Wang et al, 2007; Wei, et al, 2007)

Arsenazo-III uranyumun spektrofotometrik olarak tayinine izin veren organik bir reaktiftir. Uranyum ile kırmızı renkli kompleks oluşturur. Maksimum adsorpsiyon dalga boyu 650 nm'dir.

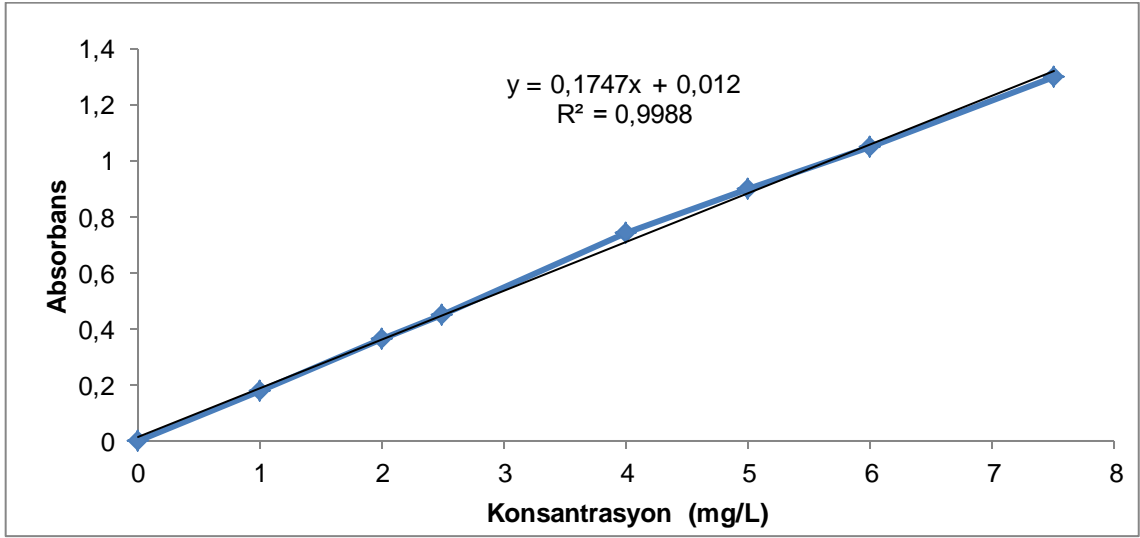
Adsorpsiyon işlemi sonrası süzüntüden 1 mL alınır, 25 mL'lik balon jofeye konur. 5 mL kloroasetik asit sodyum asetat (pH 2.5) tamponu ve % 0,1'lik Arsenazo – III reaktifi katılır. Saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. 10 dk beklenecek şekilde spektrofotometrede 650 nm'de köre karşı absorbansı ölçülür.

Kullanılan reaktifler:

- Kloroasetik asit sodyum asetat (pH 2.5) tamponu: 2.3623 gr Kloroasetik asit 220-230 mL beher içinde çözülür ve karıştırıcıda 1 M NaOH ilavesiyle pH 2.5 'e ayarlanır. Sonra balon jofede saf su ile 250 mL'ye tamamlanır.

- %0,1 lik arsenazo-III : 10 mg su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlanır.

Şekil 3.6'da Arsenazo-III ile oluşturulan kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil 3.6 Spektrofotometrik Arsenazo-III yönteminde kullanılan uranyum kalibrasyon grafiği.

3.2.2 Uranyum alım denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan uranyum çözeltileri 1000 ppm'lik $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. ZrMg adsorban üzerine sulu çözeltilerden uranyum alım denemeleri, kesikli (batch) yöntem ile GFL-1083 model termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı bütün denemelerde sabit tutulmuştur. Uranyum asetat çözeltisinin pH ayarlamaları NH_4OH ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak pH=3,5 olacak şekilde ayarlanmıştır ve daha sonra adsorpsiyon denemeleri, 0,0125 g adsorban örnekleri ve 25 mL uranyum çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon, 6000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilerek yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan uranyum miktarı, Arsenazo-III yöntemiyle spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

Elde edilen veriler, aşağıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = [(m_i - m_s) / m_i] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, m_i başlangıçta çözeltideki uranyum miktarı(μg) , m_s adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan uranyum miktarını(μg) göstermektedir.

K_d (dağılım katsayısı) değerleri ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$K_d = [(C_i - C_e) / C_e] \times V/m \text{ (mL/g)} \quad (3.2)$$

Burada, C_i başlangıçtaki, C_e dengedeki uranyum konsantrasyonu (ppm), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarı (g) göstermektedir.

3.2.3 Geri alım denemeleri

Geri alım denemeleri değişik konsantrasyonlarda H_2SO_4 , $NaHCO_3$, CH_3COONa , NH_4Cl , okzalik asit, HNO_3 ve NH_4NO_3 çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. U^{+6} yüklenmiş 0,0125 g adsorban ile bu çözeltiler kesikli (batch) sistem kullanılarak, termostatlı ve su banyolu çalkalayıcıda temas ettirilmiştir. Alım denemelerinden sonra, adsorban santrifüjle 6000 devir/dk'de çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltide kalan U^{+6} miktarı spektrofotometrik olarak Arsenazo-III yöntemi ile saptanmıştır. Yüzde geri alım aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

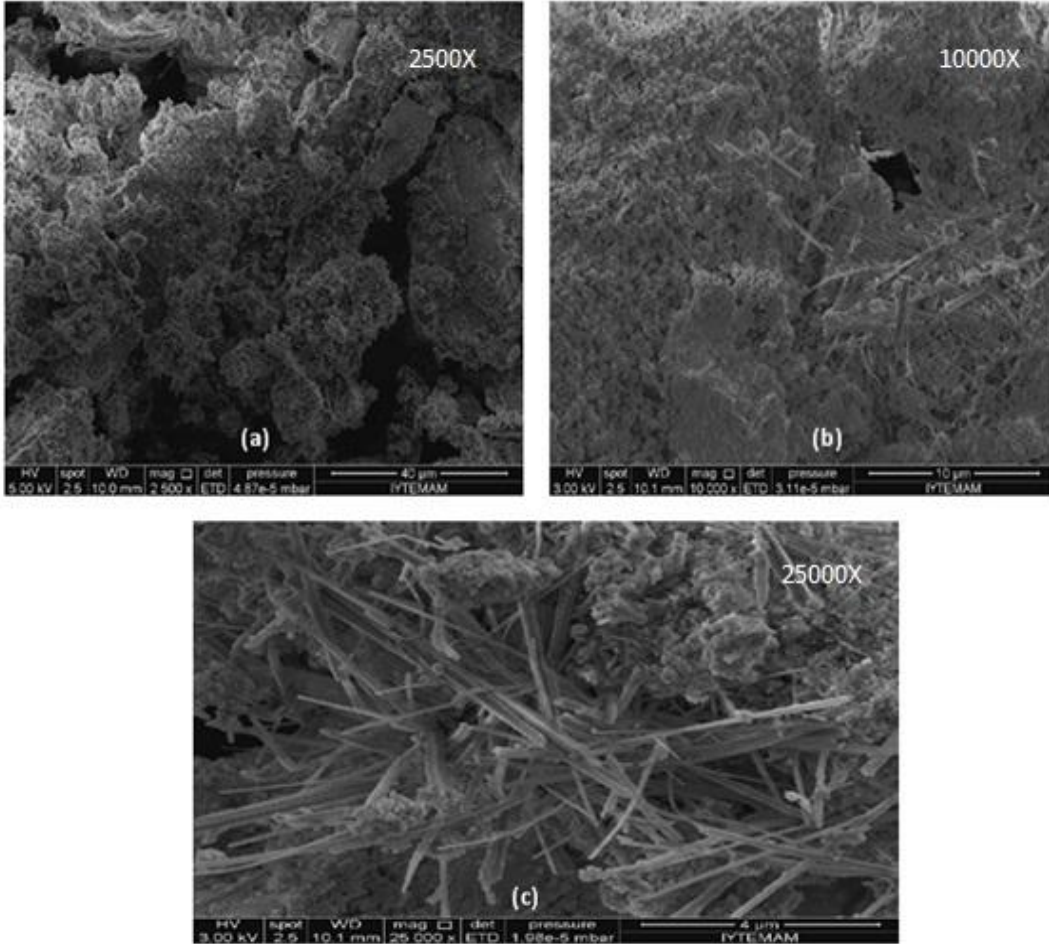
$$\% \text{ Geri Alım} = \frac{\text{Çözeltiye geçen uranyum miktarı}}{\text{Adsorbanda yüklü uranyum miktarı}} \times 100 \quad (3.3)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

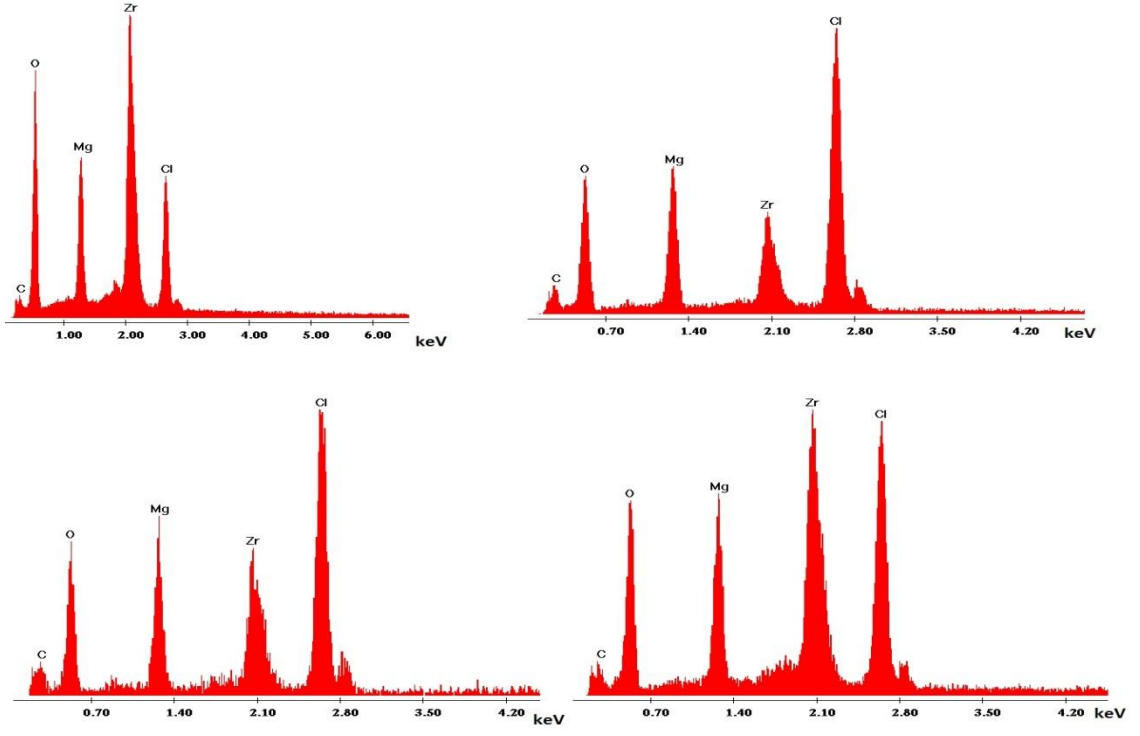
4.1. Zr/Mg Örneklerin Yapısal Analizi

4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) /EDS sonuçları

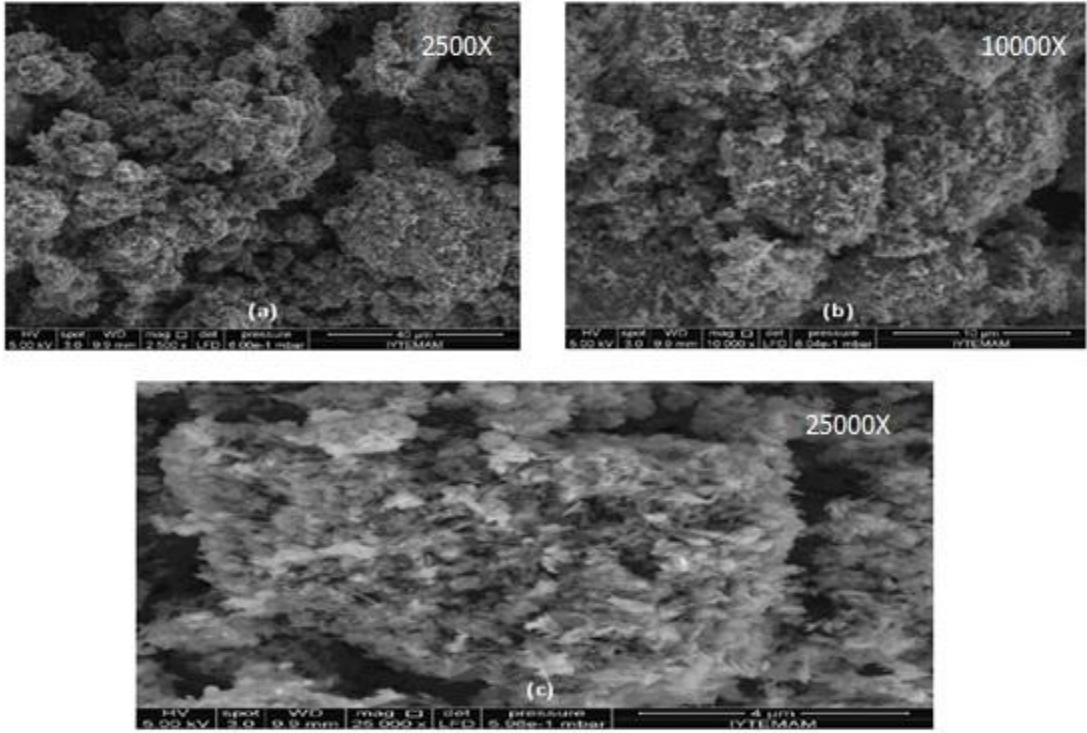
Sentezlenen 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı yöntemlerle hazırlanan adsorbanların farklı boyutlarda SEM görüntüleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü MAM'da Phillips XL-30S marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmış ve Şekil 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Cihaza bağlı olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi (EDS)'nin gözenek yapısındaki elementler ise Şekil 4.2, 4.4, 4.6 ve 4.8'de verilmiştir.



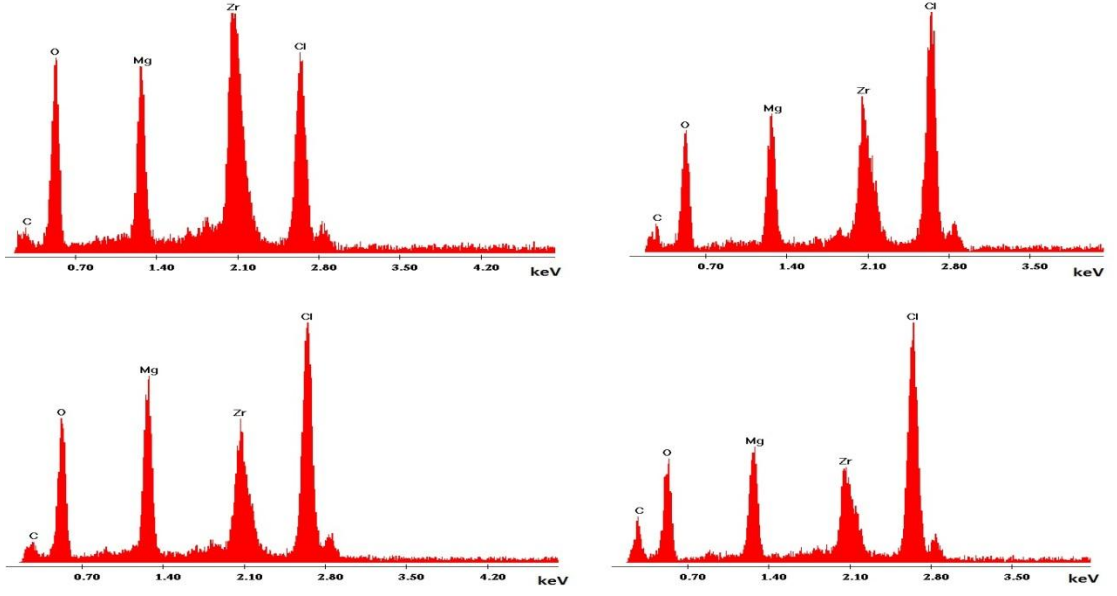
Şekil 4.1 Zr/Mg/HDTMA-1 adsorbanın SEM görüntüsü; (a)2500x, (b)10000x, (c) 25000x.



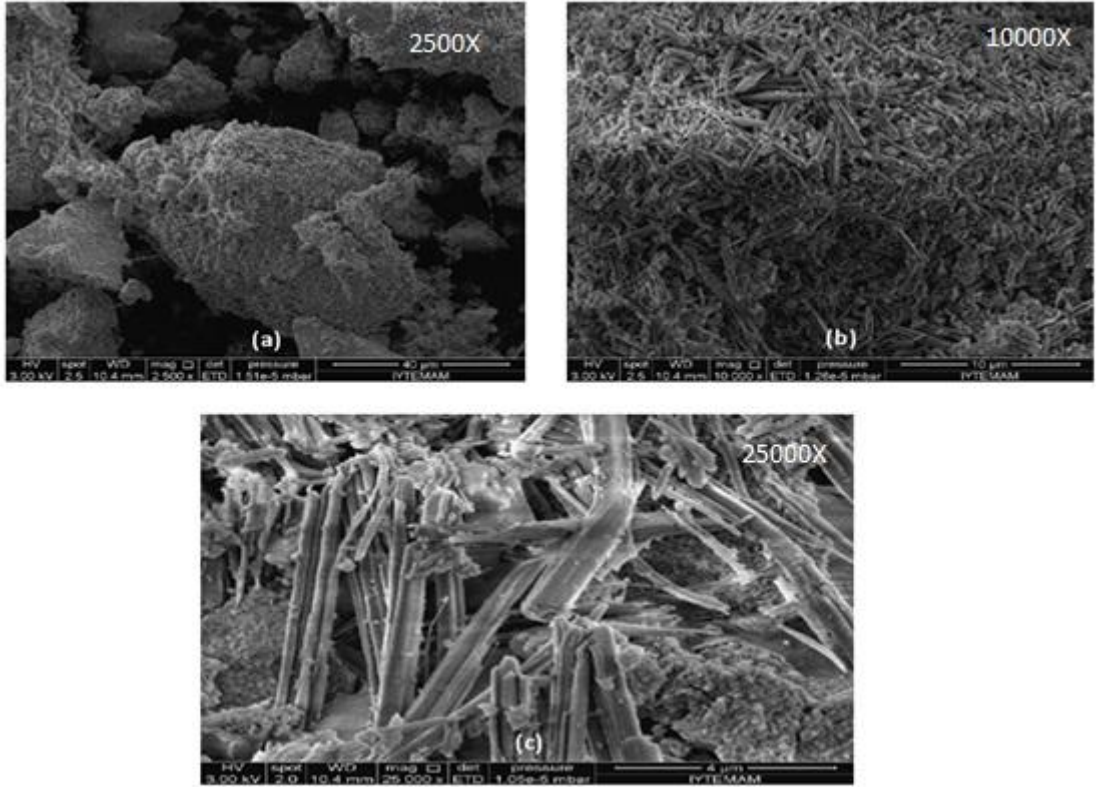
Şekil 4.2 Zr/Mg/HDTMA-1 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı.



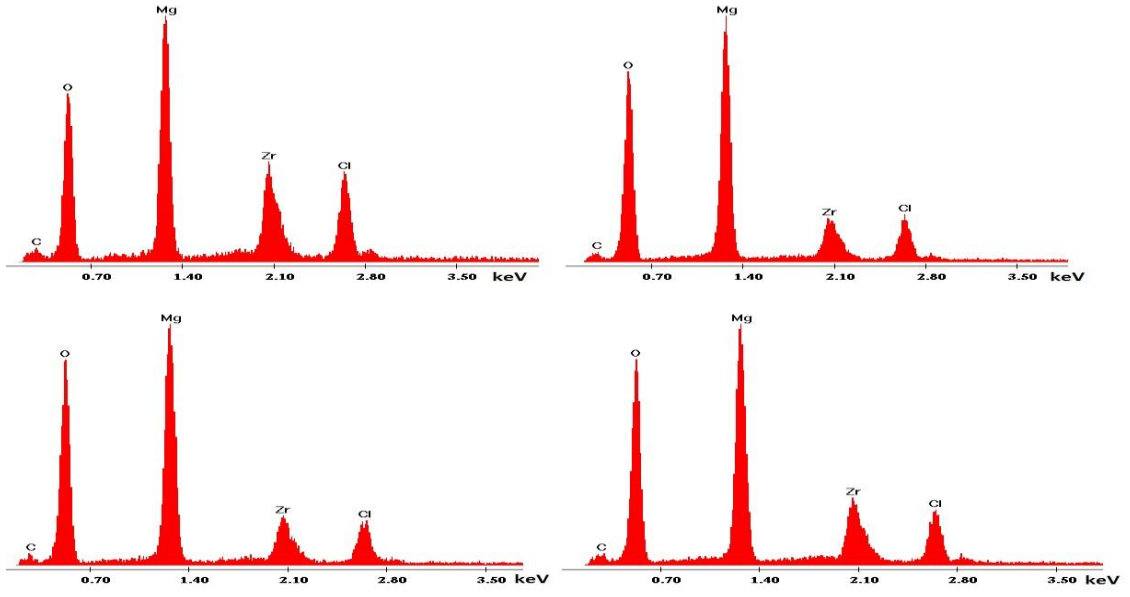
Şekil 4.3 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x.



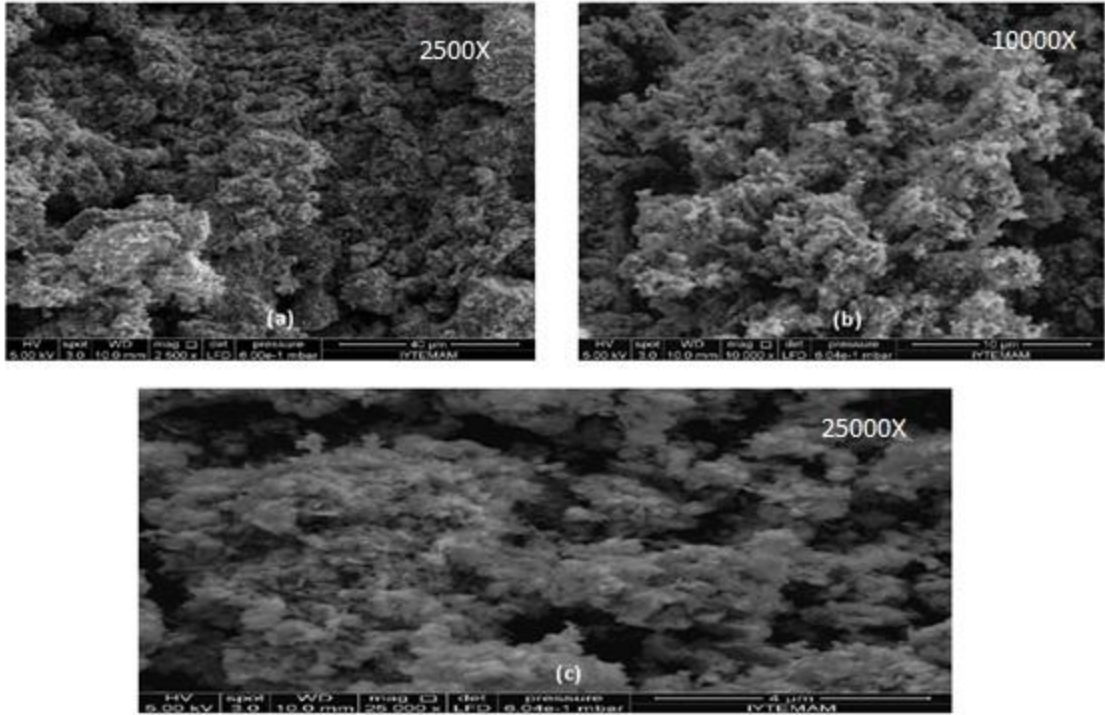
Şekil 4.4 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı.



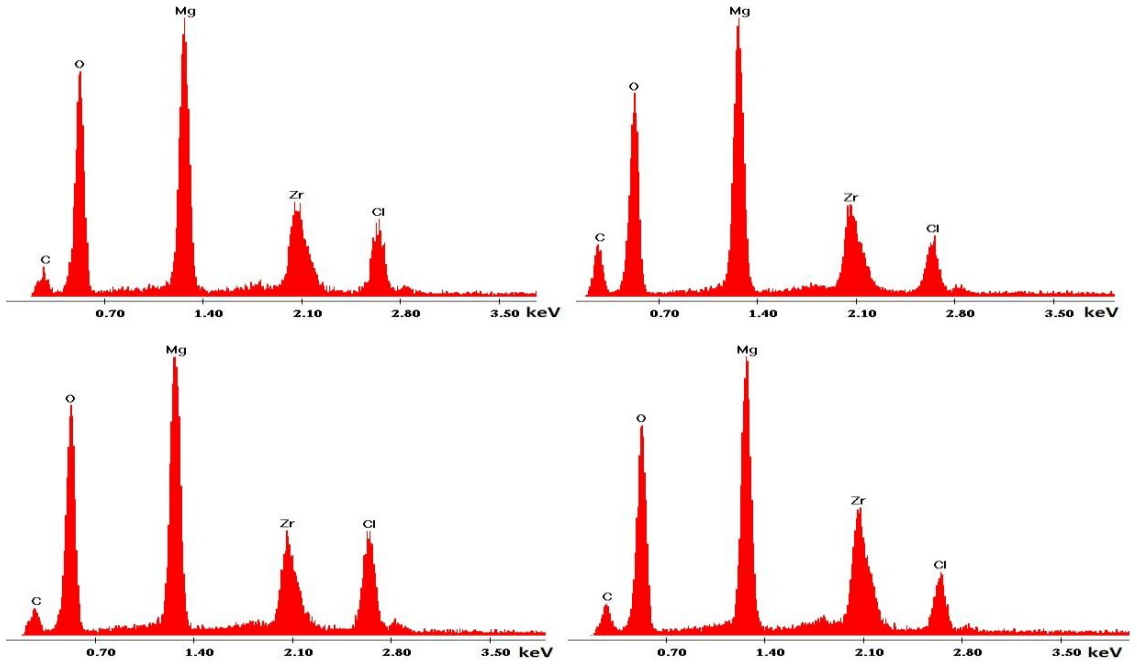
Şekil 4.5 Zr/Mg/HDTMA-3 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x.



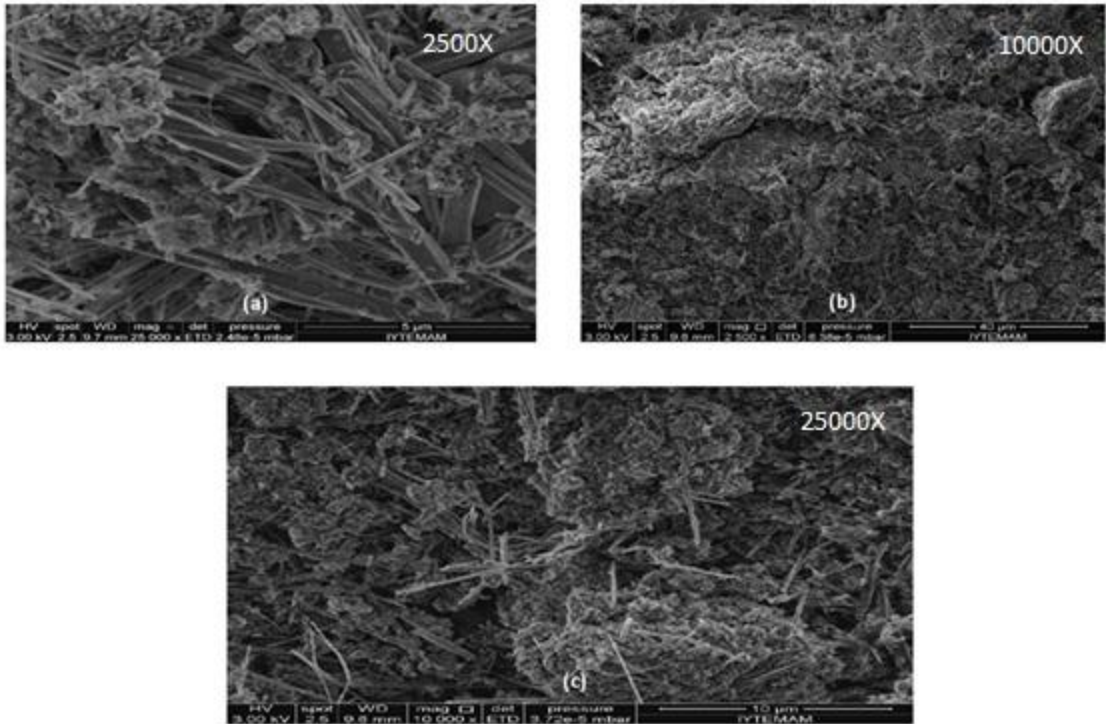
Şekil 4.6 Zr/Mg/HDTMA-3 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı.



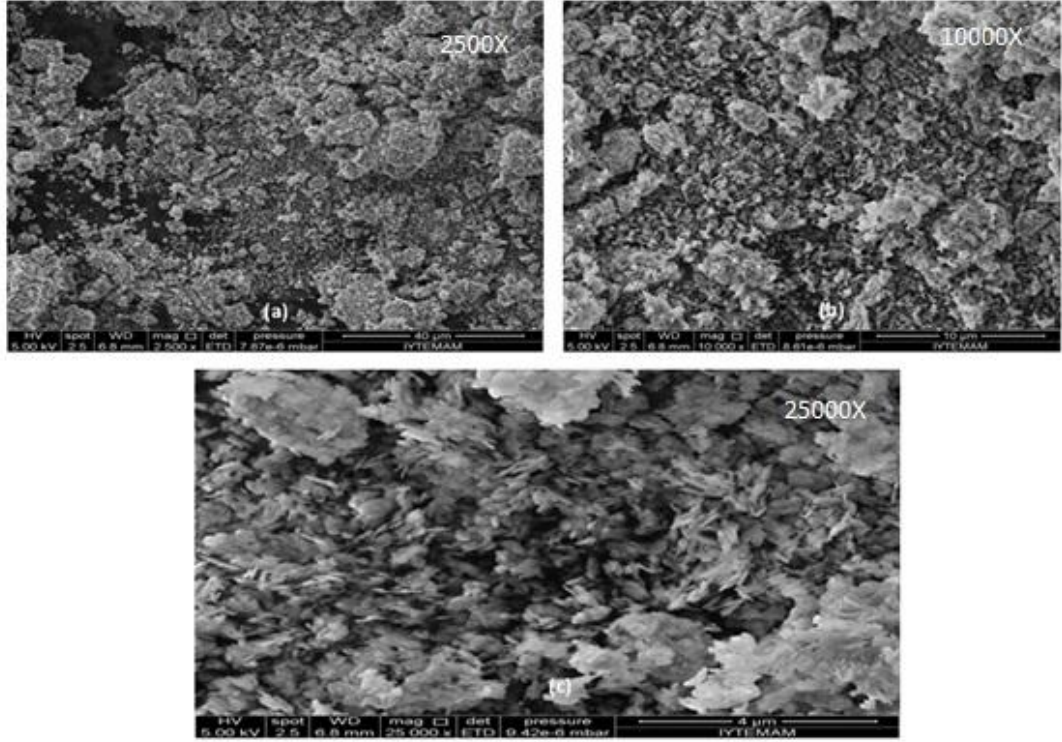
Şekil 4.7 Zr/Mg/HDTMA-4 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x.



Şekil 4.8 Zr/Mg/HDTMA-4 adsorbanın farklı bölgelerden alınmış EDS dağılımı.



Şekil 4.9 Mg-5 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x.

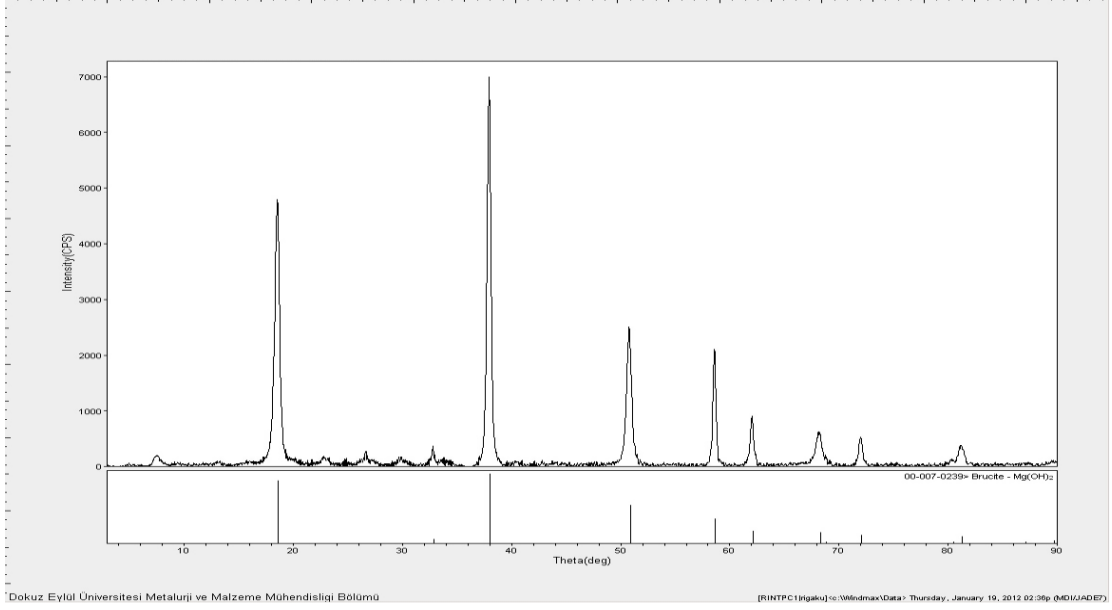


Şekil 4.10 Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanın SEM görüntüsü (a)2500x, (b) 10000x, (c) 25000x.

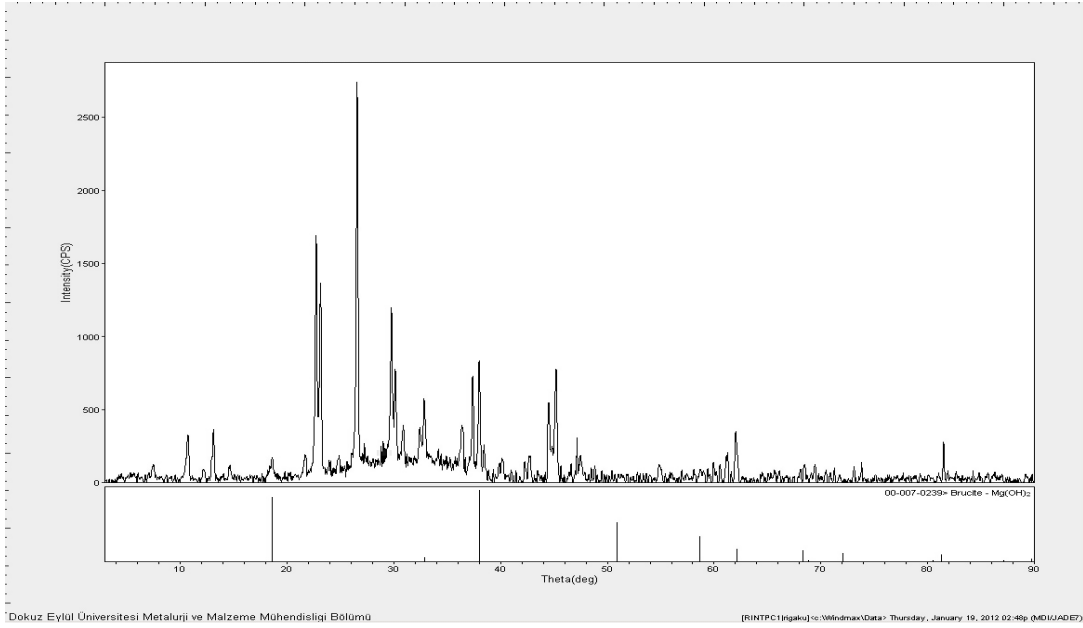
4.1.2 Zr/Mg örneklerin XRD (X-Işını Difraksiyonu) diyagramı

Mg-5 ve Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanlarının XRD analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Analize ait diyagramlar Şekil 4.11'de ve Şekil 4.12'de verilmektedir.

Mg-5, sadece Mg derişik amonyak ile jelleşmeye maruz bırakılmıştır. Jelleşme sonucunda $Mg(OH)_2$ elde edildiği Şekil 4.11'de görülmektedir. Zirkonyumun amonyak veya sodyum hidroksit ile jel olarak çöktürülmesi amorf yapıdadır. Bu amorf yapının XRD diyagramı yoktur (İnan, 2004). Bu nedenle zirkonyum içeren kompozit malzemenin XRD diyagramı, standart diyagram görüntülerine uymamıştır. Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın diyagram görüntüsü Şekil 4.12'de görülmektedir.



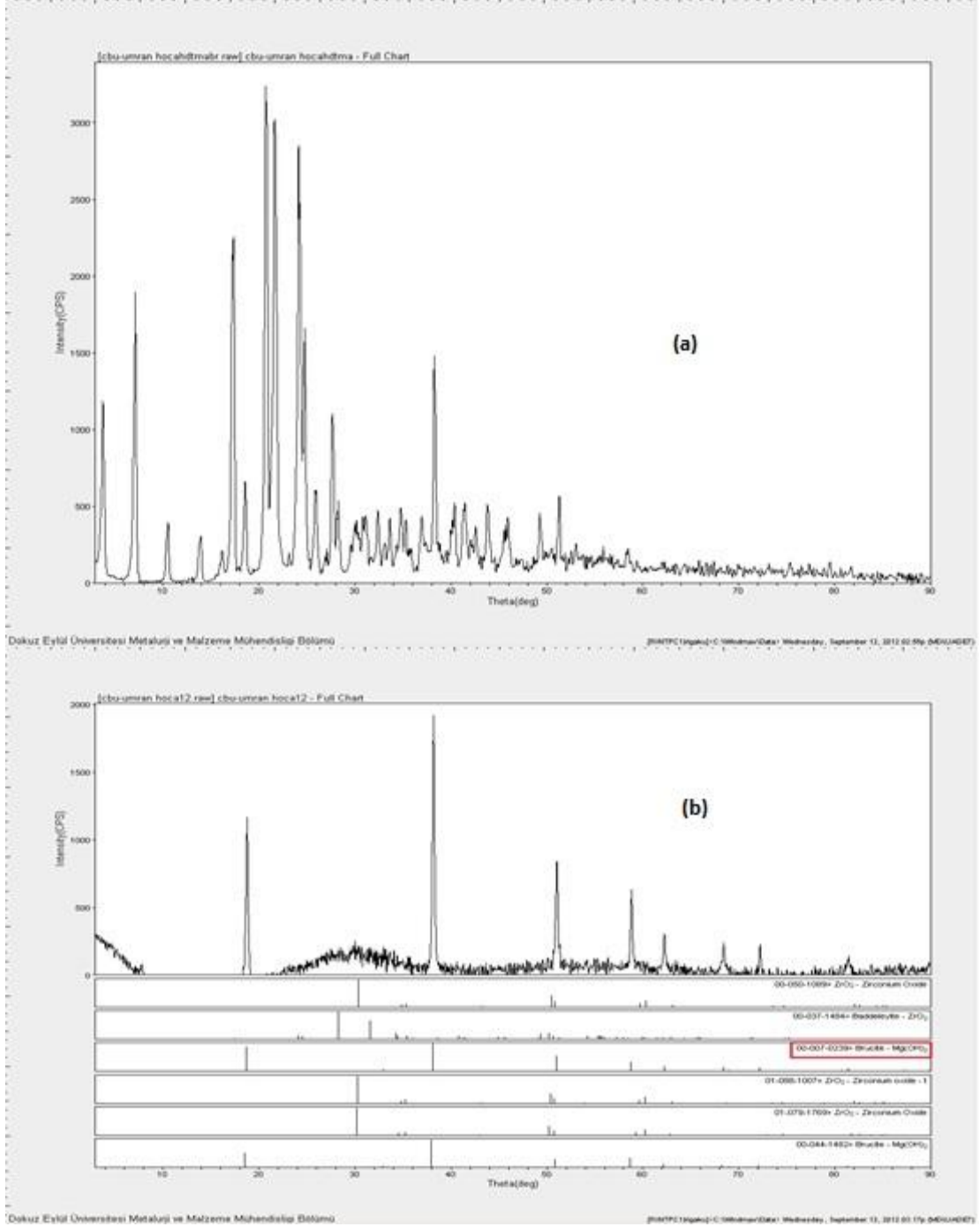
Şekil 4.11 Mg-5 adsorbanın [(Mg(OH)₂] XRD diyagramı.



Şekil 4.12 Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın XRD diyagramı.

Şekil 4.12'de Zr/Mg/HDTMA-2 adsorbanın diyagramına baktığımızda diyagramın Mg(OH)₂ standart diyagramına uyduğu, ancak zirkonyum bileşiklerinden herhangi birinin

standart diyagramına uymadığı görülmüştür. Bunun nedeni zirkonyumun amorf yapısından kaynaklanmaktadır (İnan, 2004; Çetinkaya, 2006).

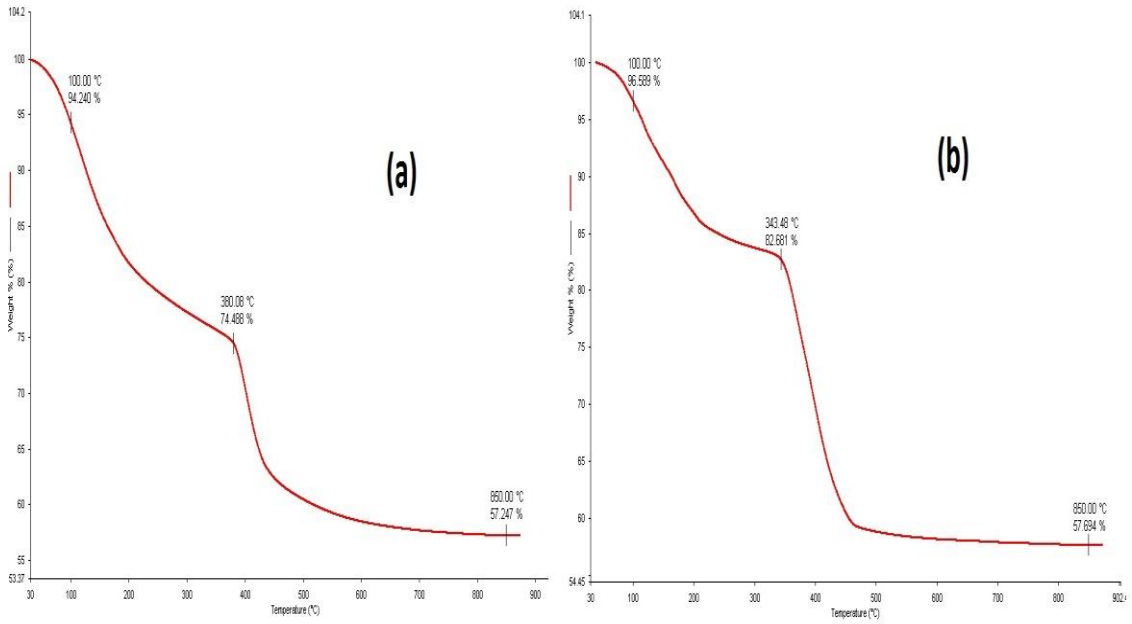


Şekil 4.13 XRD diyagramı (a) HDTMA organik maddesinin, (b) Zr/Mg/HDTMA-10 adsorbantının diyagramı.

Şekil 4.13 (b) de görüldüğü gibi Zr/Mg/HDTMA-10 adsorbanın diyagramında 18,9; 38,3; 51,1; 58,9 2θ (deg) pikleri XRD görüntüsünün altındaki saf $Mg(OH)_2$ diyagram görüntüsü aralığındaki diyagram piklerine uymaktadır.

4.1.3 TGA (Termogravimetrik Analiz)

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü MAM'da alınan Zr/Mg/HDTMA-3 ve Mg-5 adsorbanlarının TGA görüntüleri Şekil 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.15 Örneklerin TGA görüntüleri: (a), Zr/Mg/HDTMA-3 adsorban; (b), Mg-5 adsorban.

Mg-5 adsorban saf $Mg(OH)_2$, 100 ile 343 °C arasında kütle kaybı %16 iken Zr/Mg/HDTMA-3 adsorbanda kütle kaybı %20 olduğu görülmüştür. Organik ile modifikasyonda termal kararlılık değişmemektedir. Pang (2011) ve arkadaşları tarafından yapılan hegzagonal $Mg(OH)_2$ nano parçacıklarda da 393 °C'ye kadar kararlı olduğu 393-430 °C arası kütle kaybının %30,8 olduğu belirtilmektedir. (a) 343-460 arası kütle kaybı % 62,6 iken (b) 380-460 % 59,4 olmuştur.

4.1.4 Zr/Mg örneklerin yüzey analizleri

Sentezlenen adsorbanların yüzey alanı ölçümü Quantachrome NovaWin2 marka cihaz ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapılmıştır.

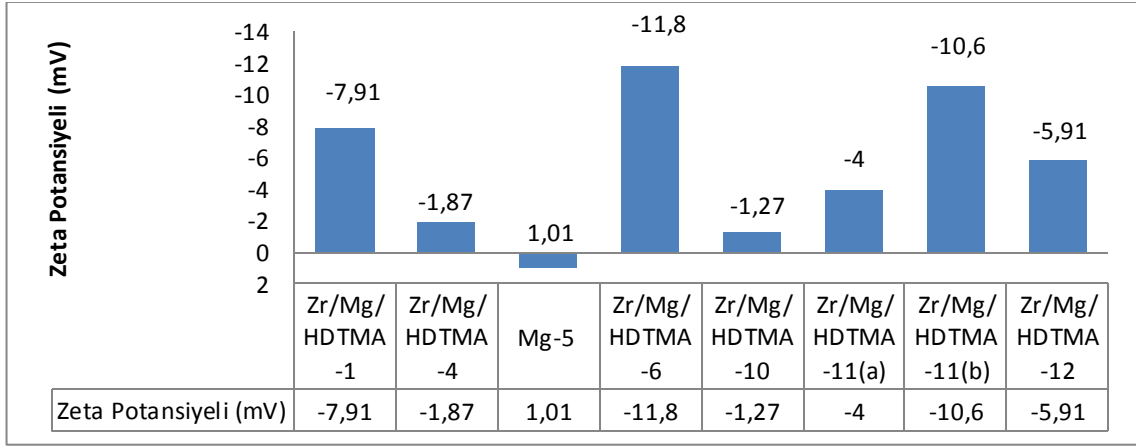
Çizelge 4.1 Hazırlanan adsorbanların BET yüzey alanları.

Adsorban hazırlama yöntemi	Adsorbanın BET yüzey alanı (m ² /g)
Zr/Mg/HDTMA-1	52,6
Zr/Mg/HDTMA-2	60,7
Zr/Mg/HDTMA-3	60,8
Zr/Mg/HDTMA-4	60,5
Mg-5	29,6
Zr/Mg/HDTMA-6	57,9
Zr/Mg/HDTMA-11a	130,9
Zr/Mg/HDTMA-11b	68,5

Çeşitli hazırlama yöntemlerine göre hazırlanan adsorbanların BET yüzey alanları, Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yüzey alanı verileri incelendiğinde, 5 numaralı adsorbanın BET yüzey alanı (29,6 m².g⁻¹), Zr/Mg kompozit adsorbanın BET yüzey alanının (60 m².g⁻¹) yarısı kadar olduğu görülmüştür. Diğer hazırlama yöntemlerinde ise BET yüzey alanlarında çok fazla bir değişme olmadığı görülmüştür. Ancak kalsinasyona bırakılan adsorban (Zr/Mg/HDTMA-11a)'ın yüzey alanı kalsinasyon işlemiyle artmış (130,9 m².g⁻¹) organik ile muamele edildikten sonra ise düşmüştür (Zr/Mg/HDTMA-11b=68,5 m².g⁻¹).

4.1.5 Zeta potansiyeli ölçümleri

Zeta potansiyeli ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında MALVERN Nano ZS90 cihaz ile yapılmıştır. 25 mL suyun pH'si 3,5 değerine ayarlanmıştır ve 0,025 g katı örnekleri ile 2 saat çalkalanmıştır. Askıdaki parçacıkların Zeta ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.16 Bazı adsorbanların zeta potansiyel değerleri.

Sadece Mg-5 adsorban (5 numara) artı olurken Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanın zeta potansiyeli en yüksek negatif değere sahip olduğu (-11,8 mV) görülmüştür.

4.2. Optimum Uranyum Alım Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1 pH'nin etkisi

6 numaralı hazırlama yöntemi ile sentezlenen adsorban ile yapılan adsorpsiyon işlemine, pH'nin etkisini incelemek için pH= 3-9 aralığında olacak şekilde 75 ppm'lik uranil asetat çözeltileri hazırlanmıştır. 0.0125 g adsorban, 75 ppm'lik 25 mL uranil asetat çözeltisi ile 25 °C'de 2 saat çalkalayıcıda çalkalanmıştır. pH ayarlamaları Hanna HI 221 marka pH metre kullanılarak NH₃ ve HNO₃ çözeltileri ile yapılmıştır. Ancak Adsorpsiyon süresinin sonunda her bir çözeltinin son pH'nin 9,80-10 aralığında olduğu görülmüştür. Çalkalama başladıktan çok kısa süre sonra pH yükselmiştir. Bu yüzden adsorpsiyon parametrelerinde pH aralığı çalışılmamıştır. Çalkalama için başlangıç uranyum pH 3,5'a ayarlanarak diğer parametrelerin incelenmesine geçilmiştir.

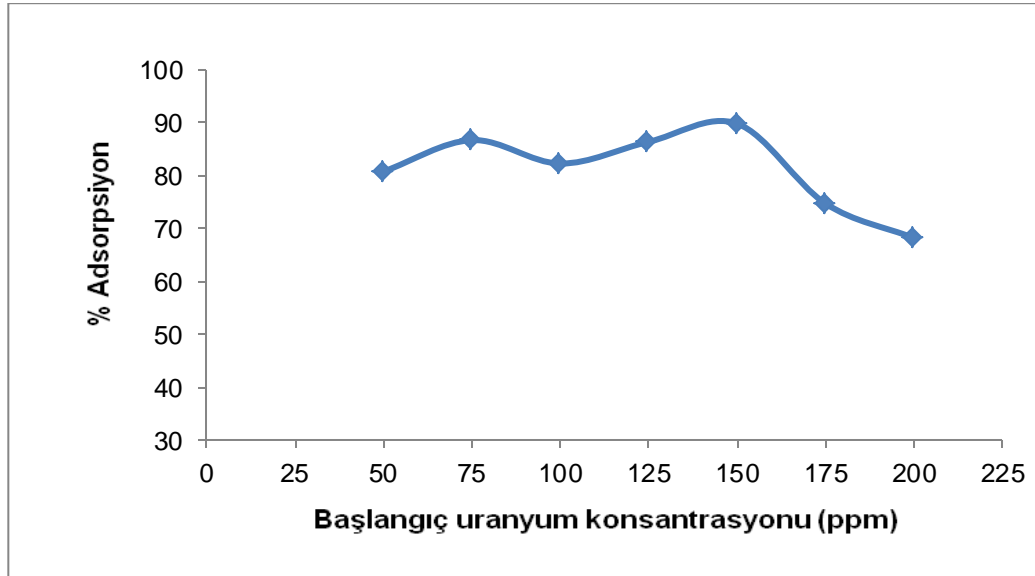
4.2.2 Uranyum konsantrasyonunun etkisi

Çeşitli konsantrasyonlarda (50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 ppm) hazırlanan 25,0'er mL'lik uranil asetat çözeltilerinin pH'leri seyreltik NH₄OH ve HNO₃ çözeltileri ile 3,5'a ayarlanmıştır. Her bir örneğe 0,0125 g Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban ilave edilmiştir. Örnekler termostatlı çalkalayıcıda 20 °C'de, 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu konsantrasyonlarda adsorban tarafından tutulan uranyum miktarları ile hesaplanan dağılım katsayısı (Kd) değerleri Çizelge 4-2 ve Şekil 4.17'de görülmektedir.

Çizelge 4.2 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

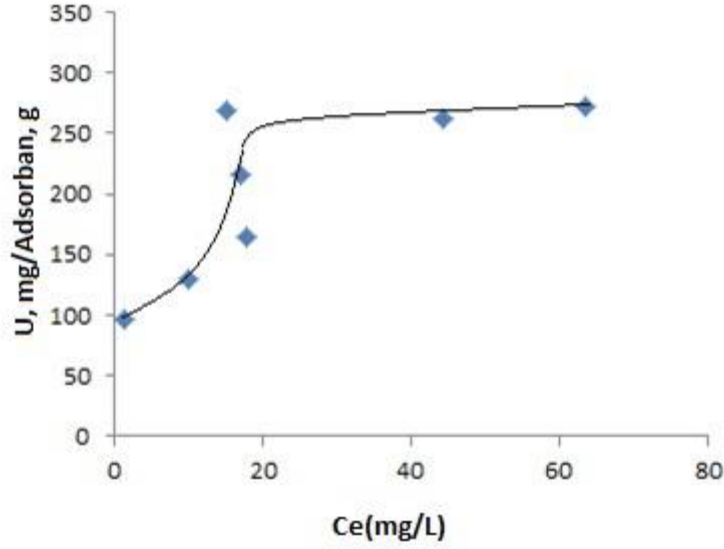
(m: 0,0125g, pH:3,5 V:25 mL, Sıcaklık: 20 °C, pH: 3,5, Süre:120 dk.)

Başlangıçtaki U konsantrasyonu (ppm)	Çözeltide kalan U konsantrasyonu (ppm)	Adsorplanan U konsantrasyonu (ppm)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
50	9,6	40,4	80,8	8419
75	10,0	65,1	86,7	13069
100	17,7	82,3	82,3	9299
125	17,0	108,0	86,4	12725
150	15,3	134,8	89,8	17674
175	44,2	130,8	74,7	5915
200	63,5	136,5	68,2	4295



Şekil 4.17 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 4.16'de görüldüğü gibi Zr/Mg/HDTMA-6 kompozit adsorbanın adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç uranyum konsantrasyonu 150 ppm'e kadar artma görülmüştür. Başlangıç uranyum konsantrasyonu 150 ppm geçtikten sonra adsorpsiyon yüzdesi sürekli azalmıştır. Uranyum konsantrasyonu 150 ppm olduğunda en yüksek alım verimi (%89,8) ve Kd (17674mL/g) değeri elde edilmiştir. 75 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonunun alım verimi (%86,7) ve Kd (13069 mL/g) çıkmıştır. 75 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonu verimi ile 150 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonu verimleri birbirine çok yakın olması ve yüksek derişimde uranyum konsantrasyonu ile çalışma sakıncalarından dolayı, 75 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonu ile çalışılma tercih edilmiştir.



Şekil 4.18 Adsorpsiyon denge eğrisi.

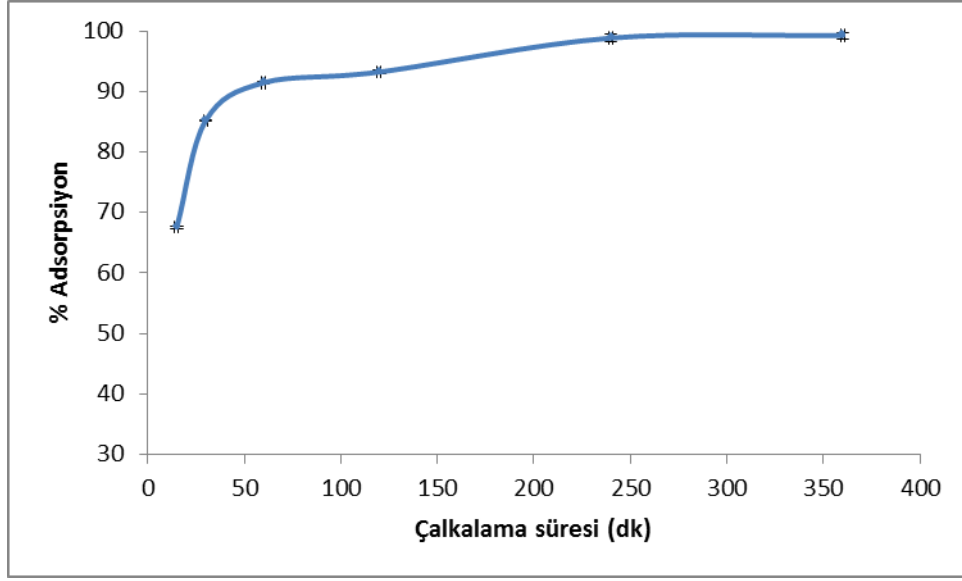
Şekil 4.17'de adsorpsiyon kapasitesi eğrisi incelendiğinde, Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanın uranyum adsorpsiyon kapasitesi 260 mg/g olarak görülmektedir.

4.2.3 Çalkalama süresinin etkisi

Adsorpsiyonda etkili parametrelerden biri olan çalkalama süresinin etkisi, 75 ppm'lik uranyum çözeltisi ile 25 mL ve 0,0125 g adsorban ile 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dk sürelerde muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresinin değişmesiyle Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban üzerine çözülden uranyum adsorpsiyon ve dağılım katsayısı değişimi Çizelge 4.3 ve Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban üzerine adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi (75 ppm U, m: 0,0125g, V:25 mL, Sıcaklık: 20 °C, pH:3,5).

Süre (dk)	Çözeltide kalan U konsantrasyonu (ppm)	Adsorplanan U konsantrasyonu (ppm)	% Adsorpsiyon	Kd (mL/g)
15	24,3	50,7	67,6	4167
30	11,1	63,9	85,2	11496
60	6,0	68,6	91,5	34145
120	5,1	69,9	93,2	75644
240	0,9	74,1	98,9	172700
360	0,6	74,5	99,3	271443
480	0,3	74,7	99,6	522100

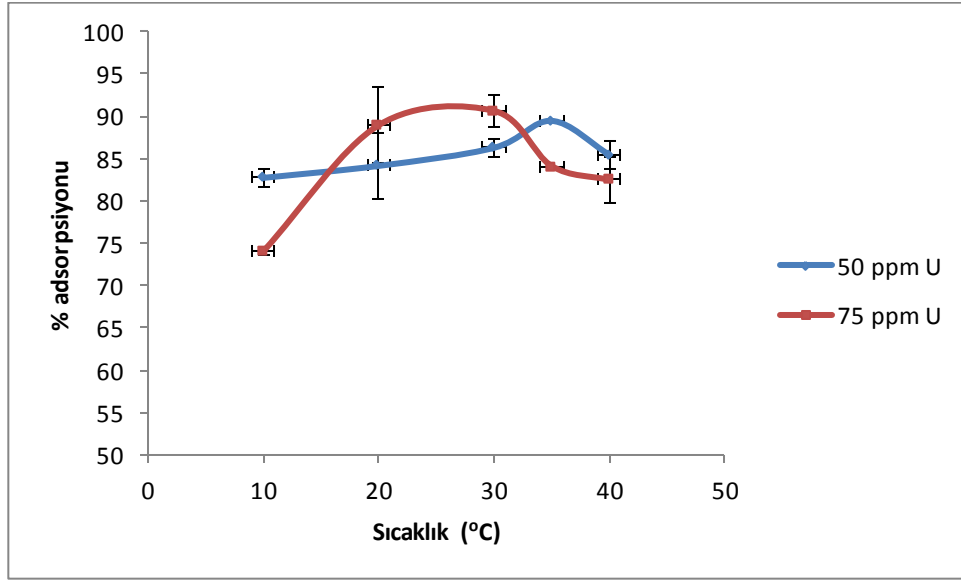


Şekil 4.19 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.

Çalkalama süresi arttıkça adsorplanan uranyum miktarı zamanla artmaktadır. Bir saat çalkalama sonunda adsorpsiyon verimi % 91,5 olarak görülmüştür. % 91,5 adsorpsiyon verimi, yeterli görüldüğü için çalkalamalar bir saat yapılmıştır.

4.2.4 Sıcaklık etkisi

Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban tarafından adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi araştırmak için 10, 20, 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu olarak 50 ve 75 ppm'lik uranyum içeren çözeltilerin pH 3,5'leri ayarlanmış 25 mL'lik çözeltilerde 0,0125 g adsorban kullanılarak 1 saat çalkalama yapılmıştır.



Şekil 4.20 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban tarafından adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

Uranyum adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini gösteren Şekil 4.19 incelendiğinde hem 75 ppm hem de 50 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonunda adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla belli bir miktar arttığı ve 75 ppm başlangıç konsantrasyonunda azalmanın 30 °C'de başladığı, 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise 35 °C'de azalmaya başladığı görülmüştür. 75 ppm için 25 °C ile 30 °C arasında % adsorpsiyonda çok fazla farkın olmaması nedeniyle uygun sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

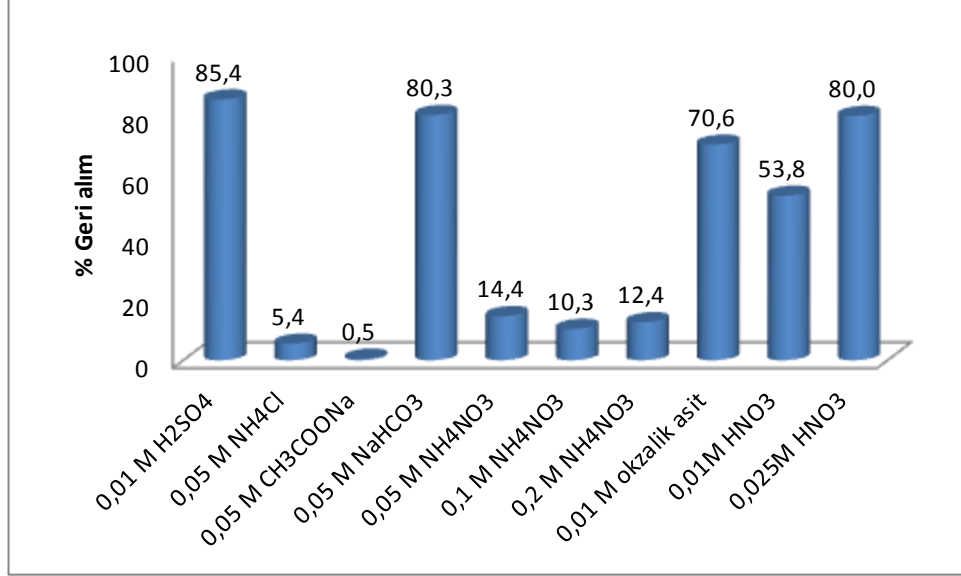
4.2.5 Optimum uranyum alım koşulları

Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban kullanılarak, sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonunda optimum alım koşulları; çözeltideki uranyum iyonu konsantrasyonu: 75 ppm, karıştırma süresi: 60 dakika, sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, çözelti pH'si 3,5 ve kullanılan adsorban ağırlığı: 0,0125 g olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda adsorpsiyon verimi Zr/Mg/HDTMA-6 için %88,5±3 ve organiksiz Zr/Mg için %88,3 olarak elde edilmiştir.

4.3. Geri Alım Koşullarının İncelenmesi

Uranyum geri alım işlemlerinde uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Uranyum ile yüklenen Zr/Mg/HDTMA-6 kompozit adsorbanlar, farklı türde ve konsantrasyonda çözeltiler ile çalkalanmıştır. Denemelerde 12,5 mL geri alım reaktifi, uranyum yüklü adsorban üzerine ilave edilmiş ve kesikli yöntem ile 25 °C sıcaklıkta, 1 saat süre ile termostat kontrollü çalkalayıcı kullanılarak çalkalanmıştır. Deneyler sonucunda adsorbandan ayrılarak çözeltiye geçen uranyum miktarları spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.21'de ve

Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. 1 M H₂SO₄ kullanıldığında adsorban asit tarafında çözülmüştür. Bu nedenle asitler seyreltilerek denenmiştir.



Şekil 4.21 Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbandan uranyumun geri alım yüzdeleri.

Çizelge 4.4 Değişik geri alım reaktifleri ile Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanından uranyumun geri alım yüzdeleri (V:12,5 mL, Süre: 60 dk, m:0,0125g, sıcaklık: 25 °C).

Konsantrasyon (M)	Reaktif Türü	% Geri Alım
0,01	H ₂ SO ₄	85,4
0,05	NaHCO ₃	80,3
0,025	HNO ₃	79,0
0,01	okzalik asit	70,6
0,01	HNO ₃	53,8
0,05	NH ₄ Cl	5,4
0,05	CH ₃ COONa	0,5
0,05	NH ₄ NO ₃	14,4
0,1	NH ₄ NO ₃	10,3
0,2	NH ₄ NO ₃	12,4

Değişik türde ve derişimlerde hazırlanmış olan geri alım çözeltilerinden yüksek verim, %85,4 ile 0,01 M H₂SO₄ çözeltisi ve 80,3 ile 0,05 M NaHCO₃ çözeltisi ile yapılan geri alım denemelerinde sağlanmıştır.

4.4. Adsorpsiyon İzotermelerinin Oluşturulması

Adsorbanın uranyum adsorpsiyon davranışının karakterizasyonu Freundlich ve Langmuir izotermeleri kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında 50-200 ppm konsantrasyon aralığında uranyum çözeltisi kullanılmıştır.

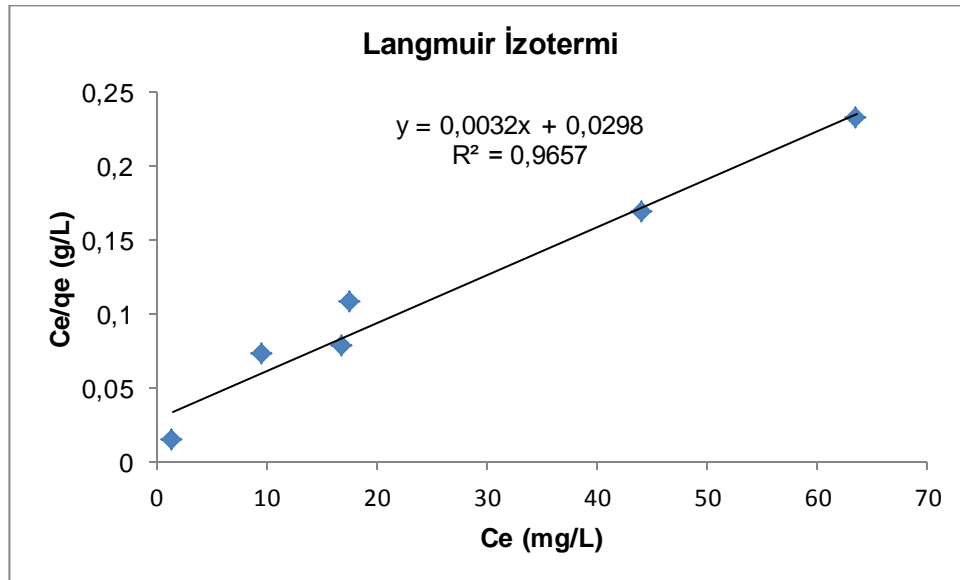
4.4.1 Langmuir izotermi

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile uranyum derişimi arasındaki ilişki 4.1 ve 4.2 No'lu (Langmuir denklemi) denklemler kullanılarak incelenmiştir (Sarıkaya, 1997).

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (4.1)$$

$$C_e/q_e = C_e/q_s + 1/q_s b \quad (4.2)$$

q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen uranyum iyonu miktarı; q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesi; b adsorpsiyon intensitesine ilişkin sabit; C_e uranyumun denge derişimi; C_0 uranyumun başlangıç derişimini; V çözelti hacmi ve m adsorbanın kütlesi olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.22 Uranyumun Zr/Mg/ HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermi

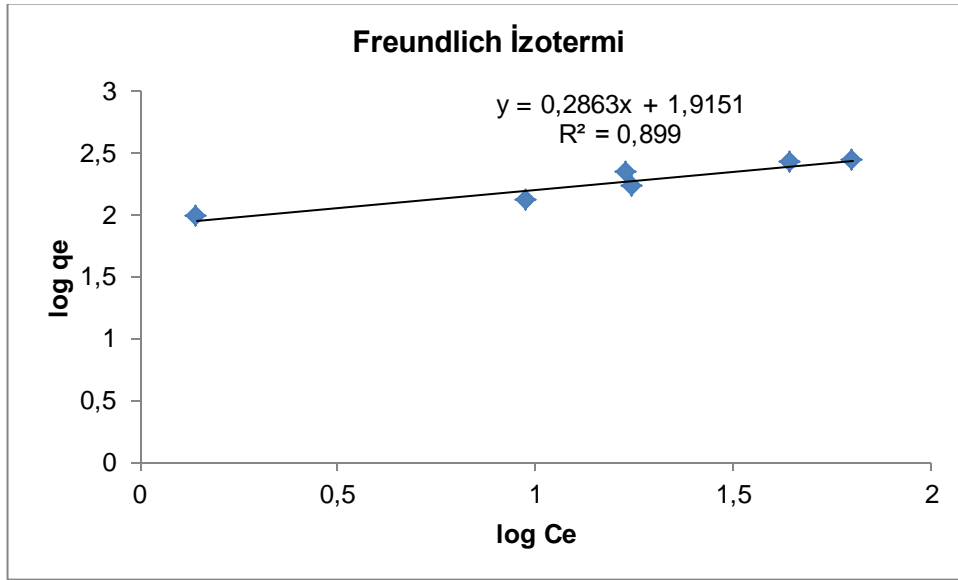
$R^2 = 0.9657$ değerine bakarak uranyumun adsorban üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğu ifade edilebilir (Şekil 4.21). q_s Langmuir değeri, doğrunun eğiminden $312,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ve b sabiti de doğrunun ordinatı kestiği noktadan $0,107 \text{ L.mg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanması bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.3)$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1}), C_e , denge metal konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve K Freundlich izoterm sabitidir.



Şekil 4.23 Uranyumun Zr/Mg/ HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi

Elde edilen bu verilerden log C_e absise, log q_e değeri de ordinata konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ değerini vermektedir. Buradan $K = 82,24$ ve $n = 3,49$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı $R^2 = 0.899$ 'dur.

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

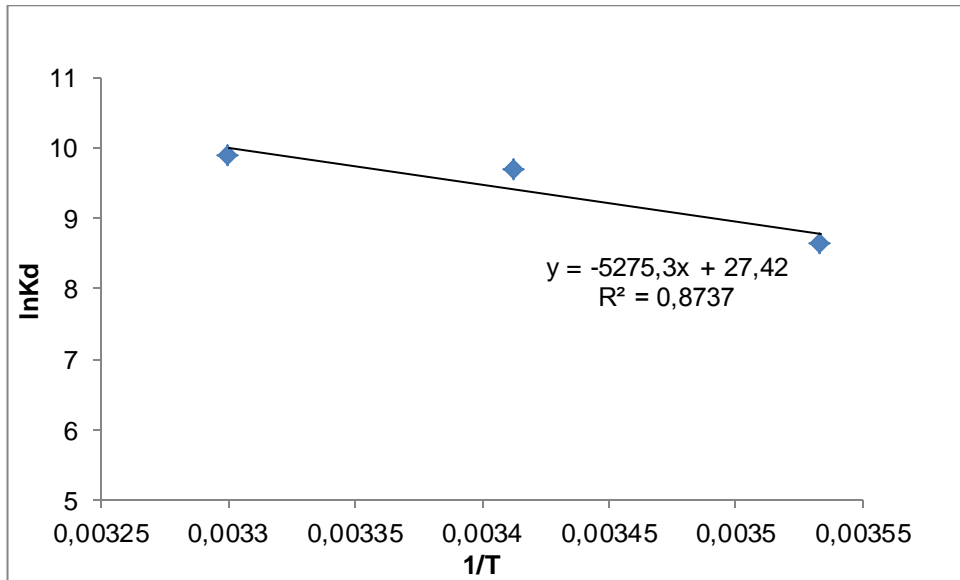
Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban üzerine uranyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad (4.4)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (4.5)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (4.6)$$

denklemini elde edilir. Burada R ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) evrensel gaz sabitidir. $1/T$ değerine karşı $\ln K_d$ değerleri göz önünde tutularak çizilen doğrusal eğrinin eğimi ($\Delta H^{\circ}/R$) ve eğrinin kesim noktası ($\Delta S^{\circ}/R$) standart entalpi değişimini ve standart entropi değişiminin hesaplanmasına olanak sağlar. Termodinamik parametreler 283, 293 ve 303 K sıcaklığında elde edilen verilerden grafik oluşturularak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24 Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği.

Çizelge 4.5 Uranyumun Zr/Mg kompozit ile adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	ΔG° (kJmol^{-1})		
		283 K	293 K	303 K
43,86	0,23	-20,67	-22,95	-25,23

İncelenen sıcaklık aralığında elde edilen tüm ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS° nin pozitif olması uranyum adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu belirtir. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterir.

Optimum koşullarda ZrMg/HDTMA-6 için serbest enerji değişimi $-22,95 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. Sıcaklığın artması ile beraber ΔG° nin azalması uranyum alımının yüksek sıcaklıklarda arttığını gösterir. Uranyum için ΔH° in sıfırdan büyük olması adsorpsiyonun endotermik yapıda olduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 40 kJmol^{-1} , kimyasal adsorpsiyon entalpisi ise 80 kJmol^{-1} den daha fazladır. Bundan dolayı, ZrMg/HDTMA-6 ile adsorpsiyonun fiziko-kimyasal karakterde olduğu bulunmuştur (Kaynar, 2011; Camtakan, 2009; Yıldız 2010).

Camtakan tarafından yapılan çalışmada, uranyum adsorpsiyonu işleminde adsorban olarak kullanılan MgO nanoparçacıkları fiziksel adsorpsiyon sergilemiş, adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) değeri 8.738 kJ/mol , entropi değişimi (ΔS°) -0.102 kJ/molK olarak bulunmuş ve adsorpsiyon işleminin endotermik süreçte kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Camtakan, 2009).

Zr(NaPO_4) $_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kürecikleri kullanılarak stronsiyum uzaklaştırmak için yapılan bir çalışmada ise ΔH° $294,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve ΔS° $1,04 \text{ kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Çetinkaya, 2006).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uranyumun sulu çözüldüden adsorpsiyonu için hazırlama koşulları farklı 10 tane ZrMg HTMTA içeren kompozit adsorban ve 3 adet karşılaştırma amacı ile sadece Mg, Zr ve Mg/Zr olan toplam 13 adet örnek sentezlenmiştir. Adsorbanların karakteristik yapıları; SEM görüntüleri ve EDS dağılımı, X-ışını difraksiyonu (XRD) , TGA/DTA termal analizleri, Zeta potansiyeli ve yüzey alanları ölçümleri ile belirlenmiştir. 3 numaralı hazırlama yöntemine göre sentezlenen adsorbanın (Zr/Mg/HDTMA-3) ve 6 numaralı hazırlama yöntemine göre sentezlenen adsorbanın (Zr/Mg/HDTMA-6) çöktürme verimi yüksek ve SEM analiz görüntülerinin diğerlerine göre daha homojen olması nedeniyle 6 numaralı ve 3 numaralı hazırlama yöntemleri, adsorban hazırlanması için uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca kalsinasyon uygulanan Zr/Mg/HDTMA-11a örneğinin yüzey alanının oldukça arttığı tespit edilmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 6 numaralı (Zr/Mg/HDTMA-6) hazırlama yöntemine göre hazırlanan adsorbanlar kullanılmış ve sulu çözüldülerde ppm düzeyinde bulunan uranil iyonlarını uzaklaştırmada yüksek alım kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Sulu çözüldülerden uranyum adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları belirlenmiştir:

- Uranyumun adsorban üzerine adsorpsiyonuna pH'nin etkisi, farklı pH'lerde hazırlanan çözüldüler ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde her bir çözüldü için son pH'nin 9,5-10 olmasından dolayı incelenmemiştir. Ancak ortam pH'sinin nükleer atık çözüldülerinin genelde asidik olan pH'sine benzemesi için uranyum çözüldüleri pH 3,5'a ayarlanmış ve adsorpsiyon işlemine geçilmiştir.
- Zr/Mg/HDTMA-6 adsorbanın adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç uranyum konsantrasyonu 150 ppm'e kadar artma, 150 ppm geçtikten sonra adsorpsiyon yüzdesi sürekli azalmıştır. Uranyum konsantrasyonu 150 ppm olduğunda en yüksek alım verimi (%89,8) ve K_d (17674mL/g) değeri elde edilmiştir. 75 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonunun alım verimi (%86,7) ve K_d (13069 mL/g) çıkmıştır. Yüksek derişimde uranyum konsantrasyonu ile çalışma sakıncalarından dolayı, 75 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonu ile çalışılma tercih edilmiştir.
- Uranyumun 6 numaralı adsorban üzerine adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakika kadar değişen zaman aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen alım verimi ve K_d değerlerine göre, Zr/Mg/HDTMA-6 için 1 saat çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.

- Hem 75 ppm hem de 50 ppm başlangıç uranyum konsantrasyonunda, adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla belli bir miktar arttığı ve 75 ppm başlangıç konsantrasyonunda bu azalmanın 30 °C'de başladığı, 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise 35 °C'de azalmaya başladığı görülmüştür.
- Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine sulu çözeltilerden adsorplanan uranyum için elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Zr/Mg/HDTMA-6'ın Langmuir ($R^2=0,9657$) ve Freundlich ($R^2=0,899$) adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir. Zr/Mg yüzeyi HDTMA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan uzun zincirli HDTMA organik katyonu, dallanarak yüzeyi sarmakta ve hidrofilik yapıyı hidrofobiğe dönüştürerek yüzeydeki yük yoğunluğunu arttırmıştır. Yapıya bağlanan uranyum tek tabakalı ve homojen olmayan bir şekilde yerleşmektedir.
- Uranyum geri alım işlemlerinde uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Uranyum ile yüklenen Zr/Mg/HDTMA-6 kompozit adsorbanlar, farklı türde ve konsantrasyonda çözeltiler ile çalkalanmıştır. Geri alım reaktifi olarak 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi kullanıldığında adsorban çözünmüştür. Bu nedenle seyreltik çözeltiler denenmiştir. Değişik türde ve derişimlerde hazırlanmış olan geri alım çözeltilerinden yüksek verim, %85,4 ile 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi ve 80,3 ile 0,05 M $NaHCO_3$ çözeltisi ile sağlanmıştır.
- Uranyumun Zr/Mg/HDTMA-6 üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplandığında Zr/Mg/HDTMA-6 adsorpsiyon entalpisi 43,86 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° 'ın pozitif değeri adsorpsiyonların endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. ZrMg-HDTMA adsorpsiyonu için adsorpsiyonun entropisi $0,23 \text{ kJ}^{-1}\text{mol}^{-1}$, optimum koşullarda serbest enerji değişimi $-22,95 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin daha küçük değerlere sahip olması, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığında, ZrMg/HDTMA-6 uranyum adsorpsiyonu fiziksel/fiziko-kimyasal olarak düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban üzerine sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonu için yüksek verim ve geri kazanımla kullanılabilirliği saptanmıştır. Uranyumun giderilmesinde etkin ve kolay elde edilebilir bir adsorban olan Zr/Mg/HDTMA-6 kullanıldığı adsorpsiyon işlemi, uygulanabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilir.

Uranyum adsorpsiyonunda kullanılan Zr/Mg/HDTMA-6 adsorban kompleks yapıcı ve rekabet eden iyonlar varlığında da adsorpsiyon davranışı incelenmelidir. Ayrıca sentezlenen bu

adsorbanın Sr ve Cs gibi çeşitli radyonüklitlerin adsorpsiyon davranışlarının araştırılması ayrı bir çalışma konusu olarak incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- Acartürk F., Ağabeyoğlu İ., Çelebi N., Değim T., Değim Z., Doğanay T., Takka S., Tırnaksız F., 2009, Modern Farmasötik Teknoloji, Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, Ankara, 3.Baskı
- Alagumuthu, G., 2010, Kinetic and equilibrium studies on fluoride removal by zirconium(IV)-impregnated groundnut shell carbon, PG & Research Centre of Chemistry, Sri Paramakalyani College, Alwarkurichi – 627 412, Tamilnadu, India.
- Aramendía, M.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J. M., Navío, J. A., Ruiz, J. R., Urbano, F. J., 2004, Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia–titania and magnesia–zirconia catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 234, 17–25.
- Aramendía, M.A., Benítez, J.A., Borau, V. Jimé'nez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., 2000, Preparation of Pt:MgO catalysts. Influence of the precursor metal salt and solvent used, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 168, 27–33.
- Aslani, M., 1993, İpek fibroininin seyreltik sulu çözeltilerden uranyum kazanımında kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 63s (Danışman: Prof. Dr. Meral ERAL).
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W., 1981, *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, NewYork.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul Üniv. Yayınları, Yayın No:42, İstanbul.
- Camtakan Z., 2009, Magnezyum oksit nanokristallerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uranyum gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, (Danışman: Prof. Dr. Sema AKYIL).
- Chia-Lien, T., Jem-Mau Lo, Si-Jung Yeh, 1987, Separation of radionuclides from water by magnesium Oxide Adsorption, *Anal Sci*, 3: 437-440.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T., 2006, Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide, *J Colloid Interf Sci*, 297, 426–433.
- Çetinkaya, B., 2006, Stronsiyum immobilizasyonu için zirkonyum fosfat tozlarının hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, (Danışman: Prof. Dr. Hüseyin TEL).

- Eral M., 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi II Ders Notları, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Fan, F., Ding, H., Bai, J., Wu, X., Lei, F., Tian, W., Wang, Y., Qin, Z., 2011, Sorption of uranium(VI) from aqueous solution onto magnesium silicate hollow spheres, *J Radioanal Nucl Chem*, 289:367–374.
- Fouad H.K., Bishay, A.F., 2010, Uranium uptake from acidic solutions using synthetic titanium and magnesium based adsorbents, *J Radioanal Nucl Chem*, 283:765–772.
- Goodwin.J., 2009, *Colloids and Interfacial With Surfactants and Polymers*:Jim Goodwin&sons Ltd
- Gündüz T., 1992, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz T., 1999, *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, Gazi Kitabevi, 8. Baskı, 318s, Ankara.
- Gürboğa, G., Tel, H., 2005, Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption, *J Hazard Mater*, B120, 135–142.
- Han, R., Zoub, W., Wang, Y., Zhua, L., 2007, Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *J Environ Radioactiv*, Volume 93, Issue 3, P 127–143.
- İnan S., 2004, Stronsiyum adsorpsiyonu için hidrate zirkonyum dioksit tozlarının hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 100s. (Danışman: Prof. Dr. Hüseyin TEL).
- İzol D., 2006, Hidrofobik özellikli Poli[2-(Dietilamino)Etilmetakrilat-ko-N-Vinil-2-Pirolidon/Oktadesil Akriyat hidrojellerinin sentezi ve yüzey aktif madde adsorpsiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 110s. (Danışman: Doc. Dr. Tuncer ÇAYKARA)
- Jakubus P., Adamski A., Kurzawa M., Sojka Z., 2003, texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of ZrOCl₂ solutions influence of aging on thermal behavior, *J Therm Anal Calorim*, Vol. 72, 299, 310.
- Kaplan U., 2008, Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 76s. (Danışman: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ).

- Kaygun, A., 2004, Bazı radyonüklitlerin kompozit adsorbanlardaki alım davranışlarının ve karakteristiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 107s. (Danışman: Prof. Dr. Sema AKYIL).
- Kaynar, Ü.H., 2011, İnorganik ve organik katyonlarla modifiye edilen Kula volkanitlerinin uranyum adsorpsiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 115s. (Danışman: Prof. Dr. Meral ERAL, Yard. Doc. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ).
- Khairallah, F., Glisenti, A., 2007, Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide, *J Mol Catal A-Chem*, 274: 137–147.
- Kirk–Othmer, 1998, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth ed., vol. 24, John Wiley and Sons, New York.
- Krishna, B.S., D.S.R. Murty and B.S.J. Prakash, 2001, Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Appl Clay Sci*, 20(1-2), 65-71.
- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Torres-Rivera, O. L., Rosa Guerrero-Coronado, M., Berber-Mendoza M. S., Alonso-Davila, P., 2008, Adsorption of chromium (VI) from water solution onto organobentonite, *J Environ Eng Manage*, 18(5), 311-317.
- McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Science and Technology, 1982, 5th edition, New York.
- Mellah, A., Chegrouche, S., Barkat M., 2006, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *J Colloid Interf Sci*, Volume 296, Issue 2, p 434–441.
- Mishra, S. P., Tiwari, D., Prasad, S. K., Dubey, R. S., Mishra, M., May 2006, Inorganic ion-exchangers in radioactive waste management, *J. Radioanal. Nucl. Ch., Part XVI: Update of some metal phosphates (stannic and zirconium) for ¹³⁴Cs*, Volume 268, Issue 2, p 191-199.
- Moon, K., Kim, W., Jung, H., Shul, G., Lee, H., 2000, Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions, *J Radioanal Nucl Ch*, Vol. 246, No. 2, 299-307.
- Nagata, N., Kubota, L.T., Bueno, M.I.M.S., Peralta-Zamora, P.G., 1998, Adsorption parameters of Cd(II), Pb(II), and Hg(II) on zirconium(IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface, *J Colloid Interf Sci*, 200, 121–125.

- Pan^{*}, B., Pan, B., Chen, X., Zhang, W., Zhang, X., Zhang^{*}, Q., Zhang, Q., Chen, J., 2006, Preparation and preliminary assessment of polymersupported zirconium phosphate for selective lead removal from contaminated water, *Water Reserch* 40, 2938 – 2946.
- Pang H., Ning^{*} G., Gong W., Ye J., Lin Y., 2011, Direct synthesis of hexagonal Mg(OH)₂ nanoplates from natural brucite without dissolution procedure, State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China.
- Pandit, B., Chudasama, U., 1998, A new inorgano-organic ion exchanger: Chromotropic asid anchored onto zirconium molybdate, *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering A spects*, 132, 145-151.
- Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B., Mhaske, S.T., 2010, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique, *Ultrason Sonochem*, 17, 409–415.
- Rodrigues, L.A., Maschio, L.J., Silva, R.E., Silva, M.L.C.P., 2010, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide, *J Hazard Mater*, 173, 630–636.
- Sarıkaya, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Satyanarayana, J., Murthy, G.S., Sasidhar, P., 1999, Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate, *Waste Manage*, 19, 427, 432-427.
- Seko, N., Basuki, F., Tamada, M., Yoshii, F., 2004, Rapid removal of arsenic(V) by zirconium(IV) loaded phosphoric chelate adsorbent synthesized by radiation induced graft polymerization, *React Funct Polym*, 59, 235–241.
- Skoog-Holler-Nieman, 2007, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Çev. Ed.: Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz, Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara. 1.Baskı - 940 Sayfa.
- Şimşek, S., Ulusoy, U., 2004, UO₂²⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Ra²⁺, Bi³⁺ and Ac³⁺ adsorption onto polyacrylamide-zeolite composite and its modified composition by phytic acid, *J Radioanal Nucl Ch*, Vol. 261, No. 1, 79-86.
- Tarafdar, A., Pramanik P., 2006, Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica-zirconia mixed oxide using sodium silicate and zirconium carbonate complex, *Micropor Mesopor Mat* 91, 221–224.

- Tel, H., Altaş, Y., Eral, M., Sert, Ş., Çetinkaya B., İnan, S., 2010, Preparation of ZrO_2 and ZrO_2-TiO_2 microspheres by the sol-gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviours, *Chem Eng J*, 161, 151–160.
- Tseng, C.F. Chen, W.S., Lee C. W., 2011, Microstructure, electrical and optical characteristics of $Mg(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ thin films grown on Si substrate by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 519, 5026–5029.
- Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, VCH Publishers, A6, Federal Republic of Germany, 576.
- Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low cost adsorbents, *J Hazard Mat*, B102, 291-302.
- Wang, G., Wang, X., Chai, X., Liu J., , Deng, N., 2010, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin, *Appl Clay Sci*, 47, 448–451.
- Wei, M., Liao, J.L., Liu, N., Zhang, D., Kang, H.J., Yang, Y.Y., Yong, Y., Jin, J.N., 2007, Interaction between uranium and humic acid (I): adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nucl Sci Tech*, 18, 287–293.
- Willard, H. H., Merritt, L.L., Dean, J. A., Settle, F. A., 1988, *Instrumental methods of analysis*, Wadsworth Publishing Company, California, 895.
- Yıldız S., 2010, *Fizikokimya I*, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 3. Baskı, 262 Sayfa.
- <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>, 09.07.2012.
- <http://mam.iyte.edu.tr/trbet.html>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Serdar AKÇAMAN

Doğum yeri: Manisa

Doğum tarihi: 05.06.1986



Öğrenim Durumu:

Lisans: 2005-2009 Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

Yüksek Lisans: 2009-...Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.

Aktiviteler:

20120-2011: TÜBİTAK 110 T 560 nolu projede burslu öğrenci olarak çalıştı.

03-05 2012: Ekoloji 2012-KİLİS kongresinde 'Sulu Atık Çözeltilerdeki Radyonüklidlerin Gideriminde Zr-Mg karışık Tozlarının Hazırlanması ve karakterizasyonu' başlıklı sözlü sunum yaptı.