

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT MALZEME SENTEZİ VE SULU
ORTAMDAN SEZYUMUN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Bilal ÇETİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MART 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT MALZEMEM SENTEZİ VE SULU
ORTAMDAN SEZYUMUN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

**Bilal ÇETİN
(509152001)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Eş Danışman: Dr. Bektaş KARAKELLE**

MART 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509152001 numaralı Yüksek Doktora Öğrencisi Bilal ÇETİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT MALZEME SENTEZİ VE SULU ORTAMDAN SEZYUMUN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN**
~~İstanbul Teknik Üniversitesi~~

Eş Danışman : **Dr. Bektaş KARAKELLE**
Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Süleyman AKMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail YILMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Recep KARADAĞ
İstanbul Aydın Üniversitesi

Prof. Dr. Aslı BAYSAL
İstanbul Aydın Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ferah ÇALIŞIR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 13 Ocak 2022
Savunma Tarihi : 01 Mart 2022





Eşime ve çocuklarıma,



ÖNSÖZ

Dışarıda mesleğimi icra eden bir talebe olduğum halde bana doktora eğitimimim başından sonuna kadar sabırla yaklaşan, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, ufkumu aydınlatan, hiçbir mevzuda desteğini esirgemeyen, beraber çalışmaktan hep keyif aldığım ve onur duyduğum saygın bilim insanı, değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN'a ebedi teşekkürlerimi sunarım.

Tüm lisansüstü eğitimimi sürdürebilmeme ve bu unvanı almama vesile olan, beni her konuda destekleyen ve hep yanımda olan değerli idarecim Sayın Dr. Bektaş KARAKELLE'ye, doktora çalışmam vaktince iş yerindeki görev ve sorumluluklarımı paylaşan her biri ayrı ayrı kıymetli TENMAK-Radyoaktif Atık Yönetimi Koordinatörlüğü aileme en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

İyi günde kötü günde dayanağım olan, bu zorlu süreçte hep yanımda olan, desteğini her zaman hissettiğim, beni sabır ve anlayışla karşılayan eşim Rabia ÇETİN'e, kızlarım Zeynep Gülce ÇETİN ve Amine Nur ÇETİN'e, her zaman maddi ve manevi yanımda olan annem, babam ve kız kardeşlerime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak bugün doktor kimyager olmamda emekleri geçen İstanbul Teknik Üniversitesi'ndeki hocalarıma ve doktora jürimde yer alan değerli bilim insanları saygıdeğer hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Mart 2022

Bilal ÇETİN
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	x
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Literatür Araştırması.....	4
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1 Radyoaktif Atıklar	7
2.1.1 Radyoaktif atık yönetimi	8
2.1.1.1 Radyoaktif atık yönetimi prensipleri	9
2.1.2 Radyoaktif atıkların sınıflandırılması	14
2.1.2.1 Serbestleştirme ve muafiyet	16
2.1.2.2 Çok kısa ömürlü radyoaktif atıklar	16
2.1.2.3 Çok düşük seviyeli radyoaktif atıklar	16
2.1.2.4 Düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar	16
2.1.2.5 Yüksek seviyeli radyoaktif atıklar	16
2.1.3 Radyoaktif atık kaynakları	17
2.1.4 Radyoaktif atıkların bertarafı.....	20
2.1.5 Sezyum hakkında genel bilgiler.....	20
2.1.5.1 Sezyumun izotopları	21
2.2 Adsorpsiyon.....	22
2.2.1 Adsorpsiyon türleri	23
2.2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	23
2.2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	24
2.2.1.3 İyonik adsorpsiyon	25
2.2.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler	25
2.2.2.1 pH etkisi	25
2.2.2.2 Sıcaklık etkisi	26
2.2.2.3 Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonu etkisi	26
2.2.2.4 Temas süresinin etkisi.....	26
2.2.2.5 Adsorbanın tanecik boyutunun etkisi	26
2.2.2.6 Adsorbatın türü ve özellikleri.....	27
2.2.2.7 Yabancı iyon etkisi ve iyonik güç	27
2.2.2.8 Adsorban miktarının etkisi.....	27

2.2.3 Adsorpsiyon dengesi ve izotermi.....	27
2.2.3.1 Langmuir izotermi	28
2.2.3.2 Freundlich izotermi.....	29
2.2.4 Adsorpsiyon kinetiği	30
2.3 Kompozitler	30
2.3.1 Nanokompozitler.....	31
2.4 Kitosan	33
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.2 Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF Nanokompozit Adsorbanın Sentezlenmesi.....	35
3.2.1 Hurdalardan Fe ₃ O ₄ sentezlenmesi.....	35
3.2.2 Fe ₃ O ₄ -Ch kompoziti sentezi	36
3.2.3 Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF kompoziti sentezi.....	37
3.2.4 Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF Boncukların (Bead) sentezlenmesi.....	38
3.3 Sentezlenen Nanokompozitin Karakterizasyonu	39
3.3.1 SEM analizi	39
3.3.2 FT-IR analizi.....	42
3.3.3 BET ve XRD analizi	43
3.3.4 TGA ve DTA analizleri.....	47
3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları	48
3.4.1 Deneyin yapılışı	48
3.5 Optimum Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	48
3.5.1 Başlangıç pH etkisi	48
3.5.2 Sıcaklık etkisi.....	48
3.5.3 Adsorban miktarının etkisi	49
3.5.4 Temas süresinin etkisi	49
3.5.5 Başlangıç sezyum konsantrasyonu etkisi	49
3.5.6 Çalkalama hızı	49
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
4.1 Nanokompozit ile Cs(I) Adsorpsiyon Çalışmaları	51
4.1.1 Başlangıç pH etkisi	51
4.1.2 Sıcaklığın etkisi.....	51
4.1.3 Adsorban miktarının etkisi	52
4.1.4 Temas süresinin etkisi	52
4.1.5 Başlangıç sezyum konsantrasyonu etkisi	53
4.1.6 Çalkalama hızı etkisi.....	54
4.2 Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF üzerine Cs(I) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi	
oluşturulması	55
4.3 Termodinamik veriler	58
4.4 Yabancı iyon etkisi	59
4.5 Desorpsiyon çalışmaları	59
4.6 Sabit Kolon Çalışmaları	60
4.7 Nanokompozitin Radyoaktif Çözeltilere Uygulanması	67
5. SONUÇLAR.....	69
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmet and Teller
BV	: Bed Volume
Ch	: Chitosan
CMNC	: Seramik Matriks Nanokompozitler
CNT	: Karbon nano tüp
Conc.	: Concentration
Cs	: Sezyum
DTA	: Differential Thermal Analysis
EDX	: Energy Dispersive X-Ray
Elt	: Element
FAES	: Flame Atomic Emission Spectroscopy
FTIR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
HCF	: Hexacyanoferrate
HCM	: Hexacyanometallate
K	: Potasyum
M	: Molar
MHCF	: Metal Hekzasiyanoferrat
MMNC	: Metal Matriks Nanokompozitler
MSC	: Micro Sized Crystal
MST	: Magnetic Separation Technique
NM	: Nano Material
NÜKEN	: Nükleer Enerji Enstitüsü
PMNC	: Polimer Matris Nanokompozitler
PPM	: Parts Per Million
PWR	: Basınçlı su reaktörü
RPM	: Revolutions Per Minute
RW	: Radioactive Waste
SEM	: Scanning Electron Microscope
STTP	: Sodyum tripolifosfat
TENMAK	: Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu
TGA	: Thermogravimetric Analysis
TM	: Transition Metal
TMHCM	: Transition Metal Hexacyanometallate
UAEK	: Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu
XRD	: X-Ray Diffraction



SEMBOLLER

ΔG	: Sebest Enerji Değişimi
ΔS	: Entropi Değişimi
ΔH	: Entalpi Değişimi
ΔH^0	: Standart Entalpi Değişimi
ΔS^0	: Standart Entropi Değişimi
ΔG^0	: Standart Serbest Enerji Değişimi
J	: Joule
q_e	: Denge halinde adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı
C_0	: Çözeltinin başlangıç derişimi
C_e	: Adsorban ile dengedeki çözeltinin derişimi
V	: Çözelti hacmi
W	: Sorbentin kütlesi
Q_0	: Yüzeyde tam bir tek tabakalı adsorpsiyon için adsorbanın ağırlığı başına adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı
b	: Langmiur adsorbsiyon sabiti
n	: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
K_f	: Sıcaklığa ve adsorbanı baz alan, adsorpsiyon kapasitesinin gösteren Freundlich sabit
q_t	: Bir t zamanında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarlarıdır
k_2	: adsorpsiyon için ikinci derece hız sabitidir
Da	: Dalton
$^{\circ}C$	: Santigrat
%	: Yüzde
M	: Molar
M	: Metre
L	: Ortalama kristal boyutu
K	: Kristal şekli ile alakalı sabit
λ	: Dalga boyu
β	: Küçük kristal boyutu
θ	: Bragg açısı
q_{max}	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesidir
K_1	: Langmuir denge sabiti
R^2	: Belirleme katsayısı
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
K_d	: Termodinamik denge sabiti
M	: Adsorban miktarı
W_s	: Şişmiş boncuk ağırlığı
W_d	: Kuru boncuk ağırlığı
q_{top}	: Toplam adsorbe edilen adsorbat miktarı
m_{top}	: Kolona gönderilen kirletici miktarı

q_{eq} : Kolonda denge halinde uzaklaştırılan adsorban miktarı
 k_{TH} : Thomas sabiti
Bq : Becquerel



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sezyumun izotopları	22
Çizelge 3.1 : Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF nanokompozitin Cs adsorpsiyonu öncesi EDX sonuçları	41
Çizelge 3.2 : Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF nanokompozitin Cs adsorpsiyonu sonrası EDX sonuçları	42
Çizelge 4.1 : Freundlich ve Langmuir sabitlerini karşılaştırması	58
Çizelge 4.2 : Sezyum adsorpsiyonunda Sr ²⁺ ve Co ²⁺ etkisi	59
Çizelge 4.3 : Adsorpsiyon öncesi Fe ₃ O ₄ -Ch-HCF boncuklarının EDX analiz	62
Çizelge 4.4 : 1 ml/dak akış hızındaki kolon çalışmalarından elde edilen kolona özgü parametreler	63
Çizelge 4.5 : Thomas Modeline ait k _{TH} ve q ₀ değerleri	65
Çizelge 4.6 : 0.5 ml/dak akış hızındaki kolon çalışmasında elde edilen kolona özgü parametreler	65
Çizelge 4.7 : 0.5 ml/dak akış hızında Thomas Modeline ait k _{TH} ve q ₀ değerleri	67
Çizelge 4.8 : Nanokompozitin gerçek örneğe uygulanması	67
Çizelge 4.9 : Nanokompozit adsorbanın standart örneğe uygulanması	67
Çizelge 5.1 : Sezyumun adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri	71



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Genel radyoaktif atık yönetimi akış şeması	8
Şekil 2.2 : Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu'na göre radyoaktif atık sınıflandırması	15
Şekil 2.3 : Bir reaktör korunda zamanın bir fonksiyonu olarak üreyen yeni radyonüklitler	18
Şekil 2.4 : Açık ve kapalı yakıt çevrimi şeması	19
Şekil 2.5 : ^{137}Cs izotopunun kararlı ^{137}Ba ve kararsız $^{137\text{m}}\text{Ba}$ 'e dönüşümü	22
Şekil 2.6 : Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapıları.	34
Şekil 3.1 : Demir cevheri atığı.	35
Şekil 3.2 : Fe (III) içeren Stok A ve Fe (II) içeren Stok B çözeltileri.	36
Şekil 3.3 : N_2 atmosferi sağlayan reaksiyon düzeneği	37
Şekil 3.4 : Reaksiyon devam ederken ve reaksiyon sonucu nanokompozit malzemenin görünüşü	37
Şekil 3.5 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin magnetik özellik sergilemesi	38
Şekil 3.6 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ boncukların görünümü	39
Şekil 3.7 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin SEM görüntüsü	40
Şekil 3.8 : (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin Cs adsorpsiyonu öncesi ve (b) Cs adsorpsiyonu sonrası EDX analizi	41
Şekil 3.9 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin FT-IR spektrumu a) adsorpsiyon öncesi b) sonrası	45
Şekil 3.10 : Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ 'nin XRD desenleri	46
Şekil 3.11 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin TGA (Yeşil) ve DTA (Mavi) sonucu	47
Şekil 4.1 : Başlangıç pH'ın sezyum adsorpsiyonuna etkisi	51
Şekil 4.2 : Sezyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	52
Şekil 4.3 : Sezyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	53
Şekil 4.4 : Sezyum adsorpsiyonunda temas süresi etkisi	54
Şekil 4.5 : Başlangıç sezyum konsantrasyonunun sezyum adsorpsiyonuna etkisi	55
Şekil 4.6 : Çalkalama hızının sezyum adsorpsiyonuna etkisi	55
Şekil 4.7 : Sezyum adsorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği	57
Şekil 4.8 : Sezyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği	57
Şekil 4.9 : Sezyum iyonu ile yüklü nanokompozit adsorbanın desorpsiyon çalışmaları	60
Şekil 4.10 : Sabit yataklı kolon düzeneği	61
Şekil 4.11 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ boncuklarının zamana karşı şişme oranı grafiği	62
Şekil 4.12 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ boncuklarının SEM görüntüsü	63
Şekil 4.13 : Kırılma noktalarına ait grafik	64
Şekil 4.14 : Thomas Modeline ait grafik	64
Şekil 4.15 : 0.5 ml/dak akış hızında gerçekleştirilen adsorpsiyonda kırılma noktaları grafiği	66
Şekil 4.16 : Thomas Modeline ait grafik	66



MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT MALZEME SENTEZİ VE SULU ORTAMDAN SEZYUMUN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

ÖZET

Radyoaktif atık, radyoaktif materyallerin sanayi ve tıp sektöründe kullanımının yanı sıra araştırma ve nükleer kuruluşlardan kaynaklanan kaçınılmaz sonuçtur. Bu nedenle, radyoaktif atıkların yönetimi ve bertarafı, neredeyse tüm ülkeleri ilgilendiren bir konudur. Ayrıca, nükleer bilim ve teknolojinin gelişimi, özellikle nükleer enerjinin geniş kullanımı, radyoaktivite kirliliği yoluyla insan çevresini ciddi şekilde tehdit etmektedir. Reaktördeki en önemli fisyon radyonüklitlerinden ikisi olan Cs-137 ve Cs-134, insan sağlığı ve çevre için potansiyel olarak tehlikeli olarak kabul edilir, çünkü sezyumun yüksek çözünürlüğü, uzun yarılanma süresi ve nükleer santrallerde yüksek verimliliğe sahip olması yeraltı sularından biyosfere doğru hareketine neden olmaktadır. Aslında nükleer silah denemeleri ve nükleer santrallerdeki kazalar neticesinde ortaya çıkan Cs-137 ve Cs-134 gibi radyonüklitler atmosfere dağılırlar sonrasında toprakta ve tarımsal ürünlerde kontaminasyona sebep olurlar. Topraktaki radyoaktif sezyumun bitkiler tarafından absorplanması bu bitkilerin hayvanlar tarafında tüketilmesiyle radyoaktif sezyum besin zincirine (et, süt, peynir, bitkisel gıdalar vb.) katılır ve insan bünyesine geçerek bir döngü oluşturur. Bu sebeple radyoaktif sezyumun uzaklaştırılması radyoaktif atık yönetimi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada kitosan ($C_5H_{103}N_9O_{39}$), $K_4[Fe(CN)_6]$ ve Fe_3O_4 (Manyetit) ile nanokompozit malzeme sentezlenmiş, FTIR, BET, XRD, SEM ve TGA-DTA ile karakterize edilmiş ve sulu ortamdan sezyumun uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda, nanokompozit adsorban üzerine Cs^+ adsorpsiyon davranışları pH, sıcaklık, adsorban miktarı, başlangıç sezyum konsantrasyonları, çalkalama hızı, temas süresinin bir fonksiyonu olarak çalışmalar gerçekleştirildi. Bu çalışmalara ilaveten nanokompozit üzerine sezyum adsorpsiyonunda yabancı iyon etkisi, nanokompozitten sezyumun desorpsiyonu, kolon çalışmaları ve radyoaktif sezyum çözeltileri kullanılarak nanokompozit üzerine sezyum adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyondan elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanmıştır. Nanokompozit adsorban sezyumun adsorpsiyonunda kullanılması neticesinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine Cs^+ için 34,36 mg.g⁻¹'da ulaşmıştır. Sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Nanokompozit adsorban üzerine sezyum adsorpsiyonunda serbest enerji (ΔG), entropi (ΔS) ve entalpi (ΔH) değişimi gibi termodinamik parametreler incelendi. ΔH^0 değeri negatif ve ΔS^0 değerinin pozitif olması ekzotermik ve kendiliğinden özellikte adsorpsiyon mekanizmasının gerçekleştiğini, ΔH^0 değerinin negatif ve ΔS^0 değerinin pozitif olmasının yanı sıra ΔG^0 değerinin de negatif olması adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. İlave olarak düşük adsorpsiyon entalpisi sebebiyle sezyum, nanokompozit üzerine fiziksel olarak adsorplanmaktadır. Yabancı iyon etkisiyle sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonda düşüş olduğu gözlenmiştir. Kolon çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin daha önce

elde edilen adsorpsiyon kapasitesinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. En düşük desorpsiyon değeri n6tr ortamda tespit edilmiştir.



SYNTHESIS OF MODIFIED NANOCOMPOSITE MATERIAL AND ITS USE ON REMOVAL OF CESIUM FROM AQUEOUS MEDIA

SUMMARY

Radioactive waste (RW) is an inevitable residue from the use of radioactive materials (RMs) in industry and the medical sector, as well as from research and nuclear establishments. The management and disposal of such RW is, therefore, an issue relevant to almost all countries. Also, the development of nuclear science and technology, in particular the wide application of nuclear power, seriously threatens the human environment through radioactivity contamination. Two of the most important fission radionuclides from the reactor, ^{137}Cs and ^{134}Cs , are considered potentially dangerous to human health and to the environment, because the relatively high yield in nuclear power plants, long half-lives and high solubility of cesium (Cs) can cause its migration through ground water to the biosphere. In other respects, they can be easily incorporated in terrestrial and aquatic organisms, because of their chemical similarity to potassium (K). The formation of complexes does not have a significant effect on Cs speciation, and the predominant aqueous species in groundwater is the free Cs ion. Different techniques, such as solvent extraction, evaporation and ion exchange, are usually used for the treatment of aqueous waste solutions containing Cs ion.

Due to their high surface area and shorter diffusion pathways compared to micro sized crystals, nanocrystalline materials (NMs) have recently received a lot of attention in order to expand their industrial uses (MSC). Despite its advantages, there is a challenge with removing used nanomaterials from the aqueous media. The centrifugation procedure, which is both expensive and time demanding, is used to separate the formers. Researchers have recently begun to employ the magnetic separation method (MST) because it is efficient, simple, and quick. Due to their high surface areas and ability to be magnetically collected using an external magnet, magnetic nanoparticles (MNs), which are composed of an MN based core and a functional Shell that can adsorb contaminants such as heavy metals or radioactive nuclides, have been extensively studied for environmental remediation applications. Fe_3O_4 has low toxicity, small size. Separation of the utilized sorbent is made easier by magnetizing the adsorbent matrix.

Chitosan (Ch) is a biopolymer obtained by the deacetylation of chitin. Moreover, metal nanoparticles can be incorporated with Ch to form a composite. Ch has an excellent adsorption capacity for various metals, such as Cr(VI) , Cu(II) , Pt(IV) , Pd(II) , Co(II) , Ni(II) , and Fe(III) . Metal uptake by Ch is primarily attributed to the hydroxyl and amine groups existed in the polymer chain, the functional groups can react with the different metallic species through the mechanism of chelation and/or ion exchange. Ch has two hydroxyl and one amino groups on each glucosamine monomer and the amino groups can be strongly linked to metal ions and amino and hydroxyl groups can be interactive with organic compounds via hydrogen bonding. At the same time, the

amino group of Ch is easily protonated in acidic solutions, restricting the application in adsorption process.

Metal hexacyanoferrate (MHCF) analogues are the inorganic complexes known for their versatile applications. Transition metal hexacyanometallates (TMHCM) usually have an open channel framework appropriate for small molecules separation, and their crystal structure is closely related to the coordination adopted by the metal centers. In hexacyanometallates (HCMs), the involved transition metals (TM) are usually found with octahedral coordination within the cubic unit cell (Fm-3m). Some zinc hexacyanoferrates (ZnHCF) have been reported as hexagonal where Zn^{2+} atom is found tetrahedrally coordinated to four nitrogen (N) atoms from cyano (CN) ligands. Such coordination provides a relatively high thermal stability to these materials and also an interesting porous framework because both metal centers have saturated their coordination sphere with atoms from the bridge group ($-\text{CRN}-$).

Until now, many methods have been used on removal of Cs (I) and Sr (II) ions from aqueous radioactive waste. The most important of these are ions exchange, precipitation, adsorption, solvent extraction, electrochemical and membrane processes. Adsorption process is low cost compared to other methods, thermal stability, resistance to ionizing radiation and compatible with the final form of waste. It is the most preferred for the reasons.

In this study, nanocomposite material was synthesized with chitosan ($\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{N}_9\text{O}_{39}$), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and Fe_3O_4 (Magnetite), characterized by FTIR, BET, XRD, SEM and TGA-DTA and used as an adsorbent for the removal of cesium from aqueous media. In this context, studies were carried out on the adsorption behaviour of Cs^+ on the nanocomposite adsorbent as a function of pH, temperature, adsorbent amount, initial cesium concentrations, shaking speed, contact time. In addition to these studies, foreign ion effect in cesium adsorption on nanocomposite, desorption of cesium from nanocomposite, column studies and cesium adsorption studies on nanocomposite using radioactive cesium solutions were carried out. The data obtained from adsorption were adapted to Langmuir and Freundlich isotherm models. As a result of the use of the nanocomposite adsorbent in the adsorption of cesium, the maximum adsorption capacity has reached 34.36 mg.g^{-1} for Cs^+ . It was concluded that the adsorption of cesium on the nanocomposite fits the Langmuir isotherm better. Thermodynamic parameters such as free energy (ΔG), entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) change in cesium adsorption on the nanocomposite adsorbent were investigated. Positive ΔH^0 and Negative ΔS^0 values indicate that the adsorption mechanism is exothermic and spontaneous, and ΔH^0 value is negative and ΔS^0 value is positive as well as negative ΔG^0 values indicate that adsorption occurs spontaneously at all temperatures. In addition, due to its low adsorption enthalpy, cesium is physically adsorbed on the nanocomposite. It has been observed that there is a decrease in the adsorption of cesium on the nanocomposite due to the effect of foreign ions. A bead-shaped composite was synthesized from the nanocomposite material which is in the form of dust. The beads obtained were used in the adsorption of cesium in column experiment. Column studies with two different flow rates were carried out and the data obtained were applied to the thomas model and the adsorption capacities for both flows were determined. It was determined that the adsorption capacity obtained from the column studies was lower than the adsorption capacity obtained before. Cesium adsorbed nanocomposite adsorbent was used in both solution and acidic and basic solutions which have different molarities in the determination of desorption amounts. The lowest desorption value was determined in neutral environment. It is extremely important in radioactive waste disposal and storage to ensure that radioactive waste does not move

out of the packages in which they are located. From desorption studies we can ensure that if we place radioactive wastes in neutral media we can prevent or decelerate the immigration rate of radioactive cesium from its package.





1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Kompozit kelime olarak, iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir malzeme manasına gelmektedir. Kompozit malzemeler kısaca ‘büyük ölçüde birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler’ şeklinde ifade edilebilir. Kompozit malzemenin içinde bulunan genellikle kendi özelliklerini muhafaza etmektedirler.

Geçmişten günümüze yaşanan süreçte, daha binlerce yıl önce, evlerin yapımında saman takviyeli kerpiç bloklar şeklinde kompozit malzemelerden yararlanılmıştır. Kompozit malzemelerden son zamanlardaysa geleneksel malzemelerin yetersiz olduğu veya özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulduğu durumlar için özel bir malzeme olarak yararlanılmaktadır.

Cam elyafın bulunması ile Amerika’da 1930’lu yıllarda modern kompozit üretimi başlamış ve cam elyaf katkılı kompozit malzemeler dünya pazarında yerini almıştır. Malzeme bilimi açısından değerlendirildiği zaman kompozit malzemeler nispeten yeni ve ileri teknoloji malzemeler olarak görülebilmektedir. Mikro düzeyde homojenlik kompozit malzemenin en önemli özelliklerindendir [1].

Kompozit malzemeler genellikle bir matrisin bir ajanla takviye edilmesiyle üretilirler. Ayrıca bazı dolgular, çekirdek malzemeler ve farklı fonksiyonlu bazı katkı maddeleri de kompozit malzemelere ilave edilebilirler [2]. Matris, kompozit malzeme içindeki tüm yapıyı bir arada tutan ve malzeme şeklini oluşturan ana fazdır. Takviye ise kompozit içinde yükü taşıyan fazdır.

Kompozit malzemeler konvansiyonel malzemelerle karşılaştırıldığında bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Farklı malzemelerin özelliklerini birleştiren kompozit üretim fikri kompozit malzemelerin ana avantajıdır. Bu şekilde tasarım gereksinimlerine göre malzeme özellikleri uyarlanabilir. Kompozit malzemeler hafif, yüksek mukavemetli, dayanıklı ve dirençli malzemeler olarak üretilebilirler. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek hammadde ve alet maliyeti, geleneksel yöntemlerden farklı şekilde üretim

teknikleri ve anizotropik yap kompozit malzemelerin bazı dezavantajları arasındadır [3].

Nanokompozitler şu anda "fazlardan birinin 100 nanometreden daha küçük bir, iki veya üç boyuta sahip olduğu çok fazlı katı bir malzeme veya malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasında nano ölçekli tekrar mesafelerine sahip yapılar olarak tanımlanmaktadır. Nano-kompozitlerin polimer, metal veya seramik matrislerle kullanımı, biyomühendislik, pil katotları, otomobiller, sensörler ve bilgisayarların yanı sıra diğer gelişmiş endüstrilerdeki uygulamalarla, nitelikli özelliklerinden dolayı çeşitli mühendislik ve teknoloji alanlarında artmıştır [4].

Yasal ve düzenleyici amaçlar için, düzenleyici otoritelerce belirlenmiş serbestleştirme limitlerinden daha büyük aktivite konsantrasyonundaki radyonüklitlerle kontamine olmuş veya yapısında bulunduran ve ileride kullanılması ön görülmeyen maddeler radyoaktif atıktır. Serbestleştirme limiti ise, düzenleyici kurumun belirlediği, aktivite konsantrasyonu cinsinden ifade edilen, onaylanmış veya yetkilendirilmiş uygulamalar dâhilinde bir radyasyon kaynağından düzenleyici kontrolün kaldırıldığı maksimum değerdir [5].

Radyoaktif atıkların yönetilmesi ve bertaraf edilmesi neredeyse tüm ülkeleri ilgilendiren bir meseledir. Nükleer bilim ve teknolojiadaki gelişmeler özellikle nükleer gücün geniş çaplı uygulaması radyoaktivite kontaminasyonu ile insan doğasını tehdit etmektedir. Reaktörlerden oluşan en önemli fizyon radyonüklitlerinden ikisi olan Cs-137 ve Cs-134 insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike olarak görülürler çünkü sezyumun nükleer santrallerdeki yüksek oluşum miktarları, uzun yarı ömürleri ve yüksek çözünürlük özellikleri yeraltı sularından biyosfere karışmasına neden olur [6]. Diğer yandan, sezyum kimyasal olarak potasyuma benzerliğinden dolayı karada ve suda yaşayan organizmaların yapısına kolaylıkla katılabilir [7]. 24.03.2000 tarihli 23999 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Radyasyon Güvenliği Yönetmeliği Ek-1 Radyoizotoplar için Muafiyet Sınırlarında; Cs-137 için 10^4 Bq ve 10 kBq/Kg, Cs-134 için de 10^4 Bq ve 10 kBq/Kg değerleri muafiyet sınırları olarak belirlenmiştir.

Çözücü ekstraksiyon, buharlaştırma ve iyon değişimi gibi farklı teknikler sezyum iyonu içeren sulu atık çözeltilerinin işlenmesi için genellikle kullanılırlar [8-9]. Son zamanlarda, mikro boyutlu kristallere kıyasla geniş yüzey alanına ve kısa difüzyon yollarına sahip olmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarına yönelik nanokristal

malzemelerin sentezine giderek artan bir önem verilmektedir [10]. Nano malzemelerin sulu ortamdan ayrılmasıyla ilişkili problemlerden dolayı araştırmacılar son zamanlarda etkili, basit ve hızlı olması sebebiyle manyetik ayırma tekniğini kullanmaya başladılar [11].

Nano malzemeler; konvansiyonel yığın haldeki malzemelere kıyasla yüksek stabilite, küçük boyut, geniş yüzey alanı gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu sebeple çevresel, biyolojik ve yiyecek örneklerindeki farklı bileşiklerin adsorpsiyonunda geniş ölçekte kullanılırlar. Özellikler Demir yapılı nano partiküller sulu çözeltilerden toksik malzemelerin giderilmesinde en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Bu nano partiküller en etkili, az maliyetli ve çevre dostu sorbent olarak deklare edilmelerinin yanı sıra daha az ikincil kontaminantlar oluştururlar. Radyoaktif atık depolanmasında çok geniş boyutlarda kütleli avantajlar sağlarlar.

1.2 Tezin Amacı

Çalışmanın ana amacı en önemli radyoaktif kirleticilerden olan sezyumun insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından sulu radyoaktif atıklardan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere nanokompozit yapıda bir adsorban sentezlemek ve bu amaçla kullanmaktır. Çalışmalar üç farklı strateji ile fazlara ayrılmıştır: 1) Nanokompozit adsorbanın sentezi ve karakterizasyonu, 2) Batch ve kolon çalışmalarla optimum parametrelerin belirlenmesi, 3) Gerçek radyoaktif örneğe uygulanması.

İlk olarak, demir cevheri atığı kullanarak magnetik Fe_3O_4 sentezlendi. Sentezlenen Fe_3O_4 kullanılarak uygun ortamda kitosan ile kompozit bileşik oluşturuldu. En sonunda bu kompozit yapı ile $K_4[Fe(CN)_6]$ birleştirilerek Fe_3O_4 -Ch-HCF nanokompozit adsorban elde edildi. Fourier Transform Infrared Spektrometre ile elde edilen nanokompozit adsorbanı oluşturan yapılar ayrı ayrı tespit edilerek nanokompozitteki Fe_3O_4 , Kitosan ve $K_4[Fe(CN)_6]$ varlıkları tespit edildi. Nanokompozitin XRD analizi sonucunda elde edilen veriler Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutun nanoboyutta olduğu tespit edildi daha sonra SEM-EDX, BET analizleri yapılarak nanokompozit adsorbanın ileri karakterizasyonu gerçekleştirildi.

İkinci fazda, nano yapıda olduğu belirlenmiş Fe_3O_4 -Ch-HCF adsorbanı batch tekniği kullanılarak sulu ortamdan sezyumun uzaklaştırılmasında sıcaklık, pH, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu gibi optimum parametrelerin

belirlenmesinde kullanıldı. Buna ilaveten kolon çalışmaları da gerçekleştirilerek farklı akış hızlarında maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. Elde edilen verilerden batch teknik kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu sonucuna varıldı ve sonraki çalışmalarda batch tekniği kullanıldı. Optimum parametrelerin belirlenmesi ile elde edilen sonuçlar adsorpsiyon tipi ve izotermi, adsorpsiyon kapasitesi ve termodinamik değerlerin tespitinde kullanıldı.

Üçüncü fazda, batch teknik kullanılarak belirlenen optimum parametrelerden elde edilen sonuçlar nanokompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ adsorbanı kullanılarak gerçek sulu radyoaktif atık üzerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

1.3 Literatür Araştırması

Çözücü ekstraksiyon, kimyasal çöktürme, membran ayırma ve adsorpsiyon gibi yöntemler sulu atıklardan radyoaktif sezyumun uzaklaştırılmasında araştırılmıştır. Maliyet, işletme uygunluğu ve ikincil atıklar göz önüne alındığında adsorpsiyon sezyumun uzaklaştırılmasında geniş çapta kullanılmaktadır. Hekzasiyanoferrat bileşikler, düşük maliyet, yüksek stabilite, sezyum iyonlarının difüzyonuna elverişli boyutta kübik yapıda olması sebebiyle yüksek derecede etkili adsorbanlardır. Manyetik nano parçacıklar, uygulanan manyetik alan altında atık sulardan hızlı ve kolay ayrılabilmesi nedeniyle geniş çapta önem kazanmaktadır [12].

Yapılan bir çalışmada manyetik nano zeolite sentezlenerek bu adsorbanın sıvı radyoaktif atıklarda bulunan sezyum ve stronsiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilir olup olmadığının araştırılmasında kullanılmıştır. İki ana basamakta gerçekleşen manyetik nano zeolite sentezinin ilk adımında nano boyutlu zeolite hazırlanmıştır. İkinci basamakta ise hazırlanan nano boyutlu zeolite çöktürme tekniği kullanılarak demir partikülleri katılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sezyum için 298.50 mg/g, stronsiyum için 228.63 mg/g olarak bulunmuştur [11].

Ji Y. ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada metal hekzasiyanoferrat ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 -kitosan nanopartikülleri atık sulardan sezyumun uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Çalışmada nanopartiküllerin sezyum iyonuna karşı çok iyi bir seçicilik gösterdiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 161.3 mg Cs/g olarak tespit edildiği belirtilmektedir. Beş kez tekrar edilen tekrar kullanılabilirlik çalışması

sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin hala 96.6% seviyesinde kaldığı bildirilmiştir [12].

Zhao X. ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada yeni bir manyetik potasyum titanyum hekzasiyanoferrat (M-PHT) hazırlanarak düşük seviyeli radyoaktif sıvı atıklardan sezyumun uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Çok geniş pH aralığında hazırlanan adsorbanın yüksek bir seçicilik sergilediği belirtilmiş olup dekontaminasyon faktörü 1000 düzeyinde muhafaza edilebilmiştir. Langmuir modeline daha iyi uyan adsorpsiyon modelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 80 mg Cs/g olarak tespit edilmiş olup çoğu doğal malzemelerden daha iyi bir kapasiteye sahip olduğu rapor edilmiştir [13].

Lee K-Y. ve diğerlerinin yapmış olduğu deneyde nükleer tesislerin işletilmesi, sökülmesi veya proses sırasında meydana gelen kaza vakalarında meydana gelebilecek yüksek tuz miktarlı sezyum kontaminasyonunun nano kristal mordenit üzerine adsorplanması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada nano mordenit üzerindeki sezyum adsorpsiyon hızı mikro mordenitlerden çok yüksek miktardaki tuz konsantrasyonunda bile daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Langmuir modeline uyan adsorpsiyonda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 37.3 mg Cs/g olarak tespit edilmiştir [14].

Park S-J. ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada NaCuHCF ile modifiye edilmiş manyetik nano partiküller radyoaktif sezyumun uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Yabancı iyonların varlığında seçici olarak radyoaktif sezyum adsorplanmıştır. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg Cs/g olarak bildirilmiştir [15].

Işık B. ve diğerlerinin gerçekleştirdiği çalışmada kemik tozu-kitosan (CS-KT) ve kemik tozu-kitosan-magnetit (CS-KT-M) içeren kompozit adsorbanlar sentezlendi ve bu adsorbanlar sezyumun uzaklaştırılmasında kullanıldı. Sezyum iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir modelin daha iyi uyduğu ve elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerin CS-KT ve CS-KT-M için sırasıyla 1.16×10^{-4} mol Cs/g ve 2.24×10^{-4} mol Cs/g olduğu rapor edilmiştir [16].

Chang Y-S. ve diğerklerinin yapmış olduđu çalıřmada dűřık sıcaklıkta mezaporlu karbon yűzey űzerinde nano boyutlu magnetit partikűllerin bűyűtűlmesi ile yeni ve geri dűnűřtűrűlebilir sűperparamagnetik adsorbanın sentezlendiđi bildirildi. Adsorban űzerinde yaygın bulunan polar grupların varlıđı adsorbanın sezyuma karřı yűksek adsorpsiyon eđilimine neden olduđu ve bu sebeple yabancı iyonların yűksek konsantrasyondaki varlıđında bile bu adsorpsiyon eđilimini koruduđu rapor edildi. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 205 mg Cs/g olarak tespit edildi [17].

Shengyan P. ve diğerkleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada kitosan taneciklerinin yapısındaki gűzeneklere immobilize edilerek manyetik bentonite-kitosan hibrit tanecikleri elde edildi ve sudan sezyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanıldı. Sentezlenen adsorban Li^+ , Na^+ ve Mg^{2+} gibi çok yaygın bulunan katyonların varlığında bile sezyum iyonuna karşı műkemmek seçicilik sergiledi. Manyetik bentonite –kitosan taneciklerinin adsorpsiyon kapasitesi 57.1 mg Cs/g olarak tespit edildi [18].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Radyoaktif Atıklar

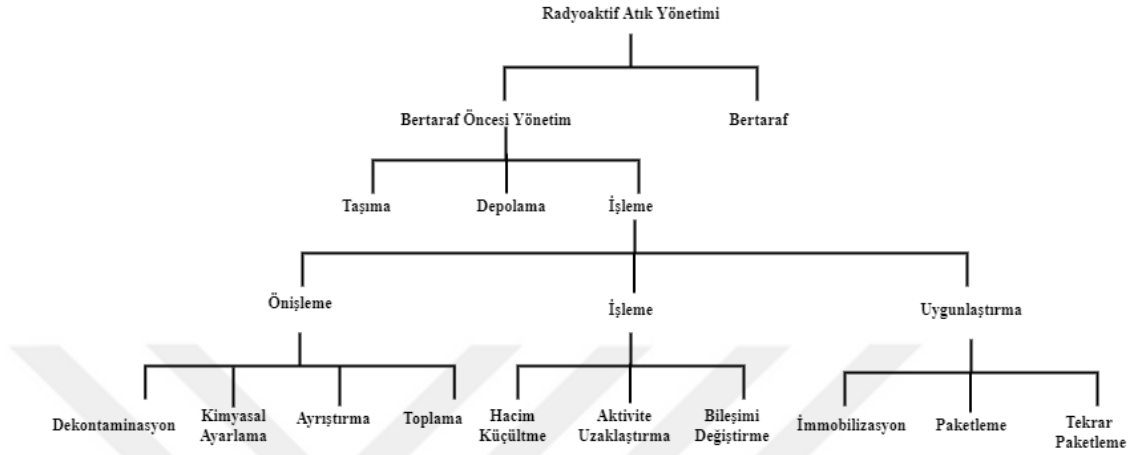
Radyoaktiviteleri nedeniyle düzenleyici otoriteler tarafından veya ulusal mevzuatla düzenleyici kontrole tabi olarak tanımlanan maddeler radyoaktif madde olarak tanımlanmıştır. Buradaki radyoaktivite kelimesinin anlamı bilimsel olarak tanımlanmış radyoaktivite kelimesinin anlamı ile karıştırılmamalıdır. Buradaki anlam düzenleyici tarafından atanan anlamdır. Radyoaktivite özelliği göstermek demek; emisyon yapma veya iyonize radyasyon emisyonu yapmak veya partikül emisyonu yapmaktır. Bilimsel bağlamda radyoaktivitenin anlamı, radyoaktivite varlığına atıfta bulunur ve bilimsel bağlamdaki radyoaktivitenin anlamından radyoaktif maddenin içerdiği tehlikenin büyüklüğüne ilişkin bir gösterge yoktur. Radyoaktif maddelerin diğer tanımları ise; Taşımacılık mevzuatında ulusal otoriteler tarafından belirlenen değeri aşan miktarda hem toplam aktivite hem de aktivite konsantrasyonunda radyonüklidler içeren herhangi bir madde olarak ifade edilir.

Düzenleyici otorite tarafından oluşturulan muafiyet seviyelerinden büyük konsantrasyonlarda radyonüklitlerle kirlenmiş veya radyonüklit içeren ve bir daha kullanılması öngörülmemeyen maddelere radyoaktif atık denir. Bu tanım düzenleyici amaçlar içindir ve muafiyet seviyelerine eşit veya daha düşük aktivite konsantrasyonlarına sahip maddelerin fiziksel olarak radyoaktif oldukları ancak ihmal edilebilir bir radyoaktif tehlike arz ettikleri kabul edilmelidir.

9 Mart 2013 tarih ve 28582 sayılı Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliğinde ise radyoaktif atık; serbestleştirme sınırlarının üzerinde aktivite konsantrasyonu içeren ve bir daha kullanılması düşünülmemeyen nükleer ve radyoaktif maddeler ile radyoaktif madde bulaşmış ya da radyoaktif olmuş yapı, sistem, bileşen ve malzemeler olarak tanımlanmaktadır.

2.1.1 Radyoaktif atık yönetimi

Radyoaktif atığın ele alınması, ön işlenmesi, işlenmesi, uygunlaştırılması, taşınması, depolanması ve bertarafının dâhil olduğu tüm idari ve operasyonel faaliyetlerdir [19]. Şekil 2.1’de genel olarak radyoaktif atık yönetimi faaliyetlerini içermektedir.



Şekil 2.1 : Genel radyoaktif atık yönetimi akış şeması.

Uygunlaştırma; ele alma, taşıma, depolama ve/veya bertarafa uygun bir atık paketi oluşturan işlemlerdir.

Sabit forma sokma; katılaştırma, gömme veya kapsül içine alma gibi metodlarla atığı başka bir forma dönüştürmektir. Bu yöntem ile radyonüklitlerin hareket ve dağılma potansiyelleri azaltılır.

Paketleme; radyoaktif atığın uygun bir konteyner içine kapatılması açısından güvenli olarak ele alınması, taşınması, depolanması ve/veya bertarafı için radyoaktif atığın hazırlanması.

Tekrar paketleme (overpack); bir veya daha fazla atık paketlerin ele alınması, taşınması, depolanması ve/veya bertarafında kullanılması için bu paketlerin ikincil dış konteyner içine alınması.

Bertaraf öncesi yönetim; önişleme, işleme, uygunlaştırma, depolama ve taşıma faaliyetleri gibi bertaraf öncesi gerçekleştirilen her hangi atık yönetim basamaklarıdır.

Önişleme; toplama, ayrıştırma, kimyasal ayarlama ve dekontaminasyon gibi atık işleme öncesi her hangi veya tüm işlemlerdir.

İşleme; önişleme, işleme ve uygunlaştırma gibi atığın karakterini değiştiren her hangi işlemlerdir.

Ayrıştırma; atığın ele alınmasını ve/veya işlenmesini hızlandırmak için radyolojik, kimyasal ve/veya fiziksel özellikleri temelinde atık veya maddelerin (radyoaktif veya muaf) ayrıldığı veya ayrı tutulduğu faaliyettir.

Hacim küçültme; atığın fiziksel hacmini azaltan işleme metodudur.

9 Mart 2013 tarih ve 28582 sayılı Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliğinde ise radyoaktif atık yönetimi; radyoaktif atıkların toplanması, işlenmesi, sahaiçi taşınması ve depolanması veya bertarafı ile ilgili idari ve teknik bütün faaliyetler olarak tanımlanmaktadır.

2.1.1.1 Radyoaktif atık yönetimi prensipleri

Sorumlu radyoaktif atık yönetimi, yanlış yönetilen radyoaktif atıklar şimdi ve gelecekte insan sağlığına veya çevreye olumsuz etkilere neden olabileceğinden, insan sağlığının ve çevrenin korunmasını sağlayacak önlemlerin uygulanmasını gerektirir.

Radyoaktif atık yönetimi ilkelerinin gözetilmesi, radyoaktif atık yönetimi hedefine ulaşılmasına katkıda bulunacaktır. Radyoaktif atık yönetiminin ilkeleri aşağıdaki metinde sunulmaktadır.

1. Prensip: İnsan sağlığının korunması

Radyoaktif atığın, insan sağlığının korunumu seviyesinde kabul edilebilir güvenlikte yönetilebilir olmasıdır.

Radyoaktif atıkların taşıdığı tehlikelerin birçoğu zehirli kimyasal atıklarla benzerlik gösterirler ve benzer şekilde denetim altında tutulmaları gereklidir. Bununla birlikte, radyoaktif atıkların doğası, beraberinde bir başka tehlikeyi de içerir.

Bu, “iyonizan radyasyonla ışınlama tehlikesi olarak” olarak adlandırılabilir. Bu nedenle, kabul edilebilir bir düzeyde koruma gereklidir. İnsanların radyasyondan etkilenmelerini kontrol altına almak ve ışınlama düzeylerini ulusal düzenlemeler içerisinde tutmak için uygulanacak yöntemler ise özel bir dikkat gerekmektedir.

Ulusal radyasyon korunumu düzenlemelerinin amacı, esasından radyoaktif atık yönetiminden çok daha geniş bir uygulama alanını kapsamaktadır. Kabul edilebilir düzeyde ulusal bir radyasyon korunumunun sağlanmasında genellikle Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) ve Uluslararası Radyolojik Korunum Komisyonu (ICRP) gerekçeleri, kullanımı ve doz sınır değerleri dikkate alınmaktadır.

Radyoaktif atık yönetimi, uygulamada nükleer güç üretiminin her bir aşaması ile ilişkilidir. Bu nedenle, her aşamada radyoaktif atık yönetiminin insan sağlığını kabul edilebilir bir düzeyde korunması için gerekli önlemler alınmalıdır. İnsan davranışları ve bunların sonuçları uzun dönemler için dikkate alınmalıdır. Güvenli bir radyoaktif atık yönetimi planlamasında, sağlanacak yararlar ve gelecek nesiller üzerindeki olası ışınlama riskleri belirlenmelidir.

2. Prensip: Çevrenin korunması

Radyoaktif atığın, çevrenin korunmasının kabul edilebilir bir seviyede bir yöntemle yönetilebilir olmasıdır.

Güvenli radyoaktif atık yönetimi, çeşitli atık yönetimi adımlarından çevreye en az salıverilmeyi sağlamalıdır. Konsantre ederek muhafaza altına alma yaklaşımı, seyrelterek çevreye salıverilme yaklaşımına tercih edilmelidir. Ancak, izin verilen limitlerin içersinde kalmak koşuluyla radyoaktif maddelerin hava, su ve toprağa salıverilmesi veya yeniden kullanıma gönderilmesi radyoaktif atık yönetiminin bir parçasıdır. Yetkili ulusal otorite tarafından, gerekli güvenlik ve denetim tedbirleri belirlenmelidir.

Radyoaktif izotoplar çevreye salıverildiğinde, insan türü dışındaki canlılar da iyonizan radyasyondan etkilenebilirler. Bu etkilerde dikkate alınmalıdır. İnsanlar radyasyona çok duyarlı organizmalar olduğundan, insanların içersinde bulunacağı varsayılan bir Çevre Etki Değerlendirme (ÇED) uygun olacaktır.

Radyoaktif atık gömü uygulaması, gelecek doğal kaynakların varlığı durumunda veya faydalanılmasında olumsuz etki yaratabilir. Bu nedenle, radyoaktif atık yönetimi bu olasılıkları en aza indirebilecek şekilde planlanmalıdır.

Radyoaktif atık yönetimi faaliyetlerinde radyoloji olmayan (kimyasal kirlenme veya doğal yerleşim alanlarının alterasyonu gibi çevre etkileşimi sonuçları dikkat alınmalıdır. Bu durumda, benzer endüstriyel çevre etkileri esas alınarak en az onlar kadar çevreyi koruması düzeyi sağlanacak şekilde atık yönetimi uygulanmalıdır.

3. Prensip: Ulusal sınırların ötesinin korunması

Radyoaktif atığın, sınırların ötesindeki çevre ve insan sağlığı üzerindeki muhtemel etkilerinin hesaba katıldığından emin olunan bir yöntemle yönetilmesidir.

Bu prensip, diğer ülkelerdeki insan sağlığı ve çevre ile ilgili etik ilgiden türetilmiştir.

Bu, bir ülkenin kendine ait sorumluluk alanındaki insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkilerin kendi sınırları içerisinde kabul ettiği zarardan daha fazlasını, diğer ülkelere yüklenmemesi esasına dayanır.

Bu ülke görevi yerine getirmek için, radyolojik korunum konusunda başlıca uluslar arası kuruluşların (ICRP ve IAEA) tavsiyelerini dikkate almalıdır.

Normal salıverme, potansiyel salıverme, radyoizotopların sınır ötesine kaçışı durumunda, kaynak ülke bu prensiple ilgili olarak komşularına veya etkilenen ülkelere ilgi vermeyi ve anlaşmak gibi bir yolu seçmelidir.

Radyoaktif atığın dış alımı veya dış satımı Uluslararası Atom Enerjisi Ajansının (IAEA) radyoaktif atıkların uluslar arası sınır ötesi hareketi ile ilgili dokümanda (Code of Practice on the International Transboundary Movement of Radioactive Waste), dokümanın bir bölümünde: “Bir ülke radyoaktif atık yönetiminde veya gömülmesinde idari ve teknik kapasiteye sahip ve uluslar arası güvenlik standartlarının uygun anlamda gömü ve atık yönetimi düzenleme yapısına sahip olmalıdır.” ifadesi yer almaktadır.

4. Prensip: Gelecek nesillerin korunması

Radyoaktif atığın, gelecek nesillerin sağlığı üzerindeki tahmin edilen etkisinin bugün kabul edilebilir olan etki seviyelerinden daha büyük olmayacak bir yöntemle yönetilmesidir.

Bu prensip gelecek nesillerin sağlığı için etik ilgiden türetilmiştir.

Kabul edilebilir korunum düzeyinin kurulması için, uluslar arası kuruluşların en son tavsiyeleri (IAEA, ICRP vb.) dikkate alınmalıdır.

Her ne kadar radyoaktif atığı uzun zaman için tam bir izolasyonu sağlamak mümkün değilse de, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olmayacak şekilde bir atık yönetimi amaçlanmalıdır. Bu, doğal ve teknik bariyerlerden birlikte fayda sağlandığı çok bariyerli yaklaşım ile başılır.

Doğal bariyerin varlığı genellikle yer seçimi sürecinden belirlenir. Ayrıca, gelecekteki muhtemel doğal kaynak aramalarının gömü tesisinin izolasyonunda yaratacağı potansiyel olumsuzluklar hesaba alınmalıdır. Atık yönetiminin uygulanmasında, özellikle gömü uygulamasında, gelecekteki etkileri tahmin etme güçlükleri ile ilgili uzun dönem güvenlik belirsizlikleri dikkate alınmalıdır.

5. Prensip: Gelecek nesiller üzerindeki yük

Radyoaktif atığın, gelecek nesiller üzerine gereksiz yük binmeyecek bir yöntemle yönetilmesidir.

Gelecek nesillerin düşünülmesi, radyoaktif atık yönetiminde temel bir öneme sahiptir. Bu prensip; uygulamadan yarar sağlayan nesillerin, ortaya çıkan atığın yönetimi sorumluluğunu da taşıması gerekliliği etğine dayanır. Enstitü denetimi gerektiğinde gömü boyunca sürdürmek bu prensibe örnek olarak verilebilir. Genel anlamda ise, mevcut neslin sorumluluğu teknolojinin geliştirilmesini, tesislerin kurulmasını ve işletilmesini, finans sisteminin sağlanmasını, radyoaktif atık yönetiminin yeterli bir planlama ve denetiminin yapılmasını içermektedir.

Tek bir radyoaktif atık tipinin gömü uygulanması ve zamanlaması bilimsel, teknik ve ekonomik faktörlere bağlıdır. Örneğin uygun sahalarının varlığı, kabul edilebilirliği ve geliştirilmesi ile geçici depolama sırasında çıkışının azalması ve radyoaktivite düzeyinin düşmesi gibi

Tek bir radyoaktif atıkların izlenmesi ve radyoaktif atıkların tesis kapandıktan sonra geri çıkarılması etkili olacaktır. Gömü tesisi içersindeki atığın tanımı, bulunduğu yer, radyoaktif atık envanteri uygun olarak kaydedilmeli ve kayıtlar muhafaza edilmelidir.

6. Prensip: Ulusal yasal çerçeve

Radyoaktif atığın, bağımsız düzenleyici işlevlerin hükümlerini ve açıkça sorumlulukların dağıtılmasını içeren ulusal yasal bir çerçeveye uygun bir şekilde yönetilmesidir.

Radyoizotopları üreten veya kullanan ülkeler, ulusal radyoaktif atık yönetimi stratejilerinin tamamını dikkate alacak şekilde, radyoaktif atık yönetimi için kılavuzlar, düzenleler ve kanunlar sağlayan bir ulusal yasal çerçeve geliştirilmelidir. Ülke içersinde yer alan her bir taraf veya kuruluşun sorumlulukları açıkça belirlenmelidir.

İşletme organından, uygulamayı da içeren düzenleyici organın ayrılması nükleer tesislerin güvenli çalışmasının sağlanması için gereklidir. Bu ayrılık, radyoaktif atık yönetimi faaliyetlerinin denetlenmesine ve yönetilmesine izin verecektir. Yasal çerçeve hangi ayrılıkların hangi şekilde olacağını belirtmelidir.

Uzun dönem atık yönetimi güvenliğini sağlanması için, yasal çerçeve içerisindeki sürdürülebilir sorumluluk ve finansal kaynak düzenlenmesi uzun dönem için yapılmalıdır.

7. Prensip: Radyoaktif atık oluşumunun kontrolü

Radyoaktif atık oluşumu mümkün olan asgari düzeyde tutulmalıdır.

Radyoaktif atık çıkışı hem aktivite hem de hacim açısından, uygun tasarım, işletme ve söküm tedbirleri alınarak uygulanabilen en az düzeyde tutulmalıdır. Bu, malzeme seçiminden, malzemelerin yeniden kullanımı veya geri dönüşümünü, uygun işletme prosedürlerinin uygulanmasını içermektedir.

Farklı tipteki atık ve malzemelerin ayırt edilmesi atık miktarının düşmesini sağlayacak, dolayısıyla yönetimini kolaylaştıracaktır.

8. Prensip: Radyoaktif atık oluşumu ve yönetimi bağılıkları

Radyoaktif atık oluşumu ve yönetimi adımları arasındaki bağılıklar uygun bir şekilde hesaba katılmalıdır.

Radyoaktif atık yönetiminin başlıca adımları, atığın tipine, önışlemesine, işlemesine, koşullandırılmasına, depolanmasına ve gömülmesine bağlıdır. Bu adımlar arasında mutlaka karşılıklı uyum bulunmalıdır.

Radyoaktif atık yönetiminin bir adımında verilen bir karar sonraki adımı etkilemektedir

Ayrıca, atık yönetimi adımlarını ve işlemlerine bağlı olarak, radyoaktif atıklar veya malzemeler geri çevrime veya yeniden kullanıma gidebilmektedir.

Atık yönetiminin tamamında güvenli ve etkili bir yöntemi başarmak için; Her bir atık yönetimini adımının etkileşimi ve ilişkileri uygun tanımlanmalıdır. Bu, atık akımlarının tanımlanmasını, atığın karakterizasyonunu ve atığın taşınmasındaki unsurları kapsamaktadır. Adımlar arasındaki çelişki, işletmeyi tehlikeye atabilecek ve uzun dönemde güvenlik sağlamayacaktır.

Radyoaktif atık yönetimi süreci farklı zaman ve alanlarda yürütüldüğünden, tüm radyoaktif atık yönetimi faaliyetlerini içeren akış şeması kurulmadan önce süreçler ile ilgili karar verilmemelidir.

Uygulamada mümkün olduğu kadar, gelecek radyoaktif atık yönetimi faaliyetleri, özellikle gömü, tek bir atık yönetimi faaliyeti düşüldüğü sırada dikkate alınmalıdır.

9. Prensip: Tesislerin güvenliği

Radyoaktif atık yönetimi tesislerinin güvenilirliği yaşam süreleri boyunca uygun bir şekilde sağlanmalıdır.

Bir tesisin yer seçiminde, tasarımında, yapımında, işletmesinde ve sökülmesinde veya bir gömü tesisinin kapatılmasında, kazaların önlenmesi ve kaza olduğunda sonuçlarının sınırlandırılmasını içeren güvenlik meselelerine öncelik verilmelidir. Yer seçiminde, tesisin güvenliğini etkileyebilecek unsurların yanı sıra tesis tarafından etkilenebilecekler de dikkate alınmalıdır.

Bir tesisin tasarım, yapım, işletim ve sökümü ve kapatılması sırasında, uygun bir düzeyde olası radyolojik etkilerden korunum sağlanmalıdır.

Radyoaktif atık yönetimi tesislerinin ömürleri boyunca uygun bir düzeyde toplam kalite yönetimi ve uygun bir personel eğitimi sağlanmalıdır.

Tesislerin çevreye olan etkileri ve güvenliklerini nitelendirmek için uygun değerlendirme sağlanmalıdır.

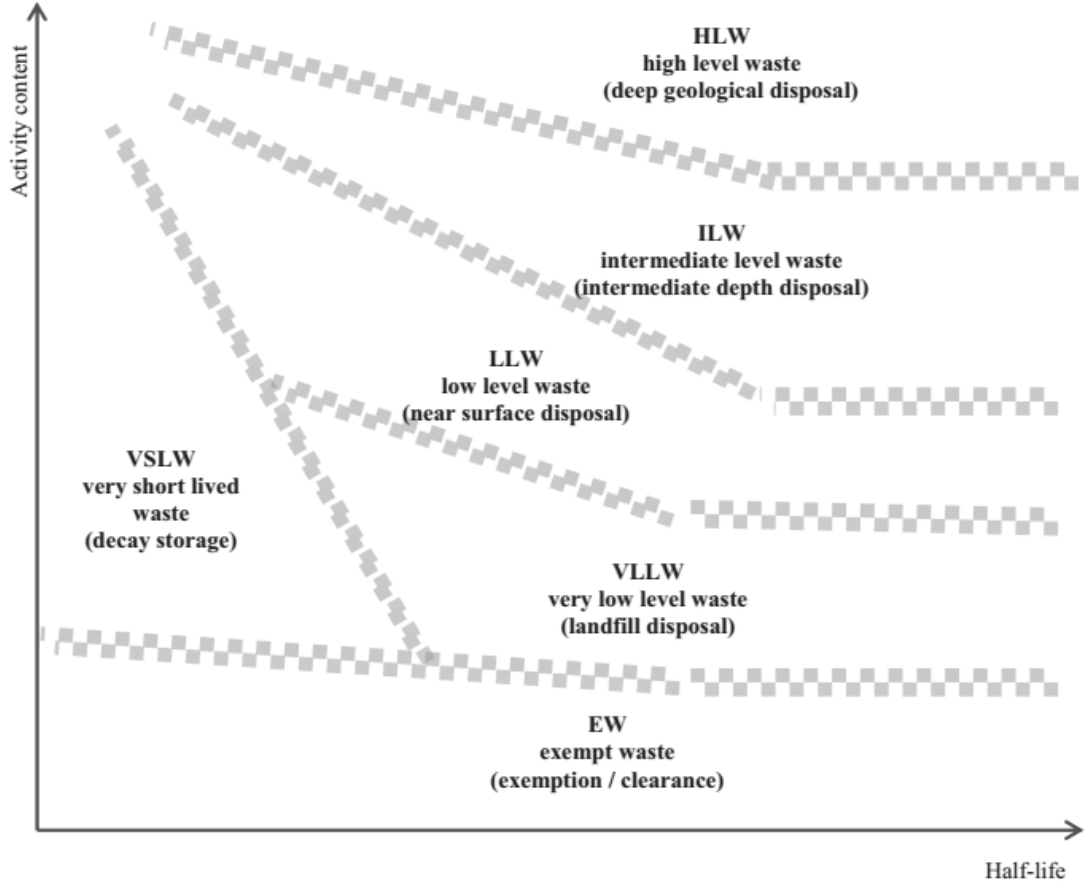
2.1.2 Radyoaktif atıkların sınıflandırılması

9 Mart 2013 tarih ve 28582 sayılı Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliğine göre Radyoaktif atıklar radyoaktivite seviyelerine ve içerdikleri radyonüklitlerin yarı ömürlerine göre çok kısa ömürlü, çok düşük seviyeli, düşük ve orta seviyeli ile yüksek seviyeli radyoaktif atıklar olarak sınıflandırılır.

Atık sınıflandırma şemasının kavramsal bir açıklaması Şekil 2.2'de Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu tarafından sunulmuştur. Dikey eksen, atığın aktivite içeriğini temsil eder ve yatay eksen, atıkta bulunan radyonüklitlerin yarı ömürlerini temsil eder. Bazı durumlarda, atığın sınıfını belirlemek için aktivite konsantrasyonu yerine aktivite miktarı kullanılabilir. Örneğin, yalnızca çok küçük miktarlarda belirli radyonüklitler içeren atıklar (örneğin, düşük enerjili beta yayıcılar) düzenleme kontrolünden çıkarılabilir veya hariç tutulabilir.

Şekil 2.2'e dikey olarak bakıldığında, aktivite içeriği seviyesi ihmal edilebilirden çok yükseğe, yani çok yüksek radyonüklit konsantrasyonu veya çok yüksek spesifik

aktivite arasında değişebilir. Aktivite içeriği seviyesi ne kadar yüksekse, atığı içirme ve onu biyosferden izole etme ihtiyacı o kadar artar. Dikey eksenin alt aralığında, açıklık seviyelerinin altında, atığın yönetimi radyolojik özellikleri dikkate alınmadan gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.2 : Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu'na göre radyoaktif atık sınıflandırması.

Şekil 2.2'ye yatay olarak bakıldığında, radyonüklitlerin yarı ömürleri atığın içerdiği kısa (saniye) ile çok uzun zaman aralıkları (milyonlarca yıl) arasında değişebilir. Radyoaktif atık güvenliği açısından, yarı ömrü yaklaşık 30 yıldan az olan bir radyonüklitin kısa ömürlü olduğu kabul edilir. Kısa ömürlü radyonüklitler içeren atıklar ile uzun ömürlü radyonüklitler içeren atıklar arasında böyle bir ayrım yapmak yararlıdır çünkü kısa ömürlü radyonüklitlerle ilişkili radyolojik tehlikeler, radyoaktif bozunma ile birkaç yüz yıl içinde önemli ölçüde azaltılır. Esasen kısa ömürlü radyonüklitler içeren atıklar için yüzeye yakın bertaraf tesislerinin güvenliğine katkıda bulunacak kurumsal kontrol önlemlerinin bu tür zaman dilimlerinde yerine

getirilebileceğine dair makul bir güvence verilebilir. Belirli bir bertaraf tesisinde bertaraf edilebilecek atığın aktivitesine (toplam aktivite, spesifik aktivite veya aktivite konsantrasyonu) getirilen sınırlamalar, atığın radyolojik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerine ve içerdiği belirli radyonüklitlere bağlı olacaktır [20].

2.1.2.1 Serbestleştirme ve muafiyet

Aktivite seviyeleri Radyasyon Güvenliği Yönetmeliğinde verilen muafiyet sınırlarının altında olan atıklar düzenleyici kontrolden muaftır. Nükleer tesislere ilişkin faaliyetler kapsamında ortaya çıkan radyoaktif madde ve atıkların serbestleştirme sınırları ile ilgili usul ve esaslarda Nükleer Tesislerde Serbestleştirme ve Sahanın Düzenleyici Kontrolden Çıkarılmasına İlişkin Yönetmelik esas alınır.

2.1.2.2 Çok kısa ömürlü radyoaktif atıklar

Muafiyet sınırının üzerinde radyoaktivite içeren, en fazla birkaç yıl depolandıktan sonra aktivite içeriği serbestleştirme sınırlarının altına düşerek serbestleştirmeye uygun hale gelecek olan atıklar çok kısa ömürlü radyoaktif atık olarak sınıflandırılır.

2.1.2.3 Çok düşük seviyeli radyoaktif atıklar

Muafiyet sınırının üzerinde radyoaktivite içeren, çok kısa ömürlü radyoaktif atık sınıfına girmeyen ve serbestleştirme sınırlarının da yaklaşık 100 katının altında aktivite konsantrasyonu içeren radyoaktif atıklar çok düşük seviyeli radyoaktif atık olarak sınıflandırılır.

2.1.2.4 Düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar

Radyoaktivite seviyeleri çok düşük seviyeli radyoaktif atıkların aktivite konsantrasyonundan fazla olan ancak yüksek seviyeli radyoaktif atık sınıfına girmeyen atıklar düşük ve orta seviyeli radyoaktif atık olarak sınıflandırılır. Düşük ve orta seviyeli radyoaktif atık paketleri çevresel aşınmaya dayanıklı, fiziksel olarak güvenli ve korunaklı bir yapı içerisinde depolanır. Depolanacak düşük ve orta seviyeli atık kabına gerektiğinde ilave zırhlama yapılır.

2.1.2.5 Yüksek seviyeli radyoaktif atıklar

Kurum tarafından radyoaktif atık olarak kabul edilen kullanılmış nükleer yakıtlar, yeniden işleme sonucunda ortaya çıkan ve fisyon ürünleri ve aktinitleri içerebilecek

radioaktif atıklar ve bunların aktivitelerine yakın seviyede aktiviteye sahip diğer radioaktif atıklar yüksek seviyeli radioaktif atık olarak sınıflandırılır. Yüksek seviyeli radioaktif atıklar ve kullanılmış nükleer yakıtlar, bertaraf tesislerine veya yeniden işleme tesislerine gönderilene kadar radioaktif bozunum ısısının azaltılması ve kritiklik dikkate alınarak depolanırlar.

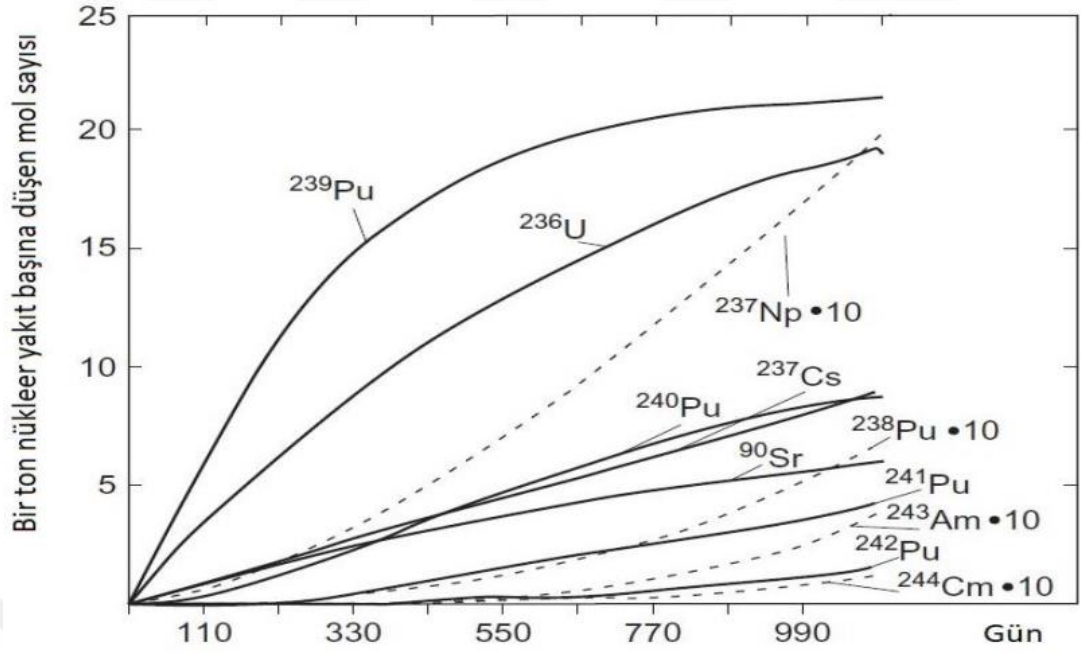
2.1.3 Radyoaktif atık kaynakları

Radyoaktif atıkların oluşum kaynakları temelde üçtür:

- Enerji üretilmesi ve nükleer yakıt çevrimi sırasında,
- Radyasyon aynaklarının kullanıldığı tesisler (endüstriyel tesisler, tıp ve araştırma merkezleri),
- Nükleer kazalar.

Radyoaktif atıkların oluşumunun asıl nedeni nükleer yakıt çevrimi olarak görülmektedir. Nükleer çevrim süresince yüksek düzey atıkların yanısıra her düzeyden radioaktif atık üretilmektedir. Açık çevrimde kullanılmış nükleer yakıtlar yüksek seviyeli radioaktif atık olarak ayrıştırılırken, kapalı çevrimde ise kullanılmış nükleer yakıtın yeniden işlenmesinin sonrası meydana gelen yüksek seviyeli radioaktif atıkların ayrıştırılması gerçekleştirilmektedir. Silah amaçlı kullanılan Pu'un büyük kısmı soğuk savaş ve eski Sovyetler ile ABD arasındaki silahlanma yarışından kanaklanmaktadır. İngiltere ve Fransa gibi ülkeler Pu'u radioaktif atık olarak tanımazlar çünkü MOX yakıtlarında kullanılmak üzere yeniden işleme maruz bırakılırlar [21].

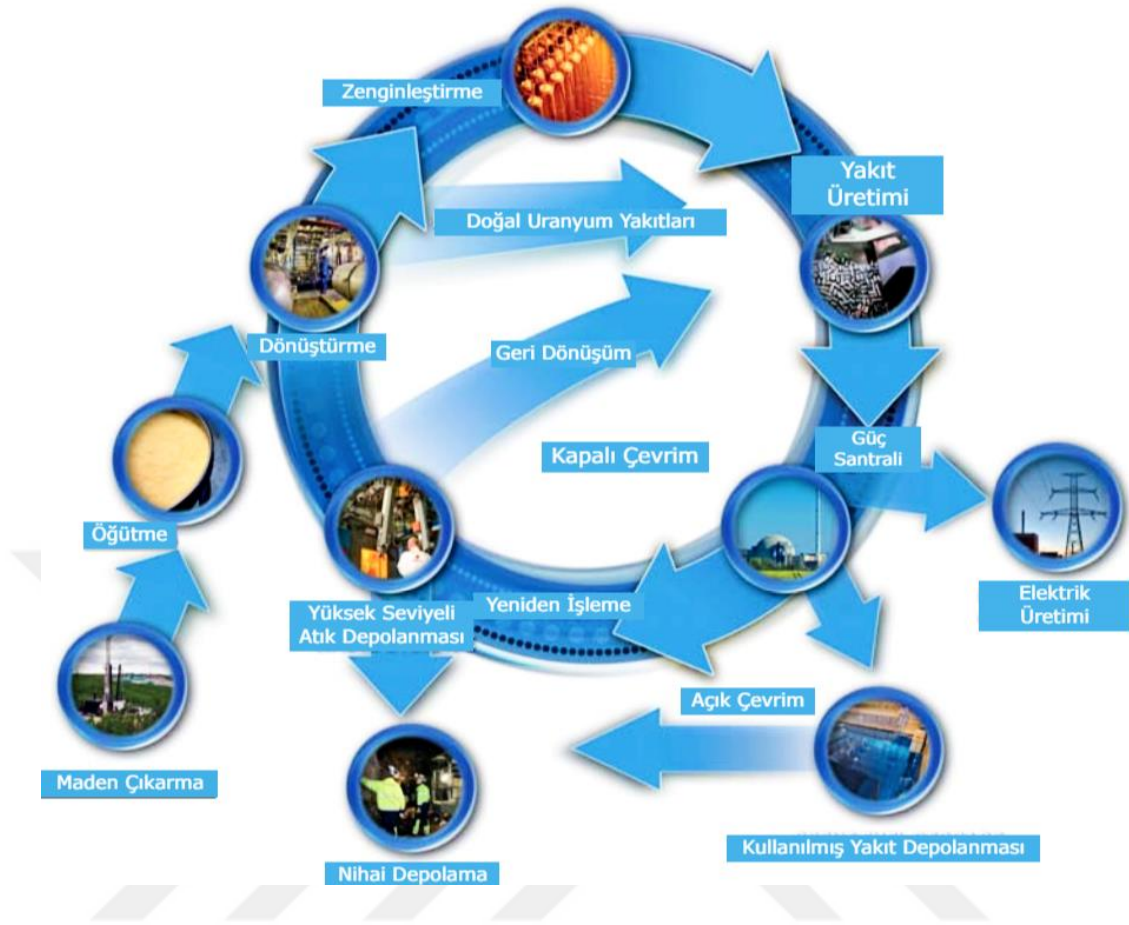
Nükleer yakıt çevriminin asıl nedeni enerji üretmek olduğu için üretilen nükleer atığın miktarı bir yılda üretilen 1 GW elektrik enerjisi başına düşen radioaktif atık miktarı ile ölçülür. Nükleer enerji küresel çapta elektrik enerjisi üretiminde çok önemli bir miktarda yer tutmaktadır. Yakıt çevriminin gerçekleştirilmesi sırasında meydana gelen temel radioaktif kirleticiler ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{134}Cs ve ^{137}Cs gibi yarılanma ömrü oldukça kısa olan radyonüklitlerdir. Şekil 2.3'te bir reaktör korunda yeni radyonüklitlerin meydana gelişi zamanın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.



Şekil 2.3 : Bir reaktör korunda üreyen yeni radyonüklitlerin zamanın bir fonksiyonu olarak gösterimi.

Açık nükleer çevrimde nükleer yakıt kullanım ömrünün sonunda reaktörden çıkarıldığında kullanılmış nükleer yakıt olarak değerlendirilir. Kullanılmış yakıt, yaklaşık %95 ^{238}U , %3 fisyon ürünleri ve transuranik izotoplar, %1 plütonyum ve %1 ^{235}U içerir. [22].

Kapalı nükleer çevrim, kullanılmış nükleer yakıtın tekrardan işlemeye tabi tutularak kullanılması mümkün haldeki Uranyum ve Plütonyum'un ayrıştırılmasını anlamına gelmektedir. Kullanılmış nükleer yakıtın tekrardan işlenmesi sonucu meydana gelen sulu formdaki yüksek seviyeli atıklar, $^{134,135,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{131}I gibi fisyon ürünleri, minör aktinitler ve ^{51}Cr , ^{59}Fe gibi aktif hale gelmiş radyonüklitleri barındırır. [23]. Şekil 2.4'de açık ve kapalı nükleer çevrimi verilmiştir.



Şekil 2.4 : Açık ve kapalı nükleer yakıt çevrimi şeması.

Yakıt çevrimini uygulamayan tesisler küçük ama çeşitli atıklar üretir. Bu atıklar endüstriyel kullanıcılardan, araştırma merkezlerinden ve tıp merkezlerinden ortaya çıkarlar. Küçük ölçekli nükleer araştırma merkezlerinde meydana gelen radyoizotoplar araştırma reaktöründe veya hızlandırıcıda üretilir. Üretilmesi düşünülen radyoizotopların hot cell denilen sıcak hücrelerde veya laboratuvarlarda ayrılır ve işlenir. Bu işlem sırasında üretilen radyoaktif atıkların çoğu uzun ve kısa yarı ömürlü radyoaktif izotopun bir karışımıdır. Önceden hesaba katılmamış nükleer kazaların neden olduğu nükleer atık anormal radyoaktif atık olarak bilinir ve Three Miles, Çernobil veya Fukuşima gibi reaktör kazaları neticesinde meydana gelmişlerdir. Bu kazalar neticesinde Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu, böyle çok geniş alanları etkileyen kazaların önlenmesi veya etkilerinin hafifletilmesi için özellikle nükleer güç reaktörlerindeki nükleer güvenliğe ilişkin güvenlik standartlarını ve kriterlerini sürekli yukarıya çekmektedir. Böylelikle Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu, dünyadaki nükleer faaliyetlere ilişkin güvenlik, emniyet, güvence, dökümantasyon, denetim,

kontrol gibi faaliyetlerini sürekli günün gereksinimlerine uygun olarak güncellemektedir.

2.1.4 Radyoaktif atıkların bertarafı

9 Mart 2013 tarih ve 28582 sayılı Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliğine göre çok düşük seviyeli radyoaktif atıkların bertarafı yüzey bertaraf tesislerinde gerçekleştirilebilir. Uygunlaştırma işleminden sonra, içerdği alfa yayıcı radyonüklit konsantrasyonu tüm atık paketleri için ortalama 400 Bq/g ve tek atık paketi için 4000 Bq/g'ın altında olan düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar yakın yüzey bertaraf tesislerinde bertaraf edilebilir. Uygunlaştırma işleminden sonra alfa yayıcı radyonüklit konsantrasyonları düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar için ikinci fıkrada belirtilen konsantrasyon limitlerinden yüksek olan düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar yalnızca orta veya derin bertaraf tesislerinde bertaraf edilir. Yüksek seviyeli radyoaktif atıklar yalnızca derin bertaraf tesislerinde bertaraf edilir [24].

Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu'nun "Radyoaktif Atık Sınıflandırması" adlı güvenlik standardında çok düşük seviyeli radyoaktif atıkların landfill tipi yüzeye yakın bertaraf tesislerinde, düşük seviyeli radyoaktif atıkların mühendislik bariyerli yüzeye yakın tesislerde, orta seviyeli radyoaktif atıkların on ile birkaç yüz metre derinliğindeki tesislerde ve yüksek seviyeli radyoaktif atıkların derin jeolojik tesislerde bertaraf edilmesinin uygun olduğunu belirtmiştir.

2.1.5 Sezyum hakkında genel bilgiler

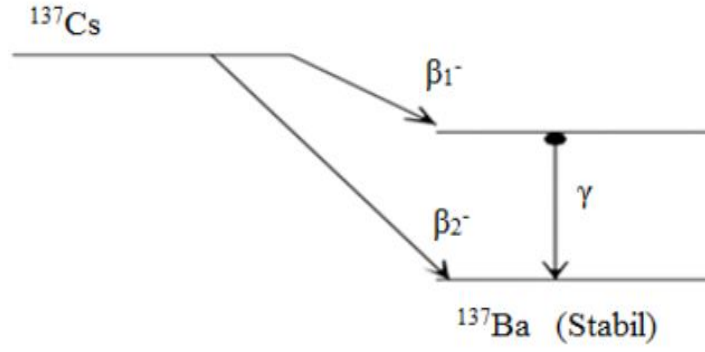
Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen ve fizikçi Gustav Robert Kirchoff tarafından 1860 yılında spektroskopik alev metoduyla bulunmuştur. 1882 yılında ise Alman kimyager Carl Setterberg sezyum siyanürün (CsCN) elektrolizi esnasında saf sezyumu ayrıştırıp elde etmiştir. Sezyumun ilk kullanımı 1920'li yıllarda başlamasına karşın ikinci dünya savaşı sonrasında 1950 ve 1960'lı yıllarda özellikle kuzey yarım kürede gerçekleştirilen nükleer denemelerle kullanımı oldukça artmıştır. Sezyum yeryüzünde en az bulunan elementlerden biridir ve metaller içinde yerküre de miktar olarak 50. sırada yer almaktadır. Sezyum cevherinin doğada bulunan en temel ve ekonomik açıdan değerli minerali bir zeolit minerali olan polüsittir. Karnalit ve lepidolit sezyum cevherinin diğer önem arz eden mineralleridir.

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

^{137}Cs içme ve kullanma sularında, gıda maddelerinde 1960 yıllardaki nükleer silah denemeleri ve Çernobil kazası gibi etmenlerle belli miktarlarda bulunabilmektedir. Kuvvetli bir gama yayıcısı olan ^{137}Cs 'e yüksek dozlarda maruz kalmak mide bulantısı, kusma, bilinç kaybı, ciltte yaralar ve yanmalar hatta organ kaybına dahi yol açabilir [25]. 2/9/2004 tarihli ve 25571 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Radyoaktif Madde Kullanımından Oluşan Atıklara İlişkin Yönetmeliğindeki vücuda alınabilir sınır limitleri (ALI) International Commission on Radiological Protection (ICRP)'in 61 numaralı dökümanı referans alınarak belirlenmiş olup bu dokümanda ^{137}Cs 'in ALI değeri 2×10^6 Becquerel olarak belirlenmiştir.

2.1.5.1 Sezyumun izotopları

Atom kütleleri 112 ile 151 arasında çeşitlilik gösteren 39 tane sezyum izotopu olduğu bilinmektedir. Yalnızca ^{133}Cs izotopu stabildir. En kısa yarı ömürlü sezyum izotopu 0,57 sn ile ^{114}Cs iken, en uzun yarı ömürlü izotopu 3×10^6 yıl ile ^{135}Cs izotopudur. Nükleer santrallerdeki nükleer yakıtın yanması sonucu açığa çıkan ^{134}Cs ve ^{137}Cs sezyumun en önemli izotoplarıdır. ^{137}Cs nükleer reaksiyonlarda yaklaşık %6'lık oluşma oranı ile verimi oldukça yüksektir. Yarı ömrü yaklaşık 30 yıl olan ^{137}Cs bir beta ışıması yaparak kararlı ^{137}Ba ya da kararsız $^{137\text{m}}\text{Ba}$ izotopuna dönüşür. Kararsız haldeki $^{137\text{m}}\text{Ba}$ izotopu oldukça kısa bir sürede gama ışıması yaparak kararlı haldeki ^{137}Ba 'e dönüşür. Şekil 2.3 bu dönüşümü göstermektedir.



Şekil 2.5 : ^{137}Cs izotopunun kararlı ^{137}Ba ve kararsız $^{137\text{m}}\text{Ba}$ 'e dönüşümü.

Cs-137'nin bozunumu 1,18 MeV'lik bir beta ışıması ve 0,66 MeV'lik bir gama ışımasıyla gerçekleşir [26].

Sezyum izotopları Tablo 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Sezyumun izotopları.

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

2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir kimyasal maddenin atom, iyon ya da molekülün, iki faz arasındaki ara yüzeyde toplanması olarak tanımlanabilir. Eğer fazlardan biri katı bir diğeri sıvı ise, katı faz adsorban olarak, yüzeyde toplanan madde ise adsorblanan manasıyla adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyonu bir başka şekilde ifade etmek gerekirse; iki faz arasındaki ara yüzeyin konsantrasyonundaki değişiklik olarak ifade edilebilir. Konsantrasyon artıyorsa buna pozitif, azalıyorsa negatif adsorpsiyon adı verilir. Bir çözelti içerisindeki adsorbatın adsorpsiyonunda yüzey gerilimi ve elektrostatik etkileşimler rol alabilir. Gibbs yasası göz önünde bulundurulduğunda, yüzey gerilimini

azaltıcı yönde etki eden maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları çözelti içerisindekinden fazla ise bu pozitif adsorpsiyon, yüzey gerilimini arttırıcı yönde etki yapan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları çözelti içerisindekinden az ise bu negatif adsorpsiyon olarak ifade edilir. Elektrostatik etkileşimlerde adsorpsiyonda önemli bir yere sahiptir. Katı sorbentlerin birçoğu çözelti ile etkileşime girdiğinde bir polarlanma meydana gelir bir başka deyişle pozitif veya negatif yüklenir ve zıt yüklü iyonların etkileşimiyle adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorbanın yüzeyi ve adsorbat arasındaki etkileşimler spesifik ve nonspesifik olabilir. İç yüzey kompleksleşmesi ve kimyasal adsorpsiyon spesifik adsorpsiyona, dış yüzey kompleksleşmesi ve fiziksel adsorpsiyon nonspesifik adsorpsiyona örnek olarak verilebilir[27-39].

2.2.1 Adsorpsiyon türleri

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

2.2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış şekli olan fizosorpsiyonda adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasında dispersiyon veya dipolar etkileşme türünden bir Van der Waals etkileşmesi vardır. Van der Waals etkileşmeleri uzun mesafeli ve zayıftır. Bu etkileşimler örgü titreşimleri halinde adsorbe edilerek termal hareket biçiminde değerlendirilebilirler. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi, ısı kapasitesi bilinen bir numunenin sıcaklığındaki yükselme kaydedilmek suretiyle ölçülebilir. Tipik entalpi değerleri 10–20 kJ/mol aralığındadır. Bu küçük entalpi değişimi bağ kırılmasına yol açmaya yeterli değildir ve dolayısı ile fiziksel olarak adsorbe olmuş bir molekül tarafından rahatsız edilmiş olsa dahi kendi kimliğini korur. Adsorplanan molekül arasında genellikle Van der Waals kuvvetleri oluşacağından, fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorplanan maddenin çok tabakalı bir yapı oluşturması durumunda rastlanır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta ve hızlı meydana gelir, olay dönüşümlüdür. Bu nedenle, gaz basıncı veya derişimi düşürülerek adsorplanan moleküller kolaylıkla yerlerinden oynatılabilirler. Gazların fiziksel adsorpsiyonunda kondensasyona benzer kuvvetler oluşur. Aynı moleküllere ilişkin adsorpsiyon ısısı genellikle kondensasyon ısısına yakın bir değer alır.

2.2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kemisorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olayında yüzeye bağlanan tanecikler genellikle bir kovalent bağ oluşturmak suretiyle alıkonurlar ve adsorplanan madde ile olan koordinasyon sayısını maksimum kılacak merkezler bulma eğilimine girerler. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok büyüktür ve tipik değerler 20-200 kJ/mol aralığındadır. Özel haller dışında kimyasal adsorpsiyonun ekzotermik olması beklenir. Kimyasal adsorpsiyonda spesifik kimyasal bağlar yüzeydeki gelişigüzel alanlarda meydana gelir. Adsorplanan moleküller, komşu alanları işgal etme eğiliminde değildirler ve yüzey tamamen örtüldüğünde adsorpsiyon tamamlanır. Fiziksel adsorpsiyonda ise bağlar daha zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir. Adsorplanan moleküller bir diğerine bağlanabileceği için, ilk tabaka tamamlanmadan ikinci bir tabaka oluşturmaya başlar. Bütün yüzey alanları bağ yapmaya devam eder. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
2. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesinde.
3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek molekülli biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek molekülli veya çok molekülli tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın geri

alımını çok zordur ve geri alım ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

Sonuç olarak, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırabilmek için deneysel veriler elde edilerek, adsorpsiyon entalpısından yararlanılmaktadır [40].

2.2.1.3 İyonik adsorpsiyon

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

Bu adsorpsiyon türleri incelendiğinde adsorpsiyon olayını tek bir adsorpsiyon çeşidiyle açıklamak kolay değildir. Bu türlerin birçok özelliği bulunmasına rağmen türler arasında net bir ayırım yapmak çok güçtür. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon bazen birlikte bazen de peşi sıra gerçekleşebilir [41-45].

2.2.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler

2.2.2.1 pH etkisi

Organik yapıların çoğu düşük pH' larda pozitif değerlikli, orta pH aralıklarında nötral ve yüksek pH' larda negatif değerlikli olarak bulunur. Ağır metallerin adsorpsiyonunda ideal pH genellikle nötral veya zayıf bazik aralığındaki bölgelerde gözlemlenir. Ayrıca pH adsorbanın yüzeyinin yüküne de etki eder ve adsorpsiyon gücünü değiştirir. Örnek verecek olursak; metallerin oksit ya da killer üzerine adsorpsiyonunda pH değişimi iki şekilde etki eder. İlk durumda, pH' ın azalması metal oksitlerin ya da killerin yüzeylerinin daha pozitif olmasına neden olur bunun sonucunda metal katyonları ve yüzey arasındaki elektrostatik itme artar buda adsorpsiyonu azaltacak yönde etki yapar. İkinci durumda, pH'ın artması metal oksitlerin ya da killerin yüzeylerini daha negatif hale getirir böylece metal katyonları ve adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimler artar buda adsorpsiyona pozitif yönde etki eder. Fakat pH'ın daha da artması metal iyonlarının kompleksleşerek çökmesine neden olur buda adsorpsiyonu azaltıcı yönde etki yapar [46-47].

2.2.2.2 Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermik reaksiyonlardır, bu nedenle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Düşük sıcaklıklarda daha çok fiziksel adsorpsiyon görülür. Endotermik reaksiyonlarda ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla çözeltideki metal iyonlarının daha rahat hareket etmesi ve tepkime basamaklarının sıcaklıkla hızlanması olabilir. Yüksek sıcaklıklarda daha çok kimyasal adsorpsiyon gözlemlenir ve sıcaklık arttıkça adsorban ile adsorbat arasındaki kimyasal bağ kuvvetlenir bunun sonucu olarakta kimyasal adsorpsiyonun derecesi artar [48].

2.2.2.3 Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu etkisi

Çözeltinin konsantrasyonun artmasıyla adsorplanabilecek iyon sayısı arttığından adsorbanın tutma hızı artar, dengeye gelme süresi artar ve adsorbanın aktif yüzeyleri daha çabuk dolacağından adsorpsiyon verimi azalır. Düşük konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon daha kısa sürede dengeye gelir ve adsorbanın adsorplayabileceği yeterli sayıda adsorpsiyon bölgesi olduğundan adsorpsiyon verimi artar [49].

2.2.2.4 Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri de temas süresidir. Adsorban ile çözeltide çözülmüş halde bulunan metal iyonun etkileşimi temas süresinin yani karıştırma süresinin artmasıyla artar buda adsorpsiyonun verimine pozitif yönde etki eder. Temas süresiyle adsorpsiyon veriminin artışı adsorbanla çözeltideki metal iyonun dengeye ulaşmasına kadar devam eder [50].

2.2.2.5 Adsorbanın tanecik boyutunun etkisi

Adsorbanın tanecik boyutu adsorpsiyona etki eden değişkenlerden biridir. Adsorbanın tanecik boyutunun küçültülmesi adsorbanın yüzey alanını arttırır. Yüzey alanın artması adsorpsiyon yapacak aktif bölgelerin artması demek olduğundan buda adsorsiyonu arttırıcı yönde etki yapar. Ayrıca adsorbanın yüzeyinin poröz (gözenekli) olması ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplarda adsorpsiyonda önemli bir etkiye sahiptirler [51].

2.2.2.6 Adsorbatın türü ve özellikleri

Adsorbatın çözünürlüğü, adsorpsiyonun dengeye ulaşması sırasında kontrol basamağı olarak etki eden bir parametredir. Adsorbatın çözünürlüğü ile adsorban üzerine tutunması arasında genelde ters bir oran vardır. Adsorbatın çözünürlüğü arttıkça çözücüyle arasındaki etkileşimi güçlenir buda adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Adsorbanın por çapı da adsorpsiyonu etkiler, por çapına uygun büyüklükteki maddeler daha iyi adsorpsiyon verimine sahiptir [52].

2.2.2.7 Yabancı iyon etkisi ve iyonik güç

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

Birçok bilim insanı metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltinin iyonik gücünün etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. İyonik güç metal adsorpsiyonuna adsorbatın gücünü değiştirerek ya da elektriksel çift tabaka kalınlığına nüfuz ederek etki eder. Bu etkiler çözelti içerisindeki iyonik türlerin konsantrasyonu, bileşimi ve yüklerine bağlı olarak değişir [53].

2.2.2.8 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının artması adsorbatın etkileşime gireceği aktif bölgelerin sayısının artması anlamına geleceğinden genel olarak adsorpsiyon verimini artırır. Fakat belli bir noktadan sonra adsorban miktarının artması adsorpsiyon verimini etkilemez [26].

2.2.3 Adsorpsiyon dengesi ve izotermi

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

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözelti içerisinde bulunan adsorbat konsantrasyonu ile adsorban üzerindeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyi özellikleri, adsorpsiyon mekanizması ve adsorbanın adsorbata karşı ilgisi ile alakalı bilgiler içerdiğinden adsorpsiyon analizlerinde çok önemli bir yere sahiptir. Günümüze kadar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-

Peterson, Temkin gibi birçok izoterm belirtilmiştir. Bunlar arasında en yaygın olan üç tanesi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermeleridir [54, 55].

2.2.3.1 Langmuir izotermi

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

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

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

Langmuir İzotermi Denklem 2.1 ve 2.2 ile ifade edilir;

$$qe = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

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

C_0 : Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L) veya (mol/L)

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

V : Çözelti hacmi (mL)

W : Sorbentin kütlesi (g)

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

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabakalı adsorpsiyon için adsorbanın ağırlığı başına

adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı (mg/g) veya (mol/g)

b : Langmiur adsorbsiyon sabiti (L/mol)

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

2.2.3.2 Freundlich izotermi

İdeal olmayan ve tersinir adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı ve adsorpsiyon ısını baz alarak çeşitlilik gösteren heterojen yüzeyleri tanımlayan freundlich izotermi, bununla birlikte; adsorpsiyon prosesinin basit ya da daha kompleks olarak gerçekleşmesiyle alakalı bilgi sağlamaktadır. Adsorban yüzeyinde birçok adsorpsiyon bölgesi olduğu göz önünde bulundurulduğunda, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışlarını açık bir şekilde temsil eder. Miktarı bilinen bir adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarı derişim ile hızlı bir şekilde artış gösterir sonrasında adsorban yüzeyinin adsorbat molekülleriyle işgal edilmesinden dolayı daha yavaş bir artış eğilimi gösterir.

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

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

Bu denklemde;

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

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi.

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

Denklem 2.3'ün logaritması alınıp lineerize edildiğinde Denklem 2.4 elde edilir.

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

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

büyüklüğü sulu çözeltilerden iyonların kolay uzaklaştırılabildiğini ve uygun bir adsorpsiyon olduğunu yani adsorpsiyona meyilli olduğunu gösterir.

2.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözelti içindeki toplu geçiştir, bu karıştırma nedeniyle hızlıdır. İkinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçiştir. Üçüncü aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine göre ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılmasıdır. Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır. Bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçük olmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği analizleri en uygun hız eşitliğini ve hız sabitlerini belirlemek için yapılmaktadır [56-60].

Birinci derece adsorpsiyon için hız denklemi aşağıda verilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Burada; q_t ve q_e , sırasıyla belirli bir t zamanında ve dengedeki adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarlarıdır (mol/g); k_2 , adsorpsiyon için ikinci derece hız sabitidir (g/mol.dk). Bu denklemin doğrusal hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.6)$$

t ile t/q_t arasında çizilen grafiğin eğiminden $1/q_e$ ve kesim noktasından da $1/k_2 q_e^2$ bulunur [61].

2.3 Kompozitler

Kompozit kelime olarak, iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir malzeme manasına gelmektedir. Kompozit malzemeler kısaca ‘büyük ölçüde birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler’ şeklinde ifade edilebilir. Kompozit malzemenin içinde bulunan genellikle kendi özelliklerini muhafaza etmektedirler..

Geçmişten günümüze yaşanan süreçte, daha binlerce yıl evvel, evlerin inşasında saman takviyeli kerpiç blok şekli verilmiş kompozit malzemelerden yararlanılmıştır. Kompozit malzemelerden son zamanlardaysa konvensiyonel malzemelerin yeterli olmadığı durumlarda veya özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulduğu durumlar için özel bir malzeme olarak yararlanılmaktadır. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler çoğunlukla özelliklerini korumaktadırlar.

Genel itibariyle malzemeler; metal, seramik ve organik malzemeler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bu üç sınıf malzemenin kendilerine göre bazı üstün ve zayıf yönleri bulunmaktadır. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak, bu malzemelerden iki veya daha fazlasının üstün özelliklerini tek bir malzemede toplanması amacıyla makro düzeyde birleştirilerek üretilen yeni malzeme kompozit malzemedir.

Kompozit malzemeler temel olarak geleneksel malzemelerin aşağıda kısaca açıklanan bazı özelliklerinin bir veya birkaçını iyileştirmek amacıyla yapılmaktadır.

Bunlar;

- Mukavemet,
- Korozyon dayanımı,
- Termal dayanım,
- Elektrik iletkenliği,
- Akustik iletkenlik,
- Ağırlık,
- Estetik görünüm,
- Fiyat.

Yukarıda açıklandığı üzere kompozit malzeme matris ana fazı ve bunun içine dağılmış takviye elemanlardan oluşur. Takviye ve ana malzeme olarak genellikle cam, seramik, plastik ve metaller kullanılmaktadır[1].

2.3.1 Nanokompozitler

En az bir fazının nanometre aralığında ($1\text{nm}-10^{-9}\text{ m}$) boyutlara sahip olan kompozitler nanokompozitler olarak adlandırılır. Mikroküme fazındaki elemental bileşimin ve stikiyometrinin kontrolüne ilişkin hazırlıklarda zorluklar gösterirken, nanokompozitler mikro kompozitlerin ve monolitiklerin sınırlamalarının üstesinden

gelmek için uygun alternatifler olarak ortaya çıkmıştır. Geleneksel kompozitlerde bulunmayan tasarım benzersizliği ve özellik kombinasyonlarına sahip olmaları açısından 21. yüzyılın malzemeleri oldukları bildirilmektedir. Bu özelliklerle ilgili ilk çıkarım 1992 gibi erken bir tarihte bildirilmiş olsa da, bu özelliklerin genel anlayışına henüz ulaşamamıştır.

Partikül özelliklerindeki değişikliklerin, partikül boyutu "kritik boyut" olarak adlandırılan belirli bir seviyeden küçük olduğunda gözlemlenebileceği bildirilmiştir. Ek olarak, boyutlar nanometre seviyesine ulaştığında, faz arayüzlerindeki etkileşimler büyük ölçüde iyileştirilir ve bu, malzeme özelliklerini geliştirmek için önemlidir. Bu bağlamda, nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan takviye malzemelerinin yüzey alanı / hacim oranı, yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılması için çok önemlidir. Dahası, 1991'de karbon nanotüplerin (CNT'ler) keşfi ve daha sonra CNT ile ilgili bazı benzersiz mekanik, termal ve elektriksel özellikleri sergileyen kompozitleri imal etmek için kullanımları bu alana yeni ve ilginç bir boyut kattı. CNT'leri kompozit ürünlere ve tekstil ürünlerine çevirme olasılığı, CNT içeren nanomalzemelerin işlenmesi ve uygulamaları için daha fazla yol açtı. Günümüzde nanokompozitler, çevre dostu olmalarının yanı sıra tüm endüstri sektörleri için yeni teknoloji ve iş fırsatları sunmaktadır. Mikro kompozitlerde olduğu gibi, nanokompozit malzemeler, matris malzemelerine göre üç farklı kategoride sınıflandırılabilir.

Seramik Matriks Nanokompozitler (CMNC);

Metal Matriks Nanokompozitler (MMNC) ve

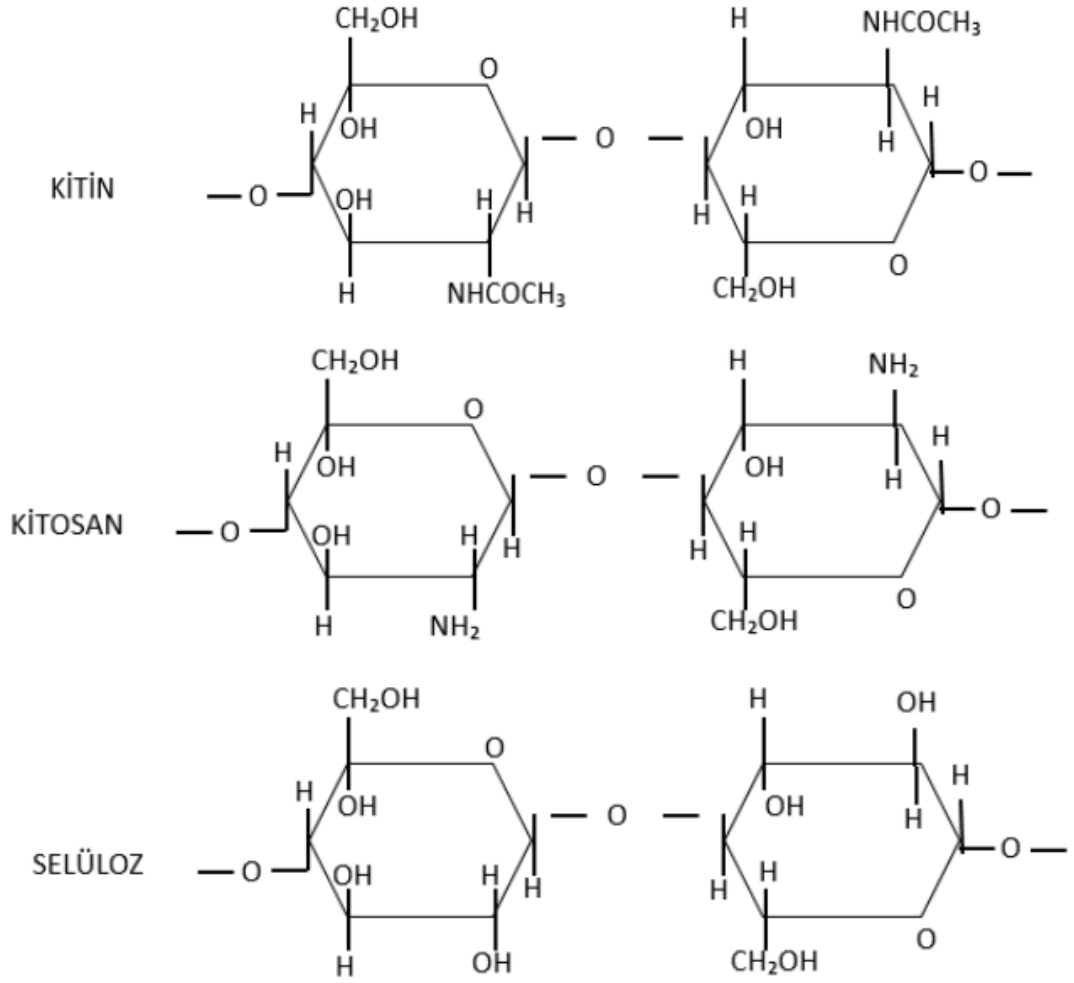
Polimer Matris Nanokompozitler (PMNC).

CNT'lerle güçlendirilmiş olanlar da dahil olmak üzere nanokompozit sistemler, 1990'lardan beri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve buna bağlı olarak, zaman zaman incelemeler de dahil olmak üzere konuyla ilgili yayınların sayısında sürekli ve sürekli bir artış olmuştur. Bu büyümeye rağmen, incelemelerin çoğu yalnızca bir tür nanokompozitin mevcut durumunu açıklamaktadır. Bu nedenle, CMNC'de yalnızca iki inceleme ve CNT ile güçlendirilmiş nanokompozitler üzerinde üç inceleme ve PMNC'de oldukça fazla sayıda inceleme var. PMNC durumunda, incelemeler, katmanlı silikatlar iletken ve biyobozunur polimer bazlı sistemler, fiber takviyeli ve yapı / morfoloji / özellik yönleri de dahil olmak üzere işleme yönlerini ele alır [62].

2.4 Kitosan

Kitin, selülozdan sonra yeryüzünde en bol bulunan polisakkarittir. En önemli kitin türevlerinden biri olan kitosan, kitinin alkali bir ortamda kısmen veya tamamen indirgenmesi (organik bir bileşiğin asetil fonksiyonunun uzaklaştırılması) ile elde edilen çok işlevli bir biyopolimerdir. Kitosan oligosakkaritleri, kitosanın enzimatik hidrolizinden oluşur. Mantar, kerevit, karides ve yengeçlerin dış iskeleti gibi pek çok doğal kitin kaynağından bol miktarda elde edilebilen kitosan, kitin dahil diğer biyoaktif maddelerden daha faydalıdır. ve biyouyumluluk. Bu nedenle kitosan gıda, ilaç, ilaç, kozmetik, tarım, atık su arıtma ve tekstil gibi birçok endüstriyel alanda kullanılan doğal, güvenli ve ucuz bir biyofilm oluşturucu ajandır. Antiviral, antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip olmasının yanı sıra kitosan, bitki savunma sistemlerini teşvik ederek hastalıkları kontrol etme ve yayılmalarını azaltmada da etkili bir ajandır. Ayrıca bulunduğu ortamdaki (su, toprak vb.) metal iyonlarını uzaklaştırdığı ve zehirli metallerin bitkiler tarafından emilmesini engellediği için tarım alanında da kullanılmaktadır.

Kitin, esas olarak poli- $[\beta-(1,4)\text{-2-asetamid-2-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ kimyasal yapısına sahip olan ve az miktarda 2-amino-2-deoksi- $\beta\text{-D-glukopiranoz}$ monomeri içeren önemli bir polisakkarittir. Kitosanın temel yapısı poli- $[\beta-(1,4)\text{-2-amino-2-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ 'dir (Şekil 2.6). Kitin ve kitosan kimyasal yapı olarak selüloza çok benzer. Selülozun ikinci karbon atomuna hidroksil grubu (-OH) bağlıyken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃) ve kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır.



Şekil 2.6 : Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapıları.

Kitosanın kitinden sentezlenmesi genel anlamda 4 basamaktır: (1) deproteinizasyon, (2) demineralizasyon, (3) renk giderme (renksizleştirme) ve (4) deasetilizasyon. İlk üç adımda ham kitin ayrıştırılmaktadır ve son basamakta ise kitosan elde edilmektedir. [63].

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Fe_3O_4 sentezinde kullanılan demir cevheri artığı Kroman Çelik Sanayii A.Ş. firmasından, kitosan (Ch) bileşiğı İsmail Aslan Chemistry firmasından $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HCF) ise Merck firmasından satın alınmış olup kullanılan diğer kimyasallar ilave işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır ve analitik derecededir.

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ Nanokompozit Adsorbanın Sentezlenmesi

3.2.1 Hurdalardan Fe_3O_4 sentezlenmesi

25 gr demir cevheri atığı (Şekil 3.1) alındı ve 90 ml HCl asit ile 90 °C'de 6 saat muamele edildi. Mavi bant filtre kağıdı ile oda sıcaklığına getirilen karışımdan çözünmeyen partiküller süzöldü ve Fe (III) içeren bu süzöntü 250 ml'ye (Stok A) seyreltildi ve pH: 1 altında tutuldu.



Şekil 3.1 : Demir cevheri atığı.

100 ml Stok A çözeltisinden alınmış ve Fe (III), buzlu soğuk su banyosunda NaBH_4 ile hızla karıştırılarak siyah demir parçacıkları formunda FeO 'ya indirgenmiştir. Solüsyon renksiz hale gelene kadar NaBH_4 eklendi. Metalik demir içeren çözelti, siyah demir parçacıkları elde etmek için mavi bant filtre kağıdından süzüldü, önce etanol ile ve ardından iki kez damıtılmış suyla yıkandı. Elde edilen metalik demir, 100 ml Stok A çözeltisine ilave edildi ve bir Fe (II) çözeltisi (Stok B) elde edildi (Şekil 3.2). Stok A ve Stok B'deki Fe miktarı ICP-OES (Perkin Elmer-Optima 8000) ile belirlenmiştir. A ve Stok B solüsyonlarından $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molar oranı 2:1 olan alikotlar alındı ve erlenmeyer içine yerleştirildi. Karışımın pH'ı 10 olana kadar oda sıcaklığında %25 NH_3 ilave edildi ve daha sonra Fe_3O_4 çöktürüldü. Elde edilen bileşiğin manyetik özellikleri harici bir mıknatısla kontrol edildikten sonra karışım süzüldü. Fe_3O_4 , 3 defa saf su ile yıkandı ve etüvde 60 °C'de 1 gün kurutuldu.



Şekil 3.2 : Fe (III) içeren Stok A ve Fe (II) içeren Stok B çözeltileri.

3.2.2 Fe_3O_4 -Ch kompoziti sentezi

0.6 g kitosan 15 ml (%2 v/v) asetik asit içinde 1 saat şiddetli karıştırılarak çözüldü. Stok A ve Stok B solüsyonlarından alınan alikotlar, 2:1 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molar oranı ile alındı ve kitosan içeren karışıma eklendi. Karışımın tamamı, koyu kırmızı yapışkan bir karışım elde edilene kadar iki saat karıştırıldı. Yukarıda bahsedilen karışım, 1.3 M 50 ml NaOH çözeltisine ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan çökelti

süzüldü ve damıtılmış su ile yıkandı. Tüm bu işlemler, Fe^{2+} oksidasyonunu önlemek için inert bir N_2 atmosferinde (Şekil 3.3) gerçekleştirildi. Çökelti, 30 ml (%20 w/v) Sodyum tripolifosfat (STPP) çözeltisi içinde dağıtıldı ve 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve çökelti sırasıyla damıtılmış su ve etanol içinde yıkandı ve ardından 60 °C'de bir gün kurutuldu. Kompozitin manyetik özellikler gösterip göstermediği harici bir mıknatıs yardımıyla kontrol edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.3 : N_2 atmosferi sağlayan reaksiyon düzeneği.



Şekil 3.4 : Reaksiyon devam ederken ve reaksiyon sonucu nanokompozit malzemenin görünüşü.

3.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ kompoziti sentezi

0.1 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch}$ ilave edildi ve N_2 atmosferinde 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 0.1 M ZnCl_2 , inert bir N_2 atmosferinde damla damla yavaşça ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. Çökelti süzüldü ve 3:2 izopropil alkol-aseton karışımı içinde yeniden kristalleştirildi, sonra 3-4 kez damıtılmış suyla yıkandı ve oda

sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Elde edilen kompozit toz haline getirildikten sonra 38 mikron boyutundaki bir elekte elendi ve hava geçirmez bir kaptaki tutuldu (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin magnetik özellik sergilemesi.

3.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ Boncukların (Bead) sentezlenmesi

1 g sodyum aljinat ile 2,33 g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompoziti 50 ml deiyonize su içerisinde 60°C 'de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, yavaş bir şekilde karıştırılan 4% CaCl çözelti içerisinde tekdüze boncuklar elde etmek için şırınga yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Boncuklar taze hazırlanmış CaCl çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra deiyonize su ile üç defa yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında desikatörde kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.6).

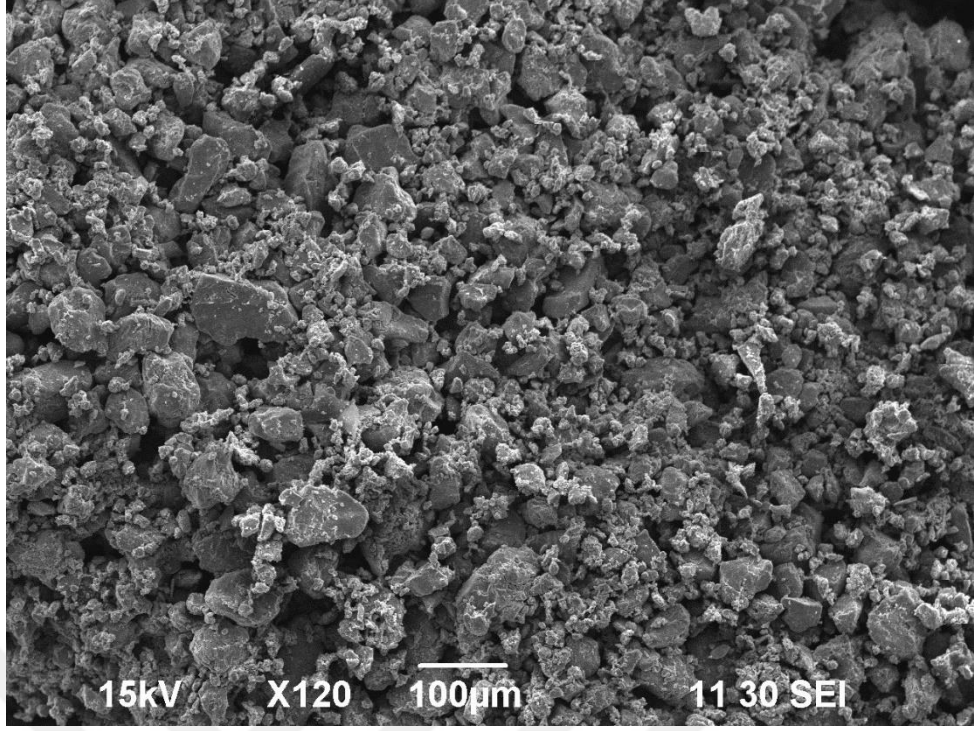


Şekil 3.6 : Fe₃O₄-Ch-HCF boncukların görünümü.

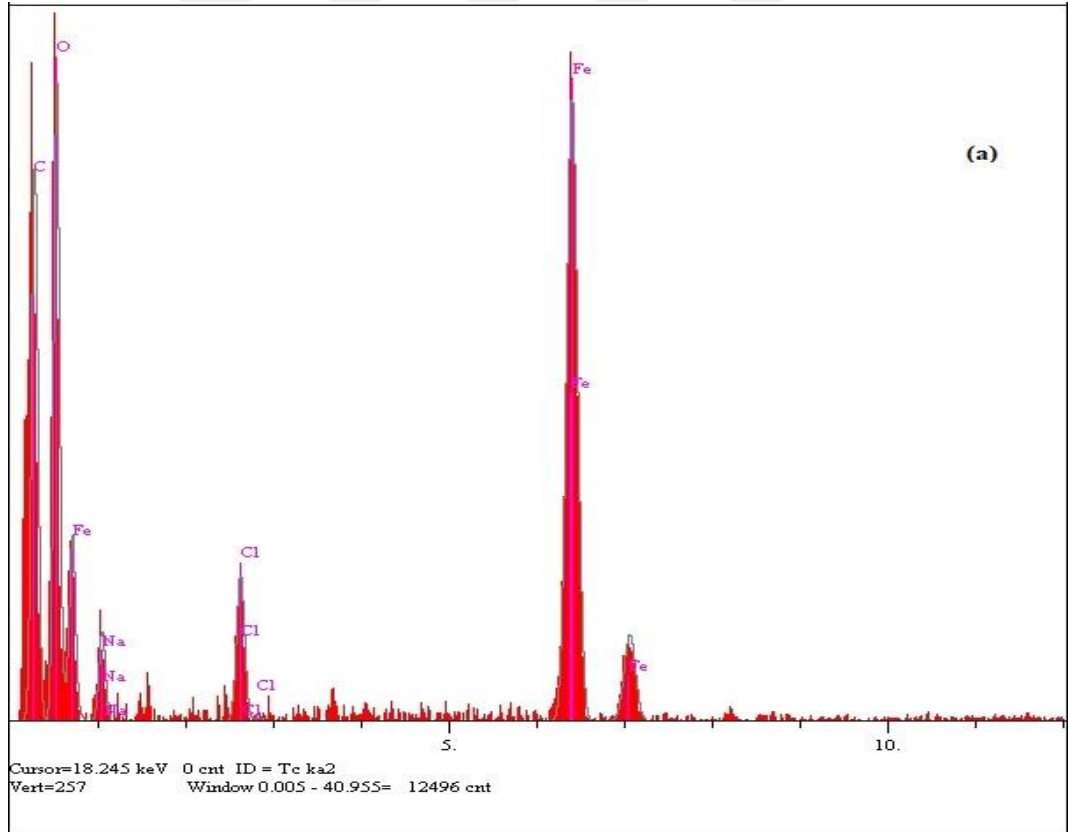
3.3 Sentezlenen Nanokompozitin Karakterizasyonu

3.3.1 SEM analizi

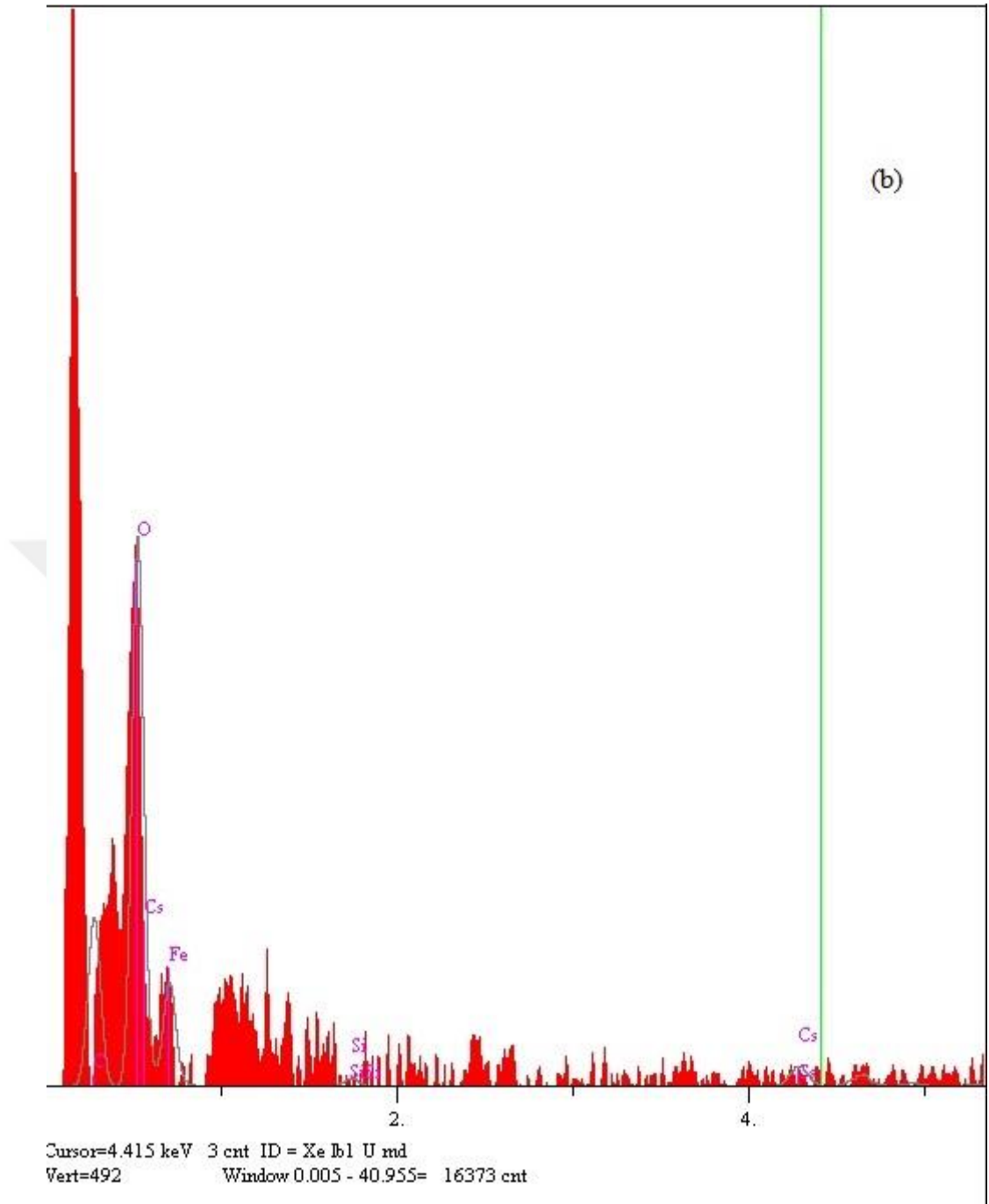
Fe₃O₄-Ch-HCF kompozitinin SEM görüntüsü Şekil 3.7'de verilmiştir. Görüntüden de görüleceği üzere nanokompozitin belirli bir şekli yoktur ve partikül boyutları 1 µm ile 25 µm arasında değişmektedir. Kompozitin elementel bileşimini ve sezyum adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için EDX analizi (Şekil 3.8) yapıldı ve sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de sunulmuştur. Kompozitin yapısında adsorpsiyondan önce sezyum yoktur, ancak Adsorpsiyon incelendikten sonra EDX spektrumu incelendikten sonra sezyum varlığı belirlenir ve bu veriler kompozit üzerinde sezyum adsorpsiyonunun gerçekleştiğini kanıtlar.



Şekil 3.7 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nankompozitin SEM görüntüsü.



Şekil 3.8 : (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanakompozitin Cs adsorpsiyonu öncesi ve (b) Cs adsorpsiyonu sonrası EDX analizi.



Şekil 3.8 (devam) : (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin Cs adsorpsiyonu öncesi ve (b) Cs adsorpsiyonu sonrası EDX analizi.

Çizelge 3.1 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin Cs adsorpsiyonu öncesi EDX sonuçları.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.	Units
C	Ka	18.44	0.86	26.18	wt%
O	Ka	19.73	0.89	21.12	wt%
Fe	Ka	35.32	1.19	47.62	wt%

Çizelge 3.2 : Fe₃O₄-Ch-HCF nanokompozitin Cs adsorpsiyonu sonrası EDX sonuçları.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.	Units
C	Ka	7.00	0.53	12.54	wt%
O	Ka	21.13	0.92	22.84	wt%
Fe	Ka	36.02	1.20	62.43	wt%
Cs	La	0.61	0.16	0.98	wt%

3.3.2 FT-IR analizi

Nanokompozitin FTIR spektrumu Şekil 3.9'da verilmiştir. 2051 cm⁻¹'deki pik K₄[Fe(CN)₆] yapısındaki -C≡N fonksiyonel grubuna karşılık gelir. Bu zirvenin oldukça keskin ve belirgin olduğu grafikten anlaşıyor. Bu nedenle, nanokompozit materyalin yapısında K₄[Fe(CN)₆]'nın varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca kitosanın yapısındaki 1623 cm⁻¹, 1553 cm⁻¹ pikler N-Asetil grubuna karşılık gelir, 1149 cm⁻¹ pikler C-O-C köprüsüne karşılık gelir, 1062 cm⁻¹ ve 1026 cm⁻¹ pikler C-O gerilmesine karşılık gelir ve 3261 cm⁻¹ tepe NH, OH ve moleküller arası H bağlarına karşılık gelir, yukarıda bahsedilen tüm bu tepe noktaları kitosan varlığının kanıtıdır.

Kitosanın Fe₃O₄ yüzeyindeki demir iyonları ve hidroksil grupları ile fonksiyonel amino grupları aracılığıyla etkileştiği belirtilmektedir. Demir oksit çekirdeklerinin demir oksit agregaları oluşturduğu ve bu agregaların yüzeyinde kendiliğinden birleşerek demir oksit polikristal nano yapılar oluştuğu için sentezlenen yapının mezogözenek yapı şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır [64]. Kitosanın yapısındaki amino grupları asidik ortamlarda -NH³⁺ olarak protonlanır ve kitosan, Fe²⁺ ve Fe³⁺ gibi boş orbitallere sahip iyonlarla iyi koordine edilebilen amino gruplarında N atomunun varlığı nedeniyle iyi bir kenetleme özelliğine sahiptir [65]. Kitosanın asitte çözündüğünde polikasyonik olduğu ve -NH³⁺ bölgelerini sunduğu belirtilmiştir. Sodyum tripolifosfat (Na₅P₃O₁₀) suda çözündüğünde hidroksil ve fosforik iyonlara ayrıştığından bahsedilir. Yüksek pH değerlerinde -OH⁻ ve P₃O₅⁻ oluştuğu ve bu iyonların -NH³⁺ bölgeleri ile etkileşimde birbirleriyle rekabet ettiği, -OH⁻ iyonlarının deprotonizasyonu sonucunda P₃O₅⁻ iyonlarının iyonik çapraz bağlanma ile kitosanın -NH³⁺ grupları etkileşime girdiği bildirilmiştir [66]. Fe₃O₄/Kitosan oluşumu; Fe³⁺

iyonlarının kitosan üzerindeki amino ve hidroksil grupları aracılığıyla kitosan zinciri üzerinde şelatlar oluşturduğu ve -NH₂ ve -OH gruplarının şelatlayıcı etkisinin demir iyonlarını homojen olarak dağıttığı belirtilmektedir [67]. Şekil 3.9'daki Sezyum adsorplamış nanokompozit ile sezyum adsorplamamış nanokompozitin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında -C≡N fonksiyonel grubuna karşılık gelen 2051 cm⁻¹'deki pikin 2036 cm⁻¹'e, -NH fonksiyonel grubuna karşılık gelen 3261 cm⁻¹'deki pikin 3189 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Tüm bu veriler ışığında nanokompozitin yapısında bulunan -NH ve -C≡N fonksiyonel grupların nanokompozit üzerine sezyum adsorplanmasında çok önemli rol oynamaktadır.

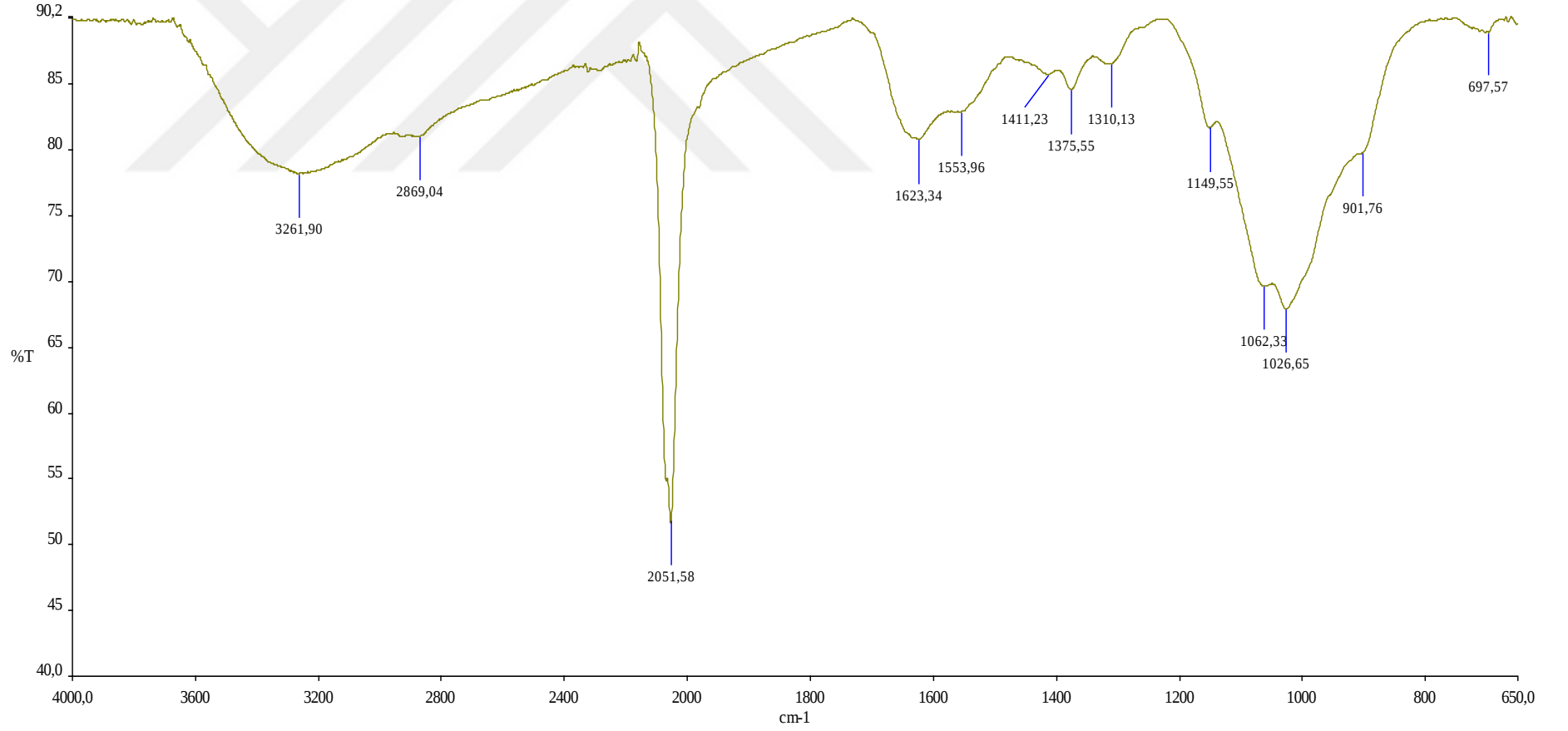
3.3.3 BET ve XRD analizi

BET analizi sonucunda 1 gr kompozitin yüzey alanı yaklaşık olarak 60 m² olarak belirlendi. Kompozitin kristal boyutunun belirlenmesi ve yapısındaki Fe₃O₄, Kitosan ve HCF'nin belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. XRD desenleri Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Malzemelerin kristal boyutunun hesaplanmasında kullanılan Deby-Scherrer denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

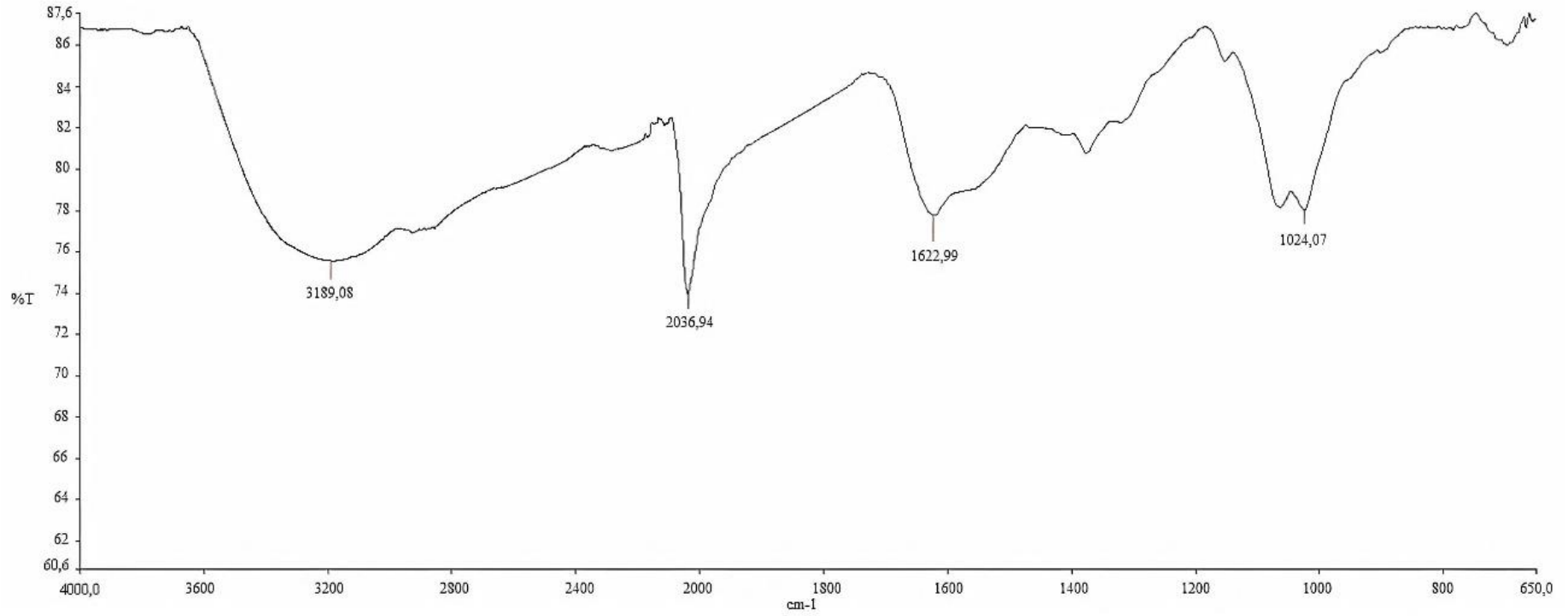
Burada L; ortalama kristal boyutu, K; kristal şekli ile ilgili sabit, λ; X ışını dalga boyu (nm), β; küçük kristal boyutu (rad) nedeniyle yarı maksimum yükseklikte kırınım tepe profilinin tepe genişliği, θ; Bragg Açısının yarısı.

Deby-Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamada kompoziti oluşturan Fe₃O₄'ün partikül boyutu 12.315 nm olarak hesaplanmış ve kompozitin nano boyutlu bir bileşen olduğu için nanokompozit olduğu belirlenmiştir. Fe₃O₄, Fe₃O₄-Ch ve Fe₃O₄-Ch -HCF'nin XRD desenleri karşılaştırıldığında, benzer pikler 35, 56 ve 63 2θ pozisyonlarında görülmekte, bu da bize nanokompozitin yapısında Fe₃O₄ olduğunu kanıtlamaktadır. Kitosanın XRD grafiğinde keskin zirveler olmadığından, bunu nanokompozitin XRD grafiğiyle karşılaştırmak mümkün değildir.



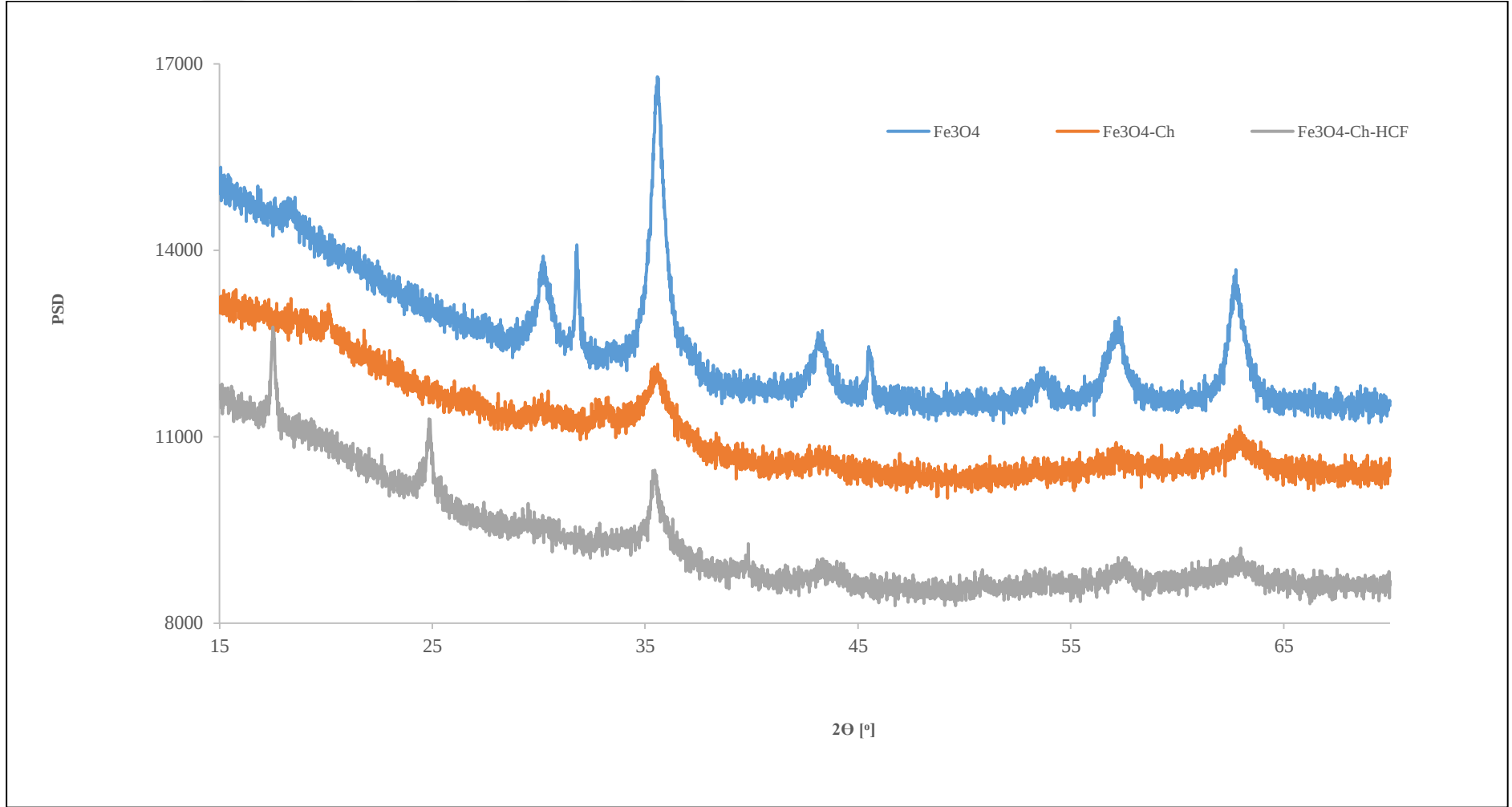
(a)

Şekil 3.9 : Fe₃O₄-Ch-HCF nanakompozitin FT-IR sektrumu a) adsorpsiyon öncesi b) sonrası.



(b)

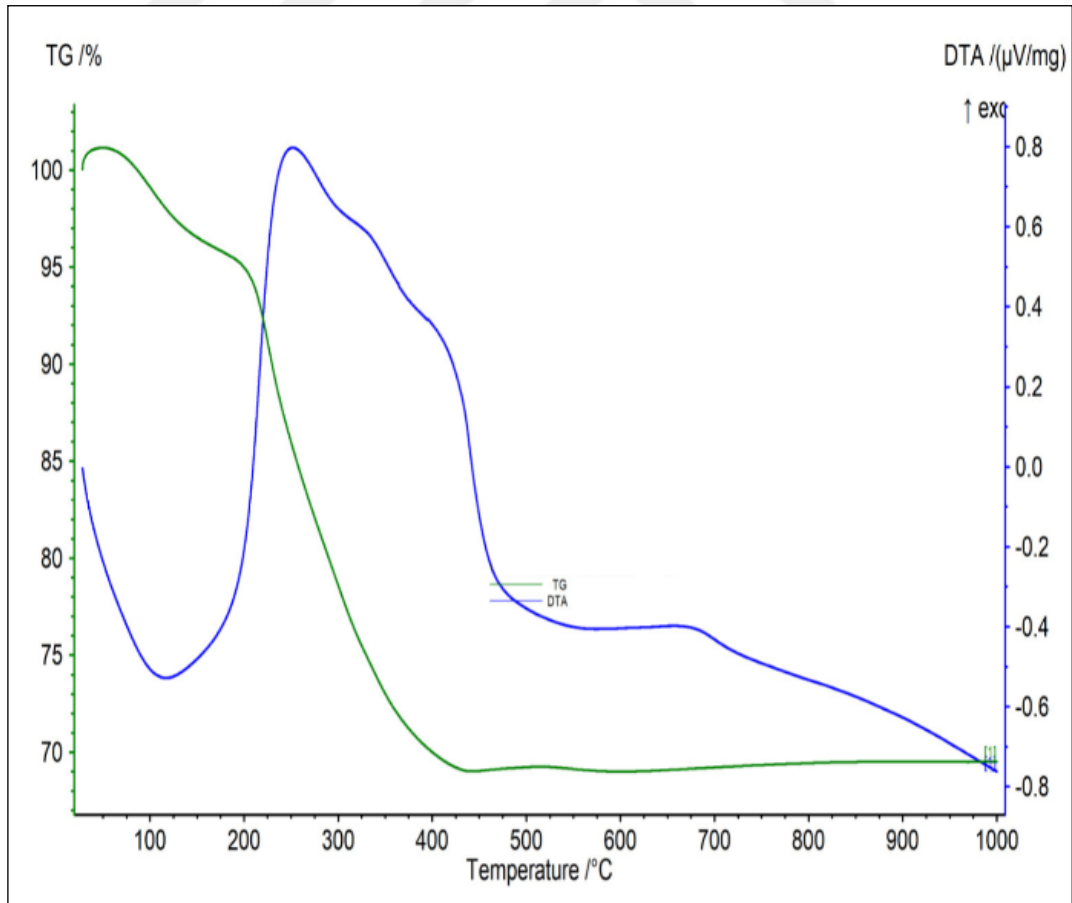
Şekil 3.9 (devam) : Fe₃O₄-Ch-HCF nanakompozitin FT-IR sektrumu a) adsorpsiyon öncesi b) sonrası.



Şekil 3.10 : Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ 'nin XRD desenleri.

3.3.4 TGA ve DTA analizleri

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitinin TGA ve DTA grafikleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Literatürde kitosan için verilen DTA sonucuna göre kitosanın bozunma pikinin ekzotermik olduğu ve 270-337 °C arasında olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeninin amino ve N-asetil gruplarının termal bozulmasına neden olduğu gösterilmiştir [67]. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch}$ nanokompozit, oda sıcaklığında 200 °C'ye kadar ısıtıldığında, nanokompozitin adsorbe ettiği suyun buharlaşması sonucu kütlesi azalmıştır. 200 °C ile 400 °C arasındaki kütle kaybının, nanokompozitteki kitosan çapraz bağlarının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [68]. TGA ve DTA ile elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, 0-200 °C arasında dış su moleküllerinin ve 200-400 °C arasında iç su moleküllerinin uzaklaştırılması ve kitosanın bozunması nedeniyle kütle kaybının yaşandığı anlaşılmıştır. DTA eğrisinin 0-200 °C arasında endotermik olduğu ve bozulmuş su moleküllerinden kaynaklandığı ve kitosanın bozunması nedeniyle DTA eğrisinin 200-400 °C arasında ekzotermik olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.11 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanoompozitin TGA (Yeşil) ve DTA (Mavi) sonucu.

3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompoziti ile Cs^+ iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu maksatla, nanokompozitin adsorpsiyon davranışları ve optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi için, Cs^+ iyonlarının başlangıç derişimlerinin etkisi, kullanılan adsorbanın miktarı, optimum pH, temas süresi, çalkalama hızı ve sıcaklık belirlenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilmiş olup bununla beraber termodinamik veriler hesaplanmıştır.

3.4.1 Deneyin yapılışı

Deneyler batch adsorpsiyon metoduyla 50 mL'lik polipropilen tüplerde yürütülmüştür. Adsorbat olarak hazırlanan metal çözeltileri ve adsorban olarak hazırlanan nanokompozit malzeme içerisinde 50 ml 2.5 mg/L Cs(I) çözeltisi bulunan polipropilen tüplere ilave edilmiştir. Tüpler termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilir. Adsorpsiyon sonlandığında polimer çözeltilerden santrifüj ile ayrılır. Çözelti 0,45 μm çaplı filtrelerden süzölmüştür. Filtre edilen çözeltilerdeki metallerin denge konsantrasyonları Varian marka Spectr AA 200 model FAES ile belirlenmiştir. İlgili optimum parametrenin belirlenmesi; ilgili parametrenin değeri değıştirilip başlangıç derişimlerinin etkisi, kullanılan adsorbanın miktarı, optimum pH, temas süresi, çalkalama hızı ve sıcaklık gibi diğeri parametreler sabit tutularak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen % adsorpsiyona karşı çizilen grafiğıyle belirlenmiştir.

3.5 Optimum Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

3.5.1 Başlangıç pH etkisi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH'ın belirlenmesi çalışmaları; 2.5 mg/L konsantrasyona sahip çözelti, adsorban miktarı 10 mg, sıcaklık 25 °C, temas süresi 30 dakika, çalkalama hız 125 rpm'de tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu değeri sabit tutulurken pH değeri 2, 4, 6, 7, 8 ve 10 arasında değıştirilmiştir.

3.5.2 Sıcaklık etkisi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum sıcaklığın belirlenmesi çalışmaları; 2.5 mg/L konsantrasyona sahip çözelti, adsorban miktarı 10 mg, pH:5, temas süresi 30 dakika, çalkalama hız 125 rpm'de tutularak

gerçekleştirilmiştir. Bu değerler sabit tutulurken sıcaklık değerleri 25, 30, 40, 50 ve 60 °C arasında değiştirilmiştir.

3.5.3 Adsorban miktarının etkisi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarının belirlenmesi çalışmaları; 2.5 mg/L konsantrasyona sahip çözelti, sıcaklık 25 °C, pH:5, temas süresi 30 dakika, çalkalama hız 125 rpm'de tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu değerler sabit tutulurken adsorban miktarları 10, 20, 30, 40, 50, 70 ve 100 mg arasında değiştirilmiştir.

3.5.4 Temas süresinin etkisi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum temas süresinin belirlenmesi çalışmaları; 2.5 mg/L konsantrasyona sahip çözelti, sıcaklık 25 °C, pH:5, adsorban miktarı 50 mg, çalkalama hız 125 rpm'de tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu değerler sabit tutulurken temas süresi 30, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika arasında değiştirilmiştir.

3.5.5 Başlangıç sezyum konsantrasyonu etkisi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum başlangıç sezyum konsantrasyonu belirlenmesi çalışmaları; çözeltinin sıcaklık 25 °C, pH:5, 30 dakika, adsorban miktarı 50 mg, temas süresi 30 dakika, çalkalama hız 125 rpm'de tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu değerler sabit tutulurken başlangıç sezyum konsantrasyonu 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 60 ve 80 mg/L arasında değiştirilmiştir.

3.5.6 Çalkalama hızı

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitin sezyum adsorpsiyonunda optimum çalkalama hızı belirlenmesi çalışmaları; çözeltinin başlangıç sezyum konsantrasyonu 40 mg/L, sıcaklık 25 °C, pH:5, 30 dakika, adsorban miktarı 50 mg, temas süresi 30 dakikada tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu değerler sabit tutulurken çalkalama hızı 80, 125, 140, 150 ve 180 devir/dakika arasında değiştirilmiştir.

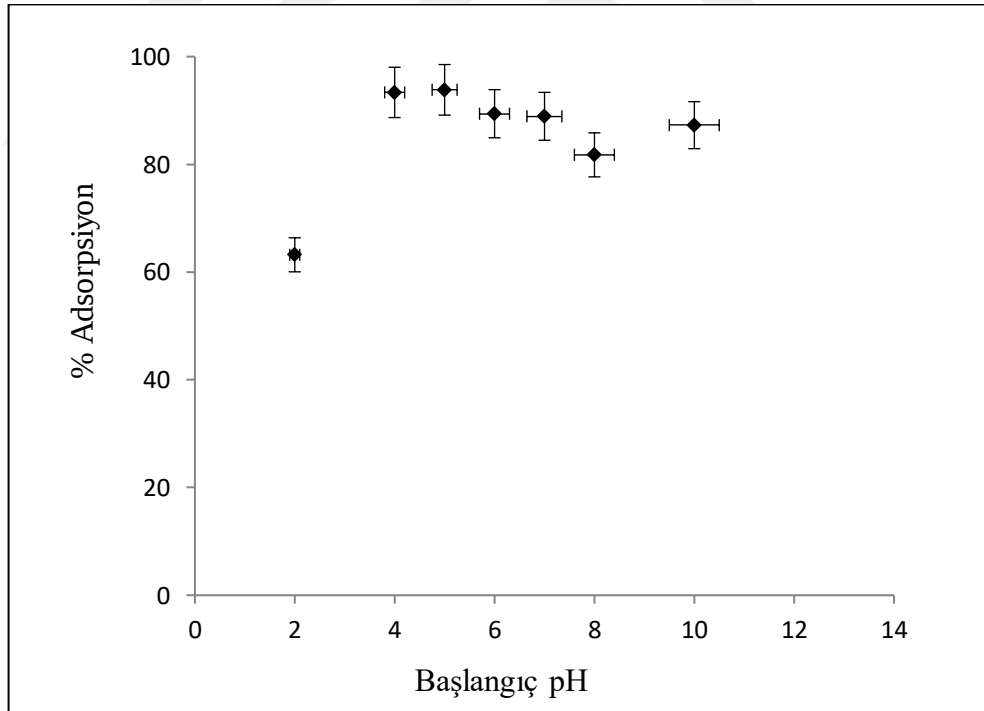


4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Nanokompozit ile Cs(I) Adsorpsiyon Çalışmaları

4.1.1 Başlangıç pH etkisi

Başlangıç pH'ın sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Sezyum konsantrasyonu 2.5 mg/L, adsorban miktarı 10 mg, sıcaklık 25 ° C, temas süresi 30 dakika, çalkalama hızı 125 rpm'de tutulmuş ve pH değerleri 2, 4, 6, 7, 8 ve 10 arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi pH: 2 ile pH: 4 arasında adsorpsiyonda artış gözlenmiş ve maksimum değere ulaşılmıştır. 4 ile 10 arasında önemli pH değişiklikleri gözlemlenmemiştir. Bu nedenle optimum pH değeri, çözeltinin pH'ı olan 5 olarak seçilmiştir.

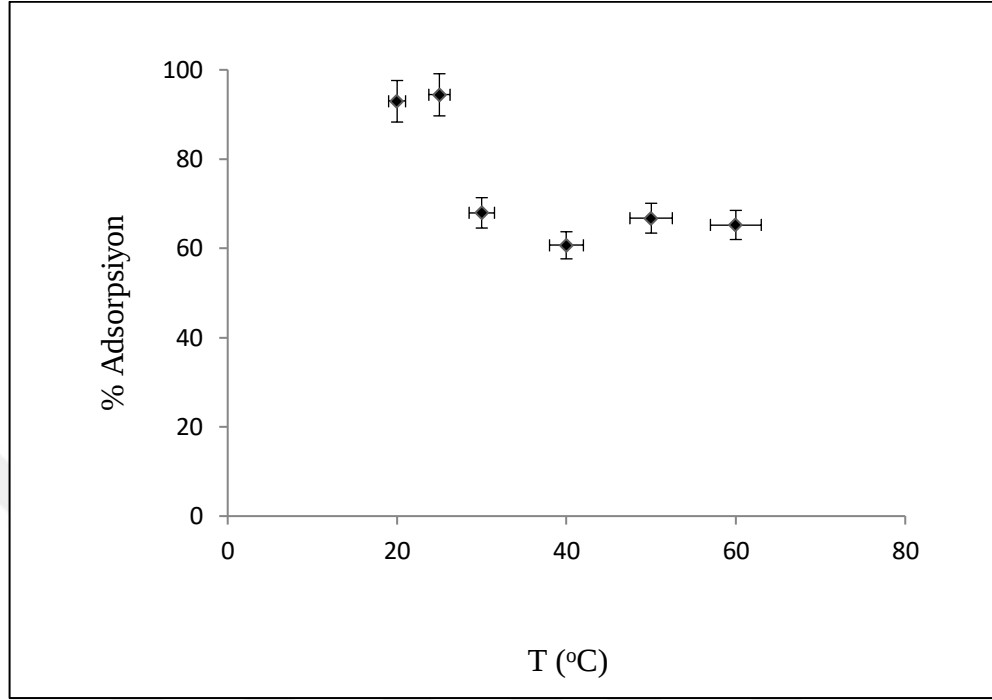


Şekil 4.1 : Başlangıç pH'ın sezyum adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.2 Sıcaklığın etkisi

Sezyumun nanokompozit üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Sezyum konsantrasyonu 2.5 mg/L, pH:5, adsorban

miktarı 10 mg, temas süresi 30 dakika, çalkalama hızı 125 rpm olarak sabit tutulup sıcaklık değerleri 25, 30, 40, 50 ve 60 ° C arasında değişmektedir. Şekil 4.2'den görülebileceği gibi, maksimum adsorpsiyon 25 ° C'de meydana geldi.



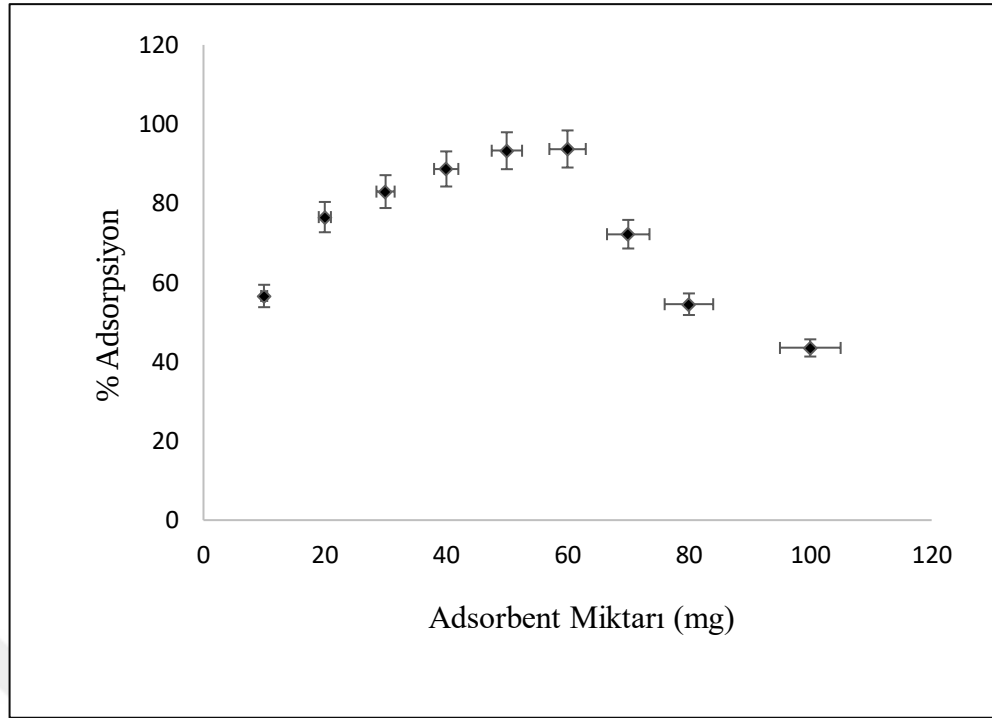
Şekil 4.2 : Sezyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

4.1.3 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Sezyum konsantrasyonu 2,5 mg/L, pH:5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 30 dakika, çalkalama hızı 125 rpm'de tutulmuş ve adsorban miktarları sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50, 70 ve 100 mg olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.3'ten görülebileceği gibi, maksimum adsorpsiyon 50 mg'de gerçekleşti.

4.1.4 Temas süresinin etkisi

Temas süresinin sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Sezyum konsantrasyonu 2,5 mg/L, pH:5, sıcaklık 25 °C, adsorban miktarı 50 mg, çalkalama hızı 125 rpm'de tutularak temas süresi sırasıyla 30, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi, maksimum adsorpsiyon 30 dakika içinde gerçekleşti.



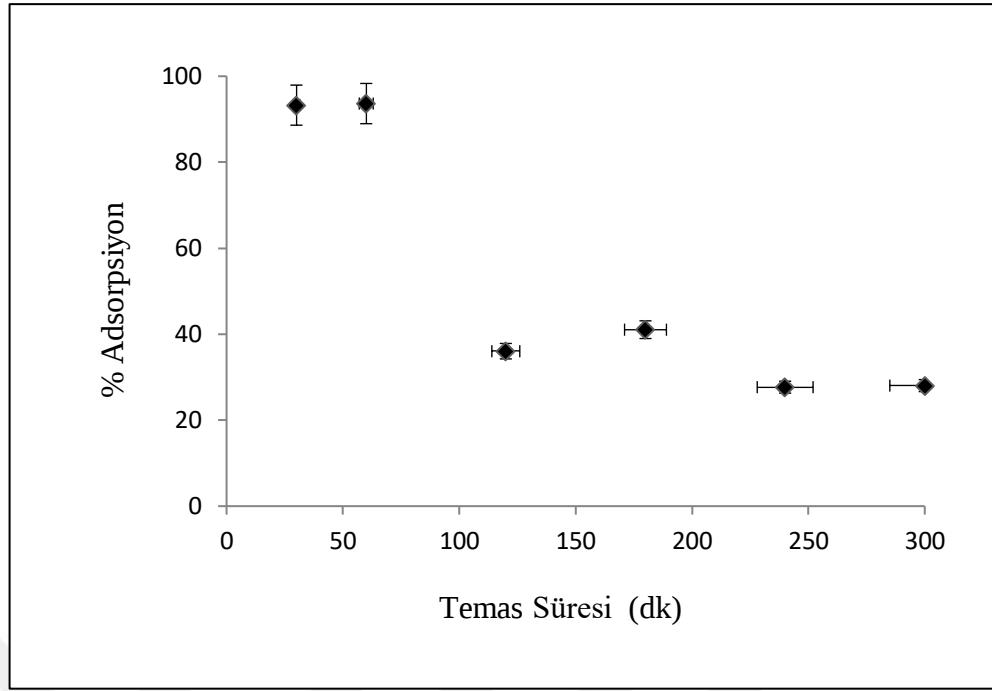
Şekil 4.3 : Sezyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.

4.1.5 Başlangıç sezyum konsantrasyonu etkisi

Başlangıç sezyum konsantrasyonunun sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Sıcaklık 25 °C, pH:5, adsorban miktarı 50 mg, temas süresi 30 dakika, çalkalama hızı 125 rpm'de tutuldu ve başlangıç sezyum konsantrasyon değerleri sırasıyla 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 60 ve 80 mg/L olarak değişmiştir. Şekil 4.5'ten görülebileceği gibi, maksimum adsorpsiyon, 40 mg/L sezyum konsantrasyonunda meydana geldi.

Yüzde adsorpsiyon değerleri Denklem 4.1'den hesaplanmıştır.

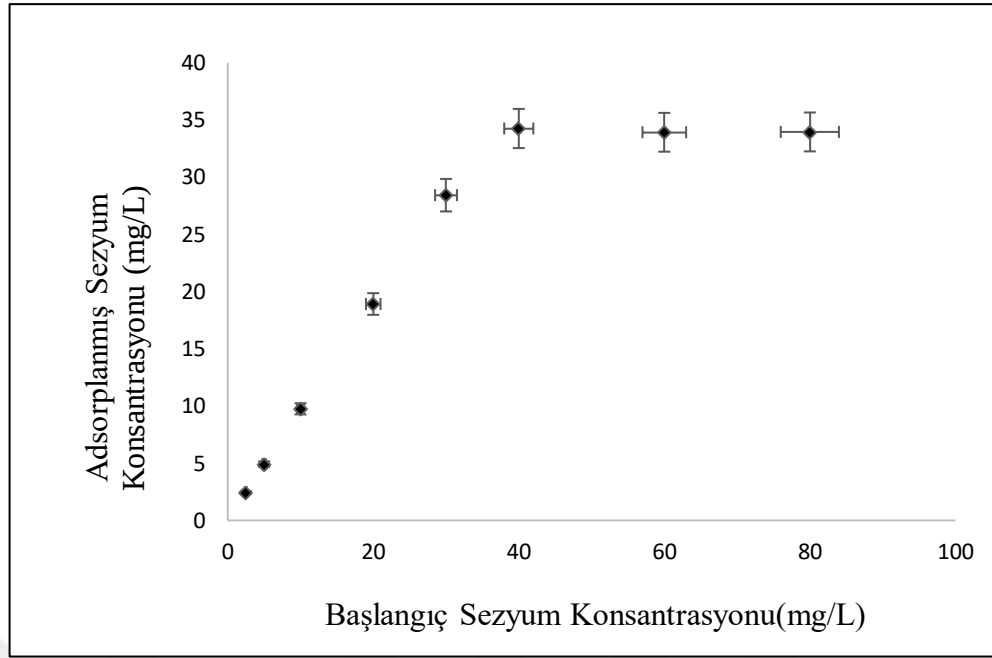
$$\% Adsorpsiyon = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$



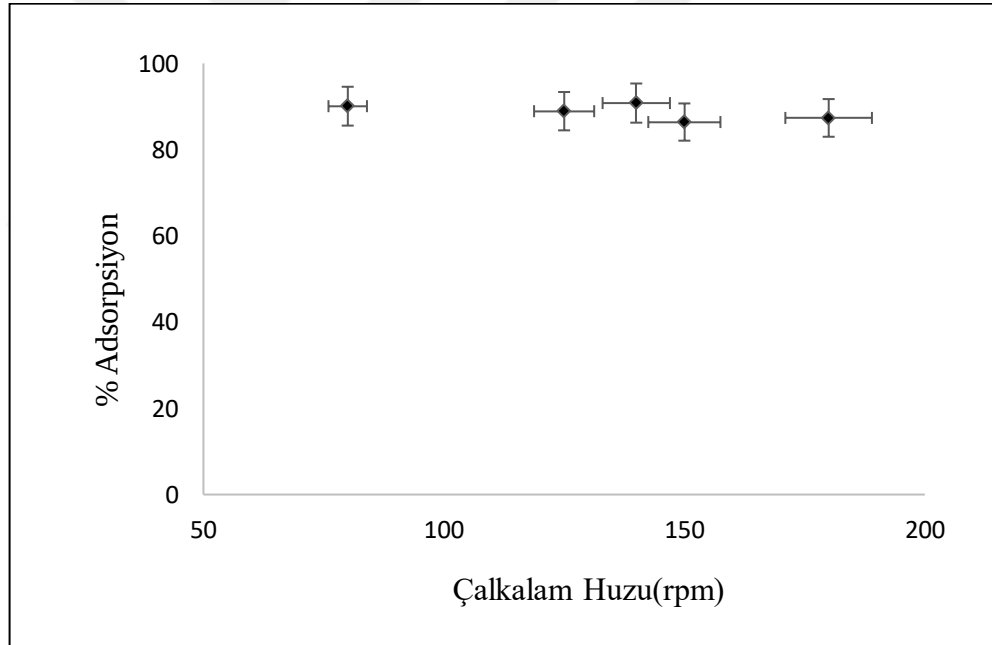
Şekil 4.4 : Sezyum adsorpsiyonunda temas süresi etkisi.

4.1.6 Çalkalama hızı etkisi

Çalkalama hızının sezyumun nanokompozit üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Sezyum konsantrasyonu 2.5 mg/L, pH:5, sıcaklık 25 °C, adsorban miktarı 50 mg, temas süresi 30 dakikada sabit tutularak çalkalama hızı değerleri sırasıyla 80, 125, 140, 150 ve 180 devir/dakika olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.6'dan anlaşıldığı gibi, maksimum adsorpsiyon 140 rpm'de gerçekleşti.



Şekil 4.5 : Başlangıç sezyum konsantrasyonun sezyum adsorpsiyonuna etkisi.



Şekil 4.6 : Çalkalama hızının sezyum adsorpsiyonuna etkisi.

4.2 Fe₃O₄-Ch-HCF üzerine Cs(I) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması

Adsorbe edilmiş sezyum iyonları ile adsorban arasındaki denge ilişkisinin analizi ve deneylerden elde edilen denge verileri, Fe₃O₄-Ch-HCF nanokompozit adsorbanının

adsorpsiyon özelliklerinin aydınlatılmasında çok önemlidir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde farklı sezyum konsantrasyonlarında (2.5-80 mg/L) ve farklı sıcaklıklarda (25-60 ° C) elde edilen adsorpsiyon denge verileri uygulanmış ve bu izotermelerin denklemleri sırasıyla ifade edilmiştir;

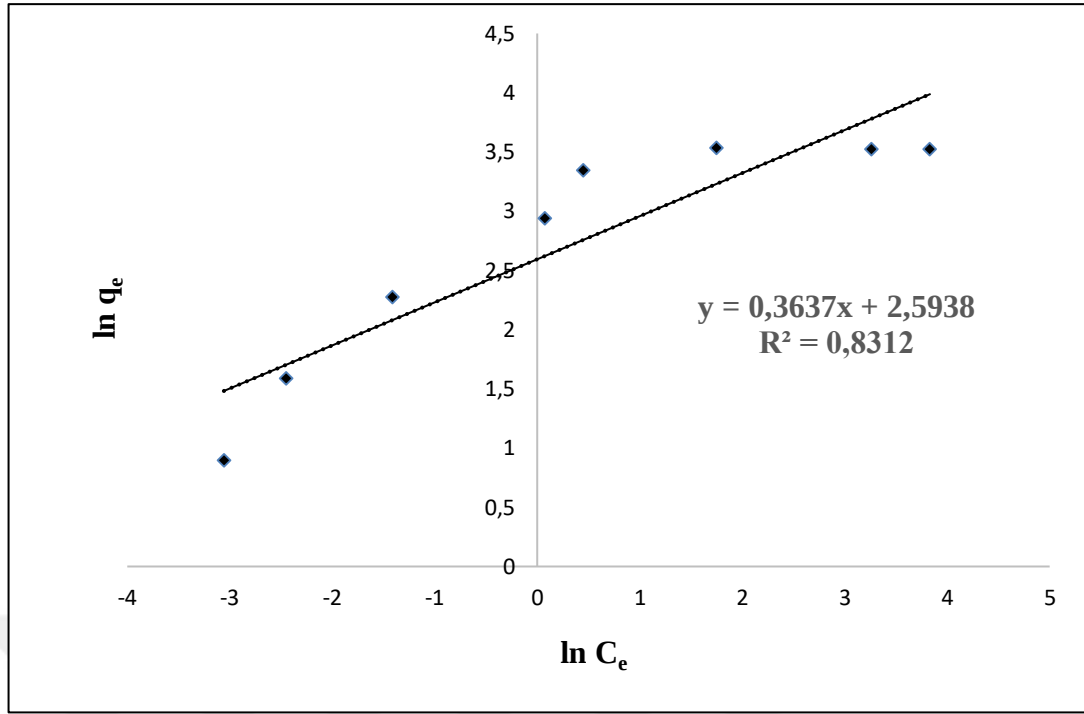
$$q_e = \frac{q_{max}K_lC_e}{1 + K_lC_e} \quad (4.2)$$

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

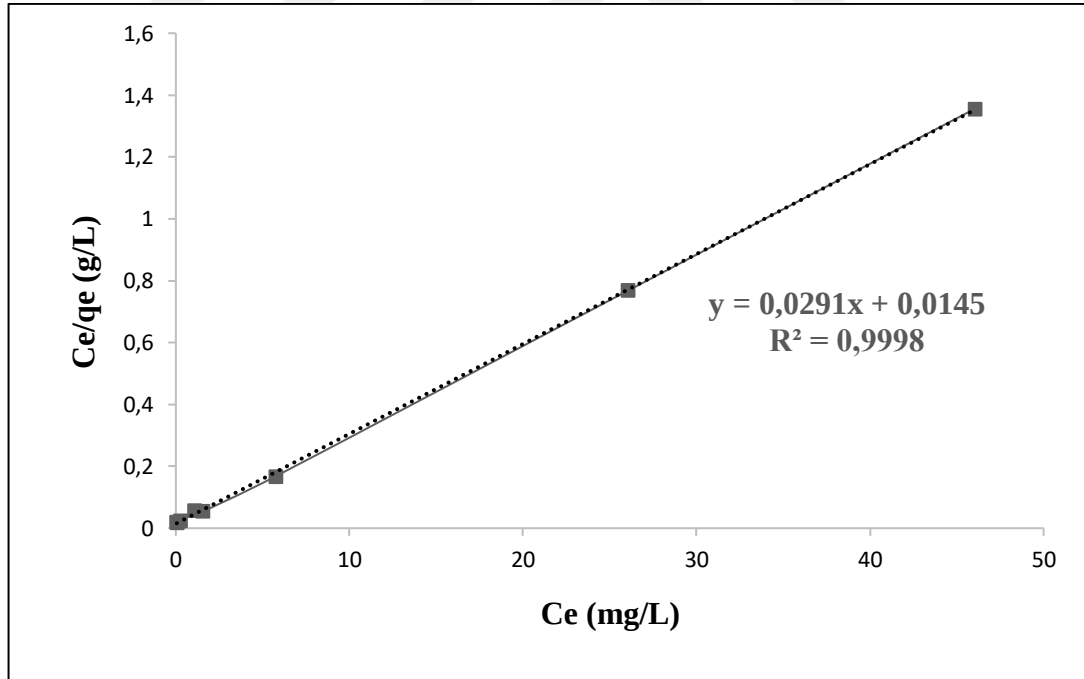
Burada; C_e ; çözelti içinde sezyumun denge konsantrasyonudur (mg/L), q_e ; adsorbanın dengede adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), q_{max} ; adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesidir, K_l ; Langmuir denge sabiti (L/mg), K_f ; Freundlich denge sabitidir (L/mg).

Sezyum adsorpsiyon dengesi verilerinden elde edilen Freundlich ve Langmuir izotermelerinin grafikleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Nanokompozit üzerine sezyum adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon sabitleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, sezyumun Fe_3O_4 -Ch-HCF nanokompozit üzerine adsorpsiyonunda korelasyon katsayısı (R^2) değerleri ve hata değerleri (SSE) incelendiğinde, Langmuir izoterm modelinin Freundlich modeline göre daha iyi uyduğu görüldü ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 34,36 mg/g olarak belirlendi.

Sezyum iyonlarının Fe_3O_4 -Ch- HCF nanokompozit adsorban üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyması sonucunda adsorpsiyon yüzeyinin homojen olduğu ve yüzeyde tek bir katmanda adsorpsiyon meydana geldiği sonucuna varılabilir, lokalize ve adsorbe edilmiş iyonlar yüzey üzerinde hareket etmez, adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplamasından bağımsızdır, adsorbe edilmiş iyonlar arasında etkileşim yoktur ve birim yüzey başına adsorbe edilen madde miktarının adsorpsiyon hızı üzerinde hiçbir etkisi yoktur.



Şekil 4.7 : Sezyum adsorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 4.8 : Sezyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.

Çizelge 4.1 : Freundlich ve Langmuir sabitlerini karşılaştırması.

Model	Adsorbent	Cs(I)			
Langmuir	Fe ₃ O ₄ /Ch/HCF	q	K _L	R ²	SSE
		3	2.01	0.999	36.34
Freundlich	Fe ₃ O ₄ /Ch/HCF	K	1/n	R ²	SSE
		1	0.363	0.831	769.28

4.3 Termodinamik veriler

Adsorpsiyon termodinamiği, sıcaklığın sezyum adsorpsiyonundaki ve adsorpsiyon sürecindeki enerji değişiklikleri üzerindeki etkisini daha fazla aydınlatmak için araştırılmıştır. Sıcaklık değişikliğinden kaynaklanan adsorpsiyon kapasitesindeki değişiklikler, serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelere dayalı olarak açıklanabilir. Termodinamik denklemler aşağıdaki gibi ifade edilir [69];

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4.4)$$

$$\ln\left(\frac{K_L}{\gamma_e}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (4.6)$$

Burada R ideal gaz sabiti (8.314 J/molK), T, adsorpsiyon sıcaklığı (K) ve K_L Langmuir izotermi sabiti, termodinamik denge sabiti γ_e Cs in aktivite katsayısı, K_e^0 birimsiz termodinamik denge sabitidir ve aşağıdaki denklemle hesaplanabilir;

$$K_e^0 = \frac{1000 \cdot K_L \cdot \text{Molecular weight of adsorbate} \cdot [\text{adsorbate}]^0}{\gamma} = \frac{K_e}{\gamma} \quad (4.7)$$

Sezyum adsorpsiyonu üzerinde yapılan sıcaklık etkisi çalışmalarından elde edilen $\ln K_e^0$ değerlerine karşı 1/T (K⁻¹) değerleri çizilerek elde edilen grafik denkleminde

entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) ve ardından serbest enerji (ΔG°) değerleri hesaplanmıştır. ΔH° değeri -21.50 kJ / mol, ΔS° değeri 0.081 kJ/molK hesaplandı, 25 °C, 40 °C ve 60 °C'de ΔG° değerleri -45.59, -46.80 ve -48.42 kJ/mol olarak hesaplandı, sırasıyla. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) negatif ve entropi (ΔS°) pozitifdir, bu nedenle adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir ve kendiliğindendir. Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) negatif entropinin (ΔS°) pozitif olması, serbest enerji (ΔG°) değerinin de negatif olması adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Ek olarak, nanokompozit adsorban ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$) üzerine sezyum adsorpsiyonu, -21.50 kJ/mol olan düşük adsorpsiyon entalpisine (ΔH°) bağlı olarak fiziksel olarak meydana gelir [70].

4.4 Yabancı iyon etkisi

Yabancı iyonların (Sr^{2+} , Co^{2+}) sezyum adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Her iyonun konsantrasyonunun 40 mg/L olduğu 50 mL'lik bir çözelti hazırlandı. Çizelge 4.2'den görülebileceği gibi, çözeltide rekabetçi iyon olmadığında adsorpsiyon% 85.65 iken, rekabetçi iyonların varlığında bu değer% 65.53'e düşmüştür. Bunun nedeni, yabancı iyonların, iyon değiştirme işleminden ziyade karmaşıklık veya spesifik olmayan yüzey etkileşimleriyle nanokompozit yüzeyine adsorbe edilmesinden kaynaklanıyor olabilir. Çizelge 4.2; ayrıca sezyum adsorpsiyonunda Sr^{2+} veya Co^{2+} birbirinden ayrı etkilerinin hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 : Sezyum adsorpsiyonunda Sr^{2+} ve Co^{2+} etkisi.

Analit	İyon	İyon Kaynağı	Yabancı İyon Konsantrasyonu (mg/L)	%Adsorpsiyon
Cs^+	Sr^{2+} ,	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0	85.65
Cs^+	Co^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	40	65.53
Cs^+	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	40	81,28
Cs^+	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	40	79,23

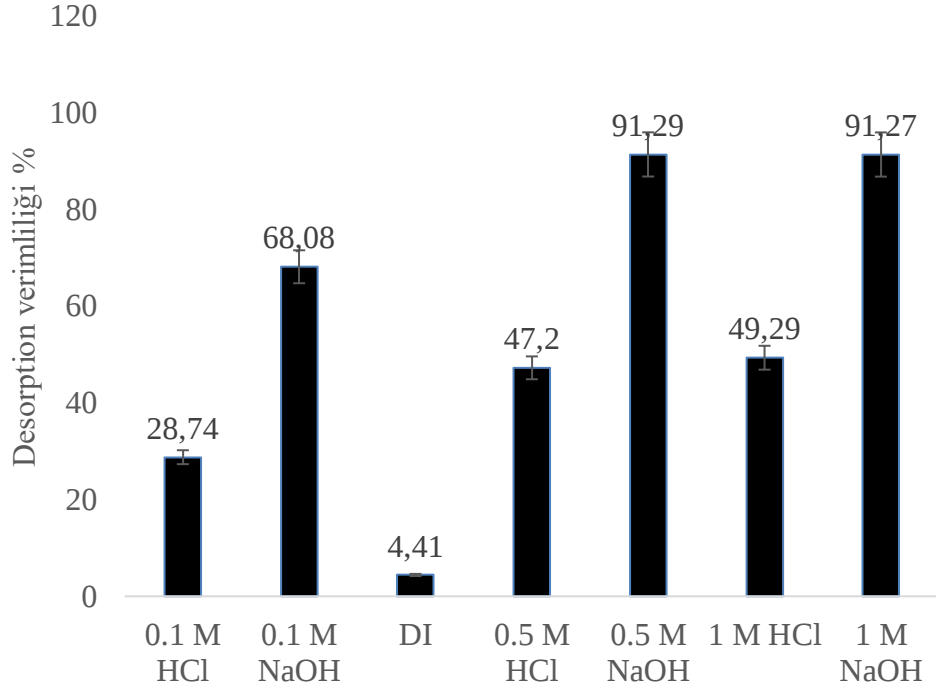
4.5 Desorpsiyon çalışmaları

Daha önceki çalışmalardan elde edilen yüklü nanokompozit, Cs + 'nın desorpsiyon davranışını belirlemek için kullanılmıştır. Deiyonize (DI) su, 0.1 M, 0.5 M ve 1 M HCl

ve 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH desorpsiyon ajanları olarak kullanıldı. Yüklenen nanokompozitler (her biri 0.05 g), 50 mL 0.1 M, 0.5 M ve 1 M HCl, DI su ve 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH içeren temiz bir şişeye aktarıldı. Karışım 30 dakika 140 rpm'de döner karıştırıcıda çalkalandı. Desorpsiyon verimliliği aşağıdaki şekilde belirlenir:

$$\text{Desorpsiyon \%} = \frac{\text{Desorbe olan metal iyon miktarı}}{\text{Adsorbe olan metal iyon miktarı}} \times 100 \quad (4.8)$$

Şekil 4.9; desorpsiyon deneylerinin sonucunu göstermektedir. NaOH en etkili ve adsorbe edilen sezyumun % 91.29'unun desorplanmasına neden oldu. 0.5 M NaOH ve 1 M NaOH, hemen hemen aynı desorpsiyon etkisini gösterdi. Sonuçlar, alkali sızıntı suyundan korunduğu takdirde, yüklü nanokompozitin belirlenmiş landfill tipi bertaraf için uygun olabileceğini düşündürmektedir [71].



Şekil 4.9 : Sezyum iyonu ile yüklü nanokompozit adsorbanın desorpsiyon çalışmaları.

4.6 Sabit Kolon Çalışmaları

Sezyum adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kolon çalışmalarında 10 mm iç çaplı borosilikat cam kolon kullanılmıştır. Yatak hacmi 2 mL ve yatak uzunluğu 2,5 cm

ölçülerindedir. Kolon dolgusu 1,75 g ağırlığındaki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozitinden elde edilmiş boncuklardır. pH:5 olan 20 mg/L sezyum içeren Cs çözeltisi sabit yataklı kolondan (Şekil 4.10) 0,5 mL/dk ve 1 mL/dk akış hızlarında



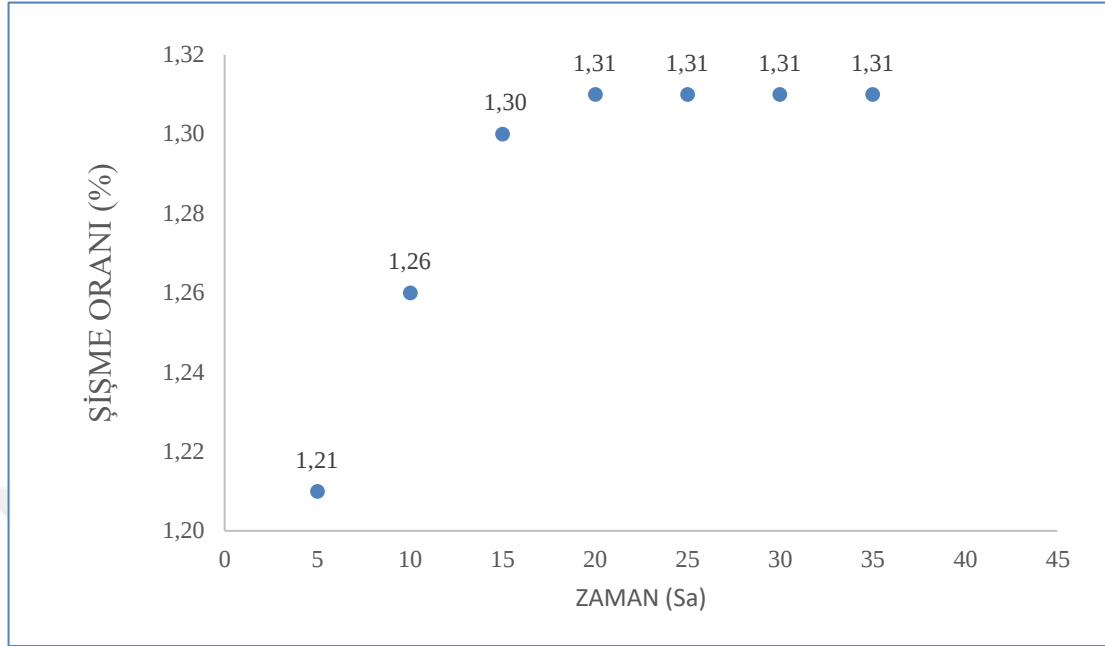
Şekil 4.10 : Sabit yataklı kolon düzeneği.

ISMATEC Ecoline peristaltik pompası kullanılarak geçirildi. Farklı yatak hacimlerinde (Bed Volume, BV) örnekler alınarak sezyum tahini gerçekleştirilmiştir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Chitosan-HCF}$ boncuklarının şişmiş ağırlıklarının zamana karşı grafiği (Şekil 4.11) şişme oranı zamanla birlikte artış göstermiş olup 20. saat sonrası bir artış göstermemiştir. Bu da $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ boncukları ile doldurulmuş kolonun uzun işletme sürelerinde istikrarlı olabileceğinin en önemli göstergesidir. Şişme oranı aşağıdaki denklemle hesaplanır;

$$\text{Şişme Oranı: } \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (4.9)$$

Burada, Ws; şişmiş boncuk ağırlığı, Wd; kuru boncuk ağırlığıdır.

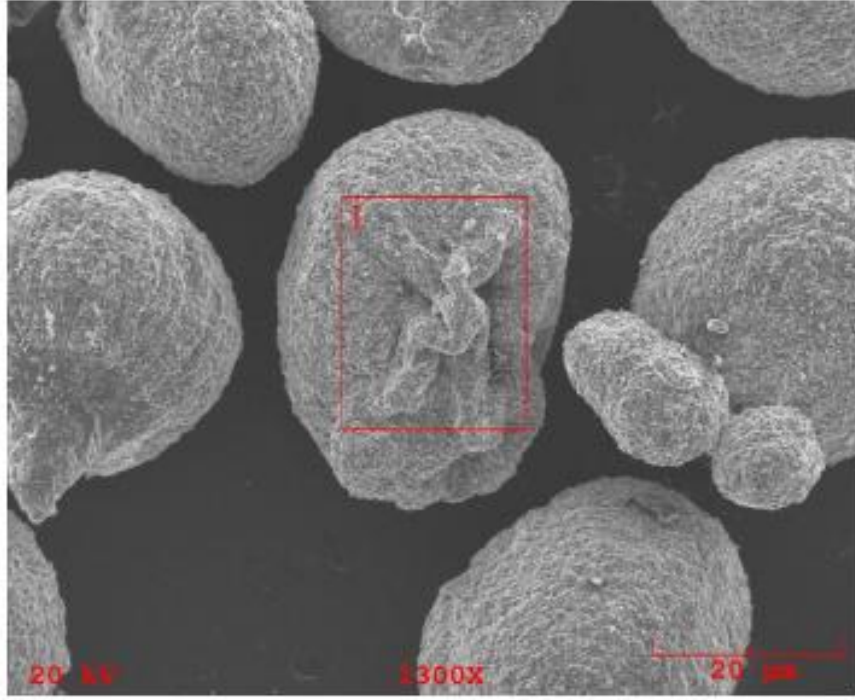


Şekil 4.11 : Fe₃O₄-Ch-HCF boncuklarının zamana karşı şişme oranı grafiği.

SEM görüntülerinden (Şekil 4.11) boncukların oldukça birbirlerine benzer küresel yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon sonrası kıyaslama yapmak için boncukların adsorpsiyon öncesi EDX analiz yapılmış olup sonuçları Çizelge 4.3'te verilmektedir. Bu analizden sodyum aljinat, CaCl ve Fe₃O₄-Ch-HCF kompoziti bileşenlerinden olan elementleri görmek mümkündür.

Çizelge 4.3 : Adsorpsiyon öncesi Fe₃O₄-Ch-HCF boncuklarının EDX analizi.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.	Units
C	Ka	8.88	0.54	18.56	wt.%
O	Ka	23.67	0.89	32.28	wt.%
Al	Ka	4.08	0.37	1.13	wt.%
Cl	Ka	61.52	1.43	12.92	wt.%
Ca	Ka	49.30	1.31	12.33	wt.%
Fe	Ka	49.30	1.28	22.78	wt.%
				100.000	wt%
					Total



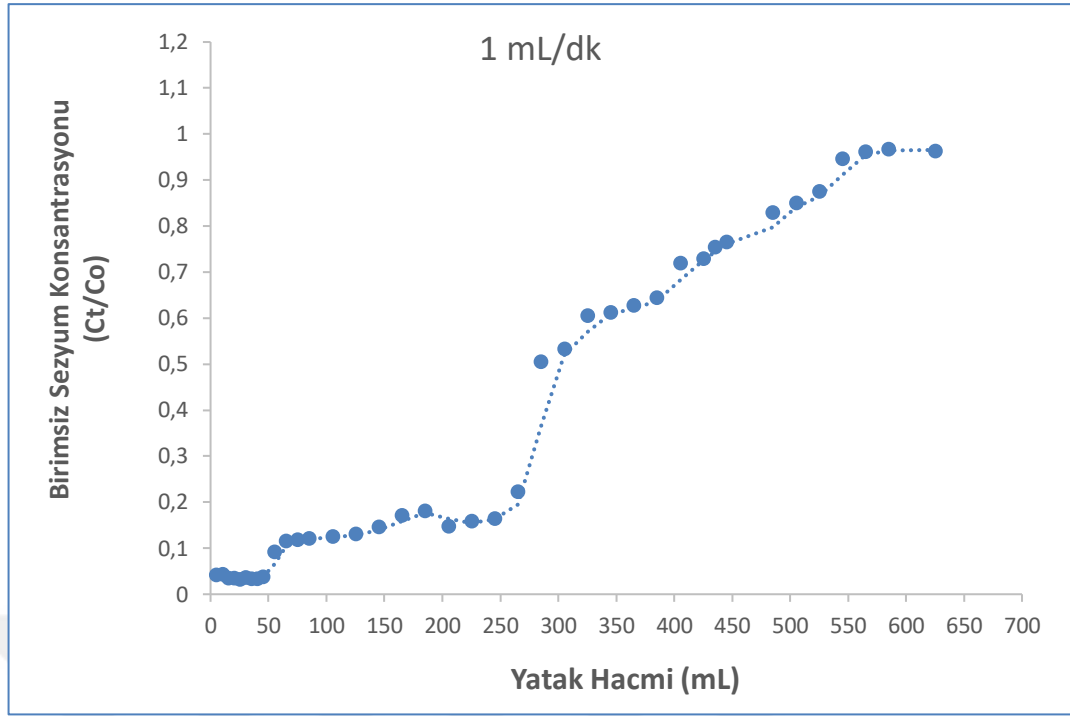
Şekil 4.12 : Fe₃O₄-Ch-HCF boncuklarının SEM görüntüsü.

Sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen sezyum adsorpsiyonundan elde edilen parametreler aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

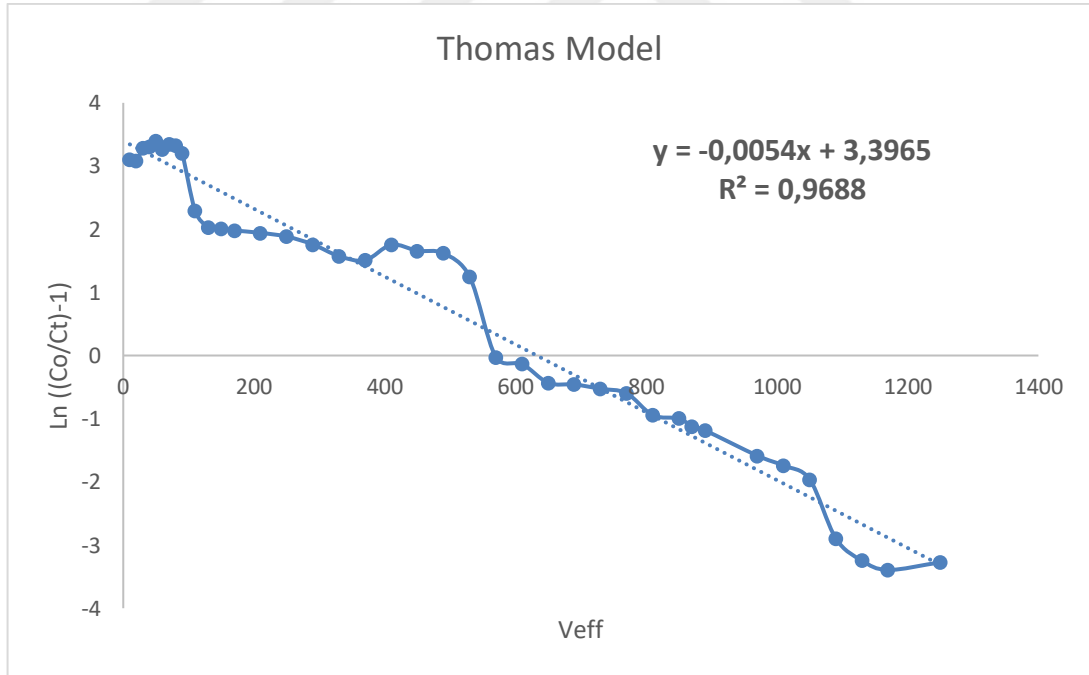
Çizelge 4.4 : 1 ml/dak akış hızındaki kolon çalışmalarından elde edilen kolona özgü parametreler.

Toplam adsorbe edilen miktarı (q_{top} , mg)	Kolona gönderilen kirletici miktarı (m_{top} , mg)	Toplam adsorpsiyon (%)	Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı q_{eq} , (Maksimum kolon kapasitesi, mg/g)
12.4433	25	49.7732	7.1105

Sabit yataklı kolonda 1 ml/dak akış hızında gerçekleştirilen sezyum adsorpsiyonu çalışmaları neticesinde elde edilen kırılma noktalarına ait grafik Şekil 4.13'te ve Thomas Modeline ait grafik Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.13 : Kırılma noktalarına ait grafik.



Şekil 4.14 : Thomas Modeline ait grafik.

Thomas Modelinden elde edilen hız sabiti ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 : Thomas Modeline ait k_{TH} ve q_0 değerleri.

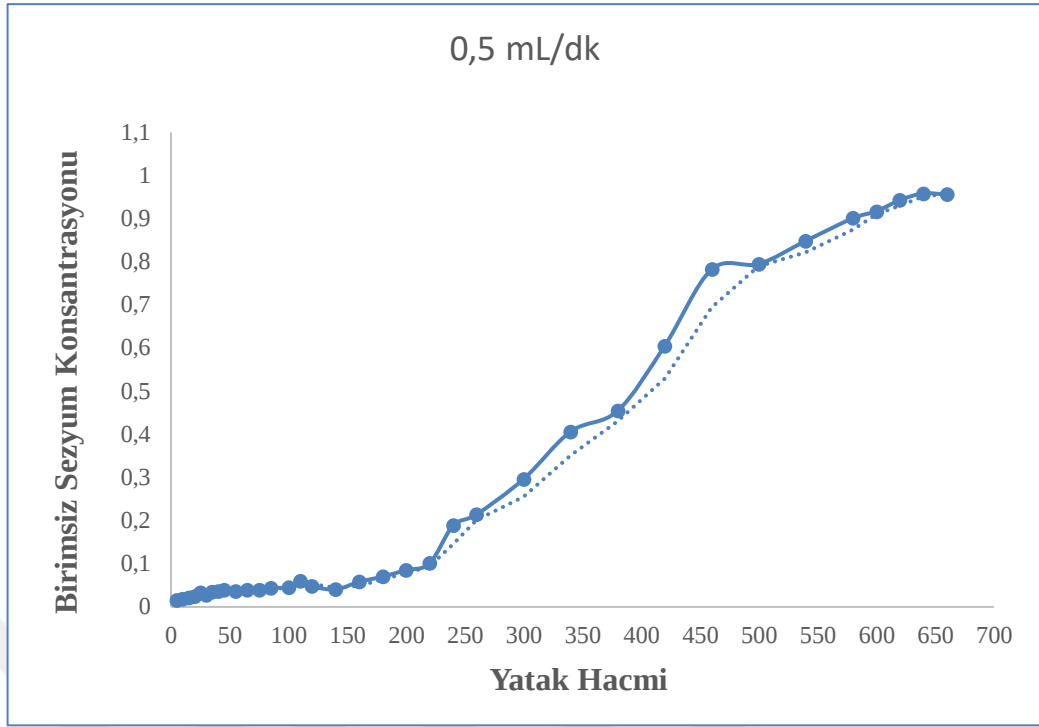
Thomas Hız Sabiti, k_{TH} (ml/dak.mg)	Adsorbanın Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, q_0 (mg/g)
0.27	7.19

0.5 ml/dak akış hızındaki kolon çalışmasında elde edilen kolona özgü parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

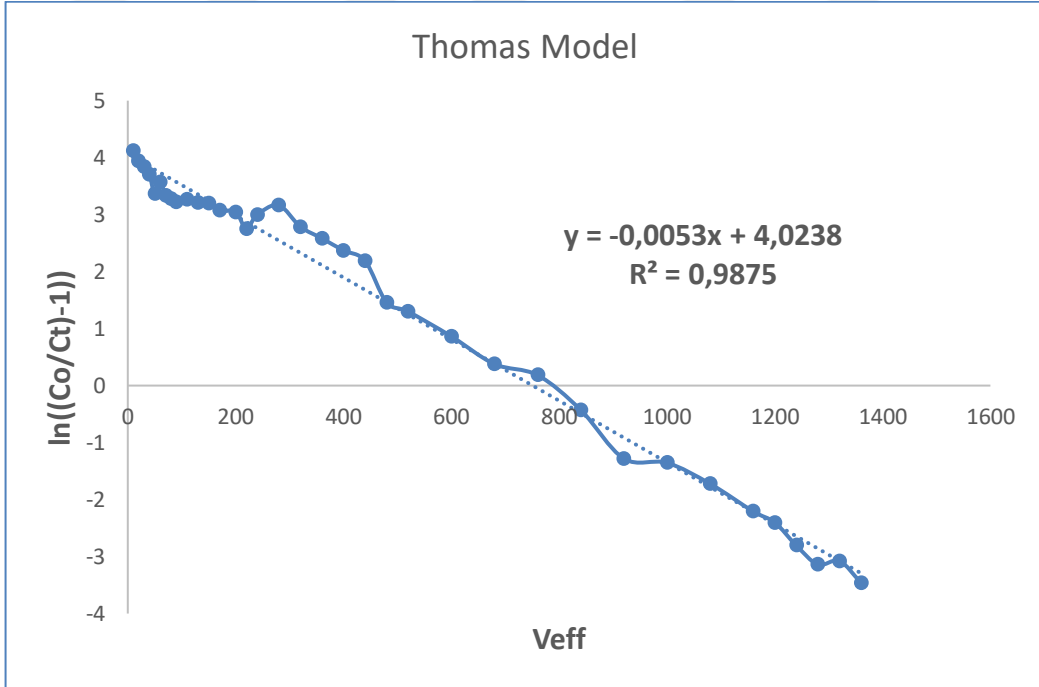
Çizelge 4.6 : 0.5 ml/dak akış hızındaki kolon çalışmasında elde edilen kolona özgü parametreler.

Toplam adsorbe edilen miktarı (q_{top} , mg)	Kolona gönderilen kirletici miktarı (m_{top} , mg)	Toplam adsorpsiyon (%)	Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı q_{eq} , (Maksimum kolon kapasitesi, mg/g)
14.4471	26.4	54.7239	8.2555

Sabit yataklı kolonda 1 ml/dak akış hızında gerçekleştirilen sezyum adsorpsiyonu çalışmaları neticesinde elde edilen kırılma noktalarına ait grafik Şekil 4.15'te ve Thomas Modeline ait grafik Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.15 : 0.5 ml/dak akış hızında gerçekleştirilen adsorpsiyonda kırılma noktaları grafiği.



Şekil 4.16 : Thomas Modeline ait grafik.

Çizelge 4.7 : 0.5 ml/dak akış hızında Thomas Modeline ait k_{TH} ve q_0 değerleri.

Thomas Hız Sabiti, k_{TH} (ml/dak.mg)	Adsorbanın Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, q_0 (mg/g)
0.133	8.68

İki akış hızı için uygulanan Thomas Modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında 0.5 ml/dak akış hızında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilendiği tespit edilmiştir bunun sebebi ise düşük akış hızlarında Sezyum içeren çözeltinin nanokompozit malzeme ile daha uzun süre temas halinde olmasından dolayı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

4.7 Nanokompozitin Radyoaktif Çözeltilere Uygulanması

TENMAK-Radyoaktif Atık Yönetimi Koordinatörlüğünde bulunan gerçek örnek üzerinde sentezlenen Fe_3O_4 -Ch-HCF nanokompozitin adsorpsiyon yeteneğinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tesiste bulunan gerçek radyoaktif atıktan alınan örneğin gama spektrometrik analizi sonrasında radyoaktivite değeri 7.05 Bq/ml olan Cs-137 radyoizotopu tespit edilmiştir. Sadece Cs-137 içeren standart örneğin aktivitesi 8.72 Bq/ml olarak tespit edilmiştir. Farklı nanokompozit adsorban miktarlarının gerçek örnekte kullanımı sonrasında Çizelge 4.7’de verilen yaklaşık sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.8 : Nanokompozitin gerçek örneğe uygulanması.

Adsorban Miktarı (g)	Adsorpsiyon (%)
0.05	44.63
0.10	61.82
0.15	72.76
0.20	79.25
0.50	82.55
1.00	79.87

Farklı nanokompozit adsorban miktarlarının standart örnekte kullanımı sonrasında Çizelge 4.8’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.9 : Nanokompozit adsorbanın standart örneğe uygulanması.

Adsorban Miktarı (g)	Adsorpsiyon (%)
0.05	96.00
0.10	97.50

Gerçek radyoaktif atık örneği içerisinde sadece Cs-137 bulunmaması ve bu radyoizotopun yanı sıra farklı kimyasalar türlerin (NO_2^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , farklı organik türler vb.) bulunması nanakompozit adsorbanın adsorpsiyon açısından aktif bölgelerini engellemesi sonucunda sezyum adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilenmesi, standart ve gerçek örnek üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarının farklı olmasının sebebi olarak görülebilir.



5. SONUÇLAR

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompoziti, demir cevheri atığı kullanılarak elde edilen Fe_3O_4 kullanılarak sentezlenmiştir. Sıcaklık, pH, çalkalama hızı, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç sezyum konsantrasyonu sırasıyla 25 °C, pH: 5, 140 rpm, 30 dakika, 0.05 g adsorban ve 40 mg/L Cs^+ olarak belirlendi. Yabancı iyonların varlığı, kompleksleşme ve spesifik olmayan yüzey etkileşimleri nedeniyle nanokompozit üzerinde adsorbe edilen sezyum miktarında bir azalma meydana geldi. Literatürde Fe_3O_4 , kitosan ve hekzasiyanoferratlar ile yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre Fe_3O_4 'teki demir iyonları, kitosan üzerindeki amino ve hidroksil grupları ile etkileşime girerek koordinasyon bağları ile çekirdek-kabuk yapısı oluşturur, STPP suda çözünerek OH^- ve P_3O_5^- iyonları oluşturur ve sonrasında bu iyonlar, kitosan amin grupları ile etkileşime girer. Şöyle düşünülmektedir; Hekzasiyanoferratin yapısındaki ve -CN gruplarının ve STPP ayrışması sonucu oluşan OH^- ve P_3O_5^- ; demir iyonları (Fe^{2+} ve Fe^{3+}) ile etkileşime girerek hekzasiyanoferratları çekirdek-kabuk $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch}$ kompozitine tutunmuş halde tutar. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 34.36 mg/g olduğu belirlenmiştir. Sezyum adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbanlar ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması sonucunda adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) negatif ve entropi (ΔS°) pozitiftir, bu nedenle adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir ve kendiliğindendir. Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) negatif entropinin (ΔS°) pozitif olması, serbest enerji (ΔG°) değerinin de negatif olması adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Ek olarak, nanokompozit adsorban ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$) üzerine sezyum adsorpsiyonu, -21.50 kJ/mol olan düşük adsorpsiyon entalpisine (ΔH°) bağlı olarak fiziksel olarak meydana gelir

Stronsiyum ve kobalt gibi yabancı iyonların varlığında adsorpsiyon yüzde 85.65'ten yüzde 65.53'e düşmüştür. Literatüre bakıldığında bu durumun; iyon değişim prosesinden ziyade spesifik olmayan yüzey etkileşimleri veya kompleksleşme ile

yabancı iyonların nanokompozit yüzeyine adsorplanmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Sezyum ile yüklenmiş nanokompozitin desorpsiyon çalışmaları deiyonize su, 0.1, 0.5, 1.0 M HCl ve 0.1, 0.5, 1.0 M NaOH kullanılarak gerçekleştirildi. En yüksek desorpsiyon yüzdesi 0.5 M ve 1 M NaOH kullanıldığında gerçekleştirildi. Dolayısıyla radyoaktif sezyumun uygunlaştırma işleminde sabitleyici olarak bazik olmayan bir medyum kullanılması sabitlenen radyoaktif sezyum iyonlarının sabitlendiği ortamdan dışa doğru göç etmesini zorlaştıracak açıktır.

Toz halindeki nanokompozit adsorbandan kolon çalışmalarında kullanılmak üzere boncuklar (bead) elde edilmiştir. Bu boncuklar 0.5 ml/dak ve 1.0 ml/dak olmak üzere iki farklı akış hızlarında kolon çalışmalarına tabi tutulmuşlardır. İki akış hızı için uygulanan Thomas Modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında 0.5 ml/dak akış hızında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilendiği tespit edilmiştir bunun sebebi ise düşük akış hızlarında Sezyum içeren çözeltinin nanokompozit malzeme ile daha uzun süre temas halinde olmasından dolayı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozit adsorban TENMAK-Radyoaktif Atık Yönetimi Koordinatörlüğünde bulunan gerçek örnek ile standard radyoaktif sezyum çözeltisinde adsorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. Gerçek radyoaktif atık örneği içerisinde sadece Cs-137 bulunmaması ve bu radyoizotopun yanı sıra farklı kimyasalar türlerin (NO_2^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , farklı organik türler vb.) bulunması nanokompozit adsorbentin adsorpsiyon açısından aktif bölgelerini engellemesi sonucunda sezyum adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilenmesi, standart ve gerçek örnek üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarının farklı olmasının sebebi olarak görülebilir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ch-HCF}$ nanokompozit, sulu ortamdan sezyumun uzaklaştırılmasında ve demir endüstrisinde oluşan atığın yeniden kullanımında etkin bir şekilde kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sentezlenen nanokompozit gerçek radyoaktif örneğe uygulanarak tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Bu nanokompozit ile adsorpsiyon işlemi, hızlı ve daha az maliyetli bir yöntem olarak kullanılabilir.

Çizelge 5.1 : Sezyumun adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri.

Yazarlar	Makale Adı	Kullanılan Adsorban	Maksimum Kapasitesi	Adsorpsiyon
Ani Idris et al.	Evaluation of cesium removal from radioactive waste water using maghemite PVA–alginate beads	Maghemite PVA–alginate beads	28,32 mg Cs/g	
O.A. Abdel Moamen et al.	Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite	Fe ₃ O ₄ -Zeolit nanokompozit	298.50 mg Cs/g	
Xuan Zhao et al.	Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate	Fe ₃ O ₄ /potassium titanium hexacyanoferrate	306 mg Cs /g	
Shahjalal Khandaker et al.	Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid–modified bamboo charcoal	Nitric acid–modified bamboo charcoal	45,87 mg Cs/g	
M.M.E. Breky et al.	Synthesis, characterization and application of titanium oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium, cobalt and europium ions	TiO ₂ /Poly (acrylamide–styrene sodium sulfonate)	120 mg Cs/g	
Keun-Young Lee et al.	Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution	Nanocrystalline mordenite	37,3 mg Cs/g	
Md. Rabiul Awual et al.	Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents	dibenzo-18-crown-6 ether onto mesoporous silica monoliths	50,23 mg Cs/g	
So-Jin Park et al.	Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copperhexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticle	Sodium-copperhexacyanoferrate/ Fe ₃ O ₄	125 mg Cs/g	
Yoshihiro Mihara et al.	Adsorption kinetic model of alginate gel beads synthesized microparticle-prussian blue to remove cesium ions from water	Prussian blue (PB)/ alginate gel (AG) beads	55,6 mg Cs/ g	
Choong Jeon	Adsorption characteristics of sericite for cesium ions from an aqueous solution	Sericite	6,68 mg Cs/g	
C. Thammawong et al.	Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment	Prussian Blue/ Fe ₃ O ₄	96 mg Cs/g	
Shengyan, P. et al.	Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water	Magnetic bentonite-chitosan	57.1 mg Cs/g	
Işık, B. et al.	Radioactive cesium ion removal from wastewater using polymer metal oxide composite	Polymer metal oxide	29.24 mg Cs/g	
Xia, T et al.	Efficiently remove of Cs(I) by metals hexacyanoferrate modified magnetic Fe ₃ O ₄ -chitosan nanoparticles	Metal hexacyanoferrate modified magnetic Fe ₃ O ₄ -chitosan nanoparticles	161,3 mg Cs/g	
Cetin B et al.	Synthesis of modified nanocomposite material and its use on removal of cesium from aqueous media	Fe ₃ O ₄ -chitosan (Ch)-hexacyanoferrate (HCF)	34,36 mg Cs/g	

KAYNAKLAR

- [1] **Kaya, A. İ.** (2016). Kompozit Malzemeler ve Özellikleri. *www.researchgate.net*. Retrieved March 6, 2022, from https://www.researchgate.net/publication/312332966_Kompozit_Malzemeler_ve_Ozellikleri
- [2] **Yıldızhan, S., Çalık, A., Özcanlı, M., Serin, H.,** (2018). Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications, *European Mechanical Science*, 2(3), 83-91.
- [3] **Kaw, A. K.,** (2006). *Mechanics of Composite Materials*. Taylor & Francis Group, LLC.
- [4] **Paulo, D. J., & Constantinos, A. C.,** (2013). *Nanocomposites Materials, manufacturing and Engineering*. Advanced Composites, De Gruyter.
- [5] **International Atomic Energy Agency** (2019). IAEA Safety Glossary Terminology Used In Nuclear Safety and Radiation Protection(2018 Edition) Vienna: International Atomic Energy Agency.
- [7] **Kim, T. Y., An, S. S., Shim, W. G., Lee, J. W., Cho, S. Y., Kim, J. H.** (2015). Adsorption and energetic heterogeneity properties of cesium ions on ion exchange resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 260-267.
- [7] **Chakraborty, D., Maji, S., Bandyopadhyay, A., Basu, S.** (2007). Biosorption of cesium-137 and strontium-90 by mucilaginous seed of *Ocimum basilicum*, *Bioresource technology*, 98, 2949-2952.
- [8] **Grossmann, R., Maier, H. J., Friebe, H. U., Frischkei D.** (2002). Preparation of radioactive targets for tandem accelerator experiments by high vacuum evaporation–condensation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 480, 209-213.
- [9] **Kim, K., Kim, K., Choi, M., Son, S. H., Han, J. H.** (2012). Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation –A road to commercial plant from bench-scale facility, *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 213-221. doi: 10.1016/j.cej.2012.02.060.
- [10] **Larlus, O. & Valtchev, V. P.** (2004). Crystal Morphology Control of LTL-Type Zeolite Crystals, *Chemistry of Materials*, 16, 3381-3389.
- [11] **Abdel Moamen, O. A., Ibrahim, H. A., Abdelmonem, N., Ismail, I. M.** (2016). Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetik nano zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 187-195. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.11.009.

- [12] Xia, T., Yin, L., Xie, Y., Ji, Y. (2020) Efficiently remove of Cs(I) by metals hexacyanoferrate modified magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 746, 137293.
- [13] Zhao, X., Zhang, H., Wei, J., Li, F. (2015). Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate, *Chemical Engineering Journal*, 275, 262-270.
- [14] Lee, K-Y., Park, M., Kim, J., Oh, M., Lee, E-H., Kim, K-W. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution, *Chemosphere* 150, 150, 765-771.
- [15] Park, S-J., Hwang, K. S., Park, C. W., Lee, K-W., Yang, H-M. (2017). Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 375-382.
- [16] Işık, B., Kurtoğlu, A. E., Gürdağ, G., Keçeli, G. (2021). Radioactive cesium ion removal from wastewater using polymer metal oxide composite, *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123652.
- [17] Chang, Y-S., Husnain, S. M., Um, W., Chang, Y-Y. (2017). Recyclable superparamagnetic adsorbent based on mesoporous carbon for sequestration of radioactive Cesium, *Chemical Engineering Journal*, 308, 798-808.
- [18] Shengyan, P., Kexin, W., Hui, M., Chun, Y., Miaoting, W., Jing, Y. (2019). Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water, *Journal of Hazardous Materials*, 362, 160-169.
- [19] **IAEA Safety Glossary Terminology Used in Nuclear Safety and Radiation Protection 2018 Edition.** (2019). International Atomic Energy Agency, Vienna.
- [20] **IAEA Safety Standards for Protecting People and the Environment Classification of Radioactive Waste GSG-1.** (2009). International Atomic Energy Agency, Vienna.
- [21] Yanıkömer, N. (2017). *Sezyum (Cs) ve Stronsiyum (Sr) içeren atıkların immobilizasyonu için seramik matrislerin geliştirilmesi.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [22] Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2013). *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, (2nd. ed.). Jordon Hill: Elsevier Science.
- [23] Hidaka, S., & Yuan, W. (2012). *Radioactive Waste: Sources, Types and Management*. New York: Nova Science.
- [24] **Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliği.** (2013). *T. C. Resmi Gazete*, 28582, 09 Mart 2013
- [25] Konyalı, D. (2006). *Sıvı nükleer atık yönetiminde kullanılmak üzere poliakrilonitril fiber bazlı sorbent sentezlenmesi.* (Yüksek lisans tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [26] **Karabayır, E.** (2019). *Melamin ve stiren bazlı ağyapı kullanarak sıvı nükleer atıklardan sezyum ve stronsiyumun giderimin incelenmesi.* (Doktora tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [27] **Liu X., Chen G.-R., Lee D.-J., Kawamoto T., Tanaka H., Chen M.-L., Luo Y. K.** (2014). Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents, *Bioresource Technology*, 160, 142-149.
- [28] **Özeroğlu C., Doğan E., Keçeli G.** (2011). Investigation of Cs(I) adsorption on densely crosslinked poly(sodium methacrylate) from aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289(2), 577-586.
- [29] **Gugulothu S., Singh S.A., Madras G.** (2017). Superior adsorption capacity of strontium titanate and titania composites for anionic dyes removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4663-4675.
- [30] **Zhang L., Wei J., Zhao X., Jiang F. Li, F., Zhang M.** (2015). Strontium(II) adsorption on Sb(III)/Sb₂O₅, *Chemical Engineering Journal*, 267, 245-252.
- [31] **Chen Y., Ye W. M., Yang X. M., Deng F. Y., Yong H.** (2011). Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd (II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, *Environmental Earth Science*, 64(2), 329-336.
- [32] **Wang X., Chung Y.S., Lyoo W.S., Min B.G.** (2006). Preparation and properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend foams for copper adsorption, *Polymer International*, 55(11), 1230-1235.
- [33] **Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M.** (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 387-394.
- [34] **Gürboğa G. & Tel H.** (2005). Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 120(1), 135-142.
- [35] **Donat R., Akdoğan A., Erdem E., Cetisli H.** (2005). Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid Interface Science*, 286(1), 43-52, 2005
- [36] **Xu Y., Kim S.-Y., Ito T., Nakazawa K., Funaki Y., Tada T., Hitomi K., Ishii K.** (2012). Adsorption and separation behavior of yttrium and strontium in nitric acid solution by extraction chromatography using a macroporous silica-based adsorbent, *Journal of Chromatography A*, 1263, 28-33.
- [37] **Melo D.Q., Neto V.O.S., Oliveira J.T., Barros A.L., Gomes E.C.C., Raulino G.S.C., Longuinotti E., Nascimento R.F.** (2013). Adsorption Equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-Functionalized Silica Spheres, *Journal of Chemical Engineering Data*, 58(3), 798-806.
- [38] **Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F.** (2015). Adsorption characteristics of strontium on synthesized antimony silicate, *Chemical Engineering Journal*, 277, 378-387.

- [39] **Beuvelot J., Mauras Y., Mabilieu G., Libouban H., Chappard, D.** (2013). Adsorption and release of strontium from hydroxyapatite crystals developed in Simulated Body Fluid (SBF) on poly (2-hydroxyethyl) methacrylate substrates, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(7), 207-217.
- [40] **Öter, Ç.** (2018) *Sulu çözeltilerden U(VI) ile Th(IV)'ün farklı adsorbanlarla adsorpsiyonunun incelenmesi ve sentetik radyoaktif atık sulara uygulanması*. (Doktora tezi). Van Yüzüncüyıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [41] **Mishra S. & Tiwari D.** (2002). Inorganic ion exchangers in radioactive waste management. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253(3), 421-426.
- [42] **Mimura H., Saito M., Akiba K., Onodera Y.** (2001). Selective Uptake of Cesium by Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Calcium Alginate Composites, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38(10), 872-878.
- [43] **Loewenschuss H.** (1982). Metal-ferrocyanide complexes for the decontamination of cesium from aqueous radioactive waste, *Radiative Waste Management*, 13(24), 327-341.
- [44] **Ishfaq M., Karim H., Khan M. A.** (1992). Preparation and characterization of potassium copper nickel hexacyanoferrate(II) as an ion exchanger for cesium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159(2), 335-342.
- [45] **Anthony, R. G., Dosch, R. G., Gu, D., Philip, C. V.** (1994). Use of Silicotitanates for Removing Cesium and Strontium from Defense Waste, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 2702–2705.
- [46] **Höllriegl V. & München H.Z.** (2011). Strontium in the Environment and Possible Human Health Effects, in: J.O. Nriagu (Ed.). *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, Burlington, 268-275.
- [47] **Nur T., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S.** (2017). Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol formaldehyde polycondensate resin, *Desalination*, 420, 283-291.
- [48] **Kozłowski C.A., Walkowiak W., Pellowski W.** (2009). Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination*, 242(1), 29-37.
- [49] **Kozłowski C.A., Kozłowska J., Pellowski W., Walkowiak W.** (2006). Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids, *Desalination*, 198(1), 141-148.
- [50] **Park Y., Lee Y.-C., Shin W.S., Choi S.J.** (2010). Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN), *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 685-695.

- [51] **Cakir P., Inan S., Altas Y.** (2014). Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) composite using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 271, 108-119.
- [52] **Duru İ., Ege D., Kamali A.R.** (2016). Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater, *Journal of Material Science*, 51(13), 6097-6116.
- [53] **Özeroğlu C. & Keçeli G.** (2007). Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268(2), 211-219.
- [54] **Gürboğa G., Tel H., Altaş Y.** (2006). Sorption studies of cesium on TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres, *Separation and Purification Technology*, 47(3), 96-104.
- [55] **Ishihara R., Fujiwara K., Harayama T., Okamura Y., Uchiyama S., Sugiyama M., Someya T.-a., Amakai W., Umino S., Ono T., Nide A., Hirayama Y.** (2011). Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain Grafted Fibers, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48(10), 1281-1284.
- [56] **Ho, Y.S. & McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34, 451-465.
- [57] **Haribabu, E., Upadhyay, Y.D., Upadhyay, S.N.** (1993). Removal of phenols from effluents by fly ash, *International journal of science and technology*, 28, 38-46.
- [58] **Celebi, O., Kilikli, A., Erten, H.N.** (2009). Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid, *Journal of hazardous materials*, 168, 695-703.
- [59] **Ho, Y.S., & McKay, G.** (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical engineering journal*, 70, 115-124.
- [60] **Qiu, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q.** (2009). Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of zhejiang university science A*, 10, 716-724.
- [61] **Işık, B.** (2017). *Polimer-Metal oksit kompozitleri kullanarak radyoaktif iyon uzaklaştırılması.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] **Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F.** (2009). Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*, 12, 1-39.
- [63] **Kurtuluş, G. & Vardar, F.** (2020). Kitosanın Özellikleri, Uygulama Alanları, Bitki Sistemlerine Etkileri, *International Journal of Advances in Engineering and Pure Science*, 32, 258-269.
- [64] **Bezdorozhev, O., Kolodiazhnyi, T., Vasylykiv, O.** (2017). Precipitation synthesis and magnetic properties of self-assembled magnetite-chitosan nanostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 406-411. doi: 10.1016/j.jmmm.2016.12.048

- [65] **Zhang, W. Jia, S., Wu, Q., Wu, S., Ran, J. et al.** (2012). Studies of the magnetic field intensity on the synthesis of chitosan-coated magnetite nanocomposites by co-precipitation method, *Materials Science and Engineering C*, 32 (2), 381-384. doi: 10.1016/j.msec.2011.11.010
- [66] **Bhumkar, D.R. & Pokharkar, V.B.** (2006). Studies on Effect of pH on Cross-linking of Chitosan With Sodium Tripolyphosphate: A Technical Note, *American Association of Pharmaceutical Scientists*, 7(2), E138-E143. doi: 10.1208/pt070250
- [67] **Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., et al.** (2014). In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye, *Powder Technology*, 260, 90-97. doi: 10.1016/j.powtec.2014.03.025
- [68] **Arora, S., Lal, S., Kumar, S., Kumar, M., Kumar, M.** (2011). Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, chitosan and cellulose, *Archives of Applied Science Research*, 3(3), 188-201.
- [69] **Lima E, Hosseini-Bandegharai A, Moreno-Pirajan J, Anastopoulos I.** (2019). A critical review of estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434.
- [70] **Orbak, İ.** (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticileri bazı unsurların giderilmesi.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] **Mahdi, Z., Yu, Q. J., Hanandeh, A. E.** (2018). Removal of lead (II) from aqueous solution using date seed-derived biochar: batch and column studies, *Applied Water Science*, 8:181. doi: 10.1007/s13201-018-0829-



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Bilal ÇETİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Ankara Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Program

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011'den beri Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu'nda kimyager olarak çalışmaktadır.
- 2015 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimini tamamladı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN:

- **Çetin, B., Özcan, M., Karakelle, B. (2022).** Synthesis of modified nanocomposite material and its use on removal of cesium, *Turkish Journal of Chemistry*, 46, 46-58. DOI: 10.3906/kim-2105-71

