

149659

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

149659

**STRONSIYUM ADSORPSİYONU İÇİN HİDRATE
ZİRKONYUM DİOKSİT TOZLARININ HAZIRLANMASI**

Süleyman İNAN

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02

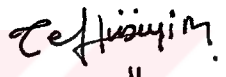
Sunuş Tarihi: 10.08.2004

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüseyin TEL

Bornova-İZMİR

Sayın Süleyman İNAN tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak "Stronsiyum Adsorpsiyonu İçin Hidrate Zirkonyum Dioksit Tozlarının Hazırlanması" başlıklı bu çalışma E.Ü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmenliği ile E.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi' nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10 Ağustos 2004 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday, oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Hüseyin TEL 

Raportör Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümran HİGSOĞMEZ 

Üye : Doç. Dr. Yüksel ALTAŞ 

ÖZET

STRONSIYUM ADSORPSİYONU İÇİN HİDRATE ZİRKONYUM DİOKSİT TOZLARININ HAZIRLANMASI

İNAN, Süleyman

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Hüseyin Tel

2004, 100 sayfa

Stronsiyum iyonlarının adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla üç tip hidrate zirkonyum dioksit hazırlanmıştır. İlk tip, 0.5 M $ZrOCl_2$ çözeltisi üzerine pH=4 yapacak şekilde 1M NaOH çözeltisinin ilavesiyle hazırlanmış ve ikinci tip birincinin tersine, 1 M NaOH çözeltisi üzerine pH=12 yapacak şekilde 0.5 M $ZrOCl_2$ çözeltisinin ilavesiyle hazırlanmıştır. Üçüncü tip, ürenin çöktürme ajanı olarak kullanılması ile, geniş tane boyutu dağılımına neden olan lokal çökme gibi problemleri engellemenin yanında, pH' ın üniform değişmesini teşvik ederek yavaş polimerizasyonu sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. Hidrate zirkonium dioksit jeli, ICP-OES, DTA/TGA, FTIR, XRD , Tane Boyutu Dağılımı ve Özgül Yüzey Alanı analizleri ile tanımlanmış ve karakterize edilmiştir. Stronsiyum adsorpsiyonunu etkileyen; pH, sıcaklık, çalkalama

süresi, tane boyutu ve rekabet eden iyonlara karşı selektivite gibi parametreler, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan pH =12 de çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit jeli için araştırılmıştır.. Çöktürücü ajan olarak üre kullanılarak hazırlanan üçüncü adsorban, ikinci tip adsorban ile K_D (dağılım katsayısı) ve selektiflik yönünden karşılaştırılmıştır. Birinci tip (pH=4' de çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit jeli) stronsiyumu adsorplamada gerçekten çok başarısız olmuştur. Sorpsiyon verileri Langmuir denkleminin terimleri olarak yorumlanmıştır. Termodinamik parametreler ikinci tip adsorban sorpsiyon sistemi için üç farklı sıcaklıkta saptanmıştır. $\Delta H^0 = 100.47$ kJ/mol ve $\Delta G^0 = -24.73$ kJ/mol 313 K' de, değerleri stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit jeli üzerine sorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden istemli bir proses olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler : Stronsiyum, Hidrate Zirkonyum Dioksit, Adsorpsiyon

VII

ABSTRACT

PREPARATION OF HYDROUS ZIRCONIUM DIOXIDE POWDERS FOR STRONTIUM ADSORPTION

İNAN, Süleyman

M. Sc., Nuclear Sciences Division

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Tel

2004, 100 pages

Three types of hydrous zirconium dioxide were prepared in order to investigate the adsorption behavior of strontium ions. The first type was prepared by adding 1 M NaOH solution into 0.5 M ZrOCl_2 solution to make pH=4 and the second type inversely to the first one, was prepared by adding 0.5 M ZrOCl_2 solution into 1 M NaOH to make pH=12. The third type was prepared by using urea as a precipitating agent to promote a uniform variation of pH that favors a slow polymerization, besides avoiding typical problems of localized precipitation such as a wide particle size distribution. The hydrous zirconium dioxide gels were identified and characterized by ICP-OES, DTA/TGA, FTIR, XRD, Particle Size Distribution and Specific Surface Area analysis. The parameters affecting the strontium adsorption such as; pH, temperature, shaking time, particle size and selectivity towards competing ions were investigated for hydrous zirconium dioxide gel precipitated at pH =12 which has the highest adsorption capacity. The third type adsorbent prepared using urea as a precipitating agent was compared with the

second type in the aspect of K_D (distribution coefficient) and the selectivity. The first type (hydrous zirconium dioxide gel precipitated at pH=4) was really very unsuccessful to adsorb strontium. Sorption data have been interpreted in terms of Langmuir equations. Thermodynamic parameters for the sorption system have been determined at three different temperatures for the second type. The value of $\Delta H^0 = 100.47$ kJ/mol and $\Delta G^0 = -24.73$ kJ/mol at 313 K suggest that the sorption of strontium on hydrous zirconium oxide gel is an endothermic and a spontaneous process.

Keywords : Strontium, Hydrous Zirconium Dioxide, Adsorption

IX

TEŞEKKÜR

Tezimin tüm aşamasında bilgi birikiminden, önerilerinden ve rehberliğinden yararlandığım tez hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin Tel' e, tez çalışmamda bana her türlü kolaylığı sağlayan Enstitü Müdürümüz Sayın Prof. Dr. Meral Eral' e, önerileri ve bilgi birikimi çalışmama büyük katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Yüksel Altaş' a, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamla ilgili bazı analizlerin yapılması konusunda yardımlarını esirgemeyen Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Nükleer Yakıt Teknolojisi Bölüm Başkanı Sayın Dr. Lütfiye Güreli' ye, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü' nde Sayın Yrd. Doç. Dr. Durmuş Özdemir' e, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü' nde Sayın Prof. Dr. Uğur Köktürk' e, Nükleer Bilimler Enstitüsü' ndeki tüm arkadaşlarıma ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Süleyman İNAN

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIX
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	6
2.1 Nükleer Yakıt Çevrimi	6
2.2 Radyoaktif Atıklar	15
2.3 Adsorpsiyon	17

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

2.3.1 Adsorban üzerine madde aktarımı	19
2.3.2 Adsorbanların genel özellikleri	20
2.3.3 Adsorbanların aktivitesi	23
2.3.4 Adsorpsiyon izotermi	24
2.4 İyon Değiştiriciler	27
2.4.1 Anorganik iyon değiştiriciler	28
2.4.2 Anorganik iyon değiştiricilerin kullanıldığı yerler	29
2.4.3 Anorganik iyon değiştiricilerin çevresel analizlerdeki uygulamaları	30
2.5 Stronsiyum ve Özellikleri	31
2.5.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu	31
2.5.2 İzotopları	32
2.5.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	33
2.6 Zirkonyum ve Özellikleri	34

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu	36
2.6.2 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	36
3.MATERYAL VE YÖNTEM	39
3.1 Kullanılan Materyaller	39
3.2 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ Tozunun Hazırlanması	40
3.3 Uygun Adsorban Seçimi	40
3.4 Stronsiyum Alım Denemeleri	41
3.4.1 pH etkisi	42
3.4.2 Stronsiyum konsantrasyonunun etkisi	42
3.4.3 Sıcaklık etkisi	43
3.4.4 Çalkalama süresinin etkisi	43
3.4.5 Tanecik boyutunun etkisi	43
3.5 Stronsiyum Alımında Rekabet Eden İyon Etkisi	44
3.5.1 Kalsiyum etkisi	44
3.5.2 Baryum etkisi	45

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

3.6 Kullanılan Analiz Yöntemleri	45
3.6.1 BET yöntemi ile adsorbanın yüzey alanının saptanması	45
3.6.2 Adsorbanın tane boyutu dağılımının ölçülmesi	46
3.6.3 Termal analiz yöntemleri, TA	46
3.6.4 X – ışını kırınımı	48
3.6.5 Fourier transform infrared spektroskopisi, FTIR	50
3.6.6 İndüktif olarak çiftleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi, ICP-OES.....	51
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1 ZrO ₂ .nH ₂ O Tozunun Hazırlanması	56
4.2 Uygun Adsorban Seçimi	58
4.2.1 ZrO ₂ .nH ₂ O tozunun çöktürme pH'ının Sr alımına etkisi	58
4.3 Stronsiyum Alım Denemeleri	61
4.3.1 pH etkisi	61
4.3.2 Sr konsantrasyonunun etkisi	62

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

4.3.2.1 Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması	63
4.3.3 Sıcaklık etkisi	65
4.3.3.1 Termodinamik özelliklerin incelenmesi	66
4.3.4 Çalkalama süresinin etkisi	69
4.3.5 Tanecik boyutunun etkisi	70
4.4 Stronsiyum Alımında Rekabet Eden İyon Etkisi	72
4.4.1 Kalsiyum etkisi	72
4.4.2 Baryum etkisi	73
4.5 $ZrOCl_2$ ' den Üre ile Çöktürülmüş Hidrate Zirkonyum Dioksidin Hazırlanması	75
4.6 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının BET Spesifik Yüzey Alanları	82
4.7 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının Tane Boyutu Dağılımları	82
4.8 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının Termogravimetrik ve Differansiyel Termal Analizi	85
4.9 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının XRD Analizi	85
4.10 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının FTIR Analizi spektrumu	87

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	92
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	95
7. ÖZGEÇMİŞ	100



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

Sayfa

2.1	Nükleer yakıt çevrimi	6
2.2	Sülfürik asit liçi uygulayan bir tesisin akım şeması.....	8
2.3	Dönüştürme tesisinde uygulanan prosesler	11
2.4	Hafif sulu reaktör yakıtının reproses işlemleri şeması	14
2.5	1000MWe gücünde bir PWR için m ³ olarak yılda üretilen işlenmiş atık miktarı	15
4.1	Sr adsorpsiyonunda pH etkisi	61
4.2	Stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyon izoterminin	63
4.3	Langmuir adsorpsiyon izoterminin	64
4.4	Stronsiyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	65
4.5	Stronsiyum adsorpsiyonunda $\ln K_D$ ile $1/T$ arasındaki değişim	68
4.6	Sr adsorpsiyonunda sürenin etkisi	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.7	Sr adsorpsiyonunda tane boyutunun etkisi	71
4.8	Sr adsorpsiyonunda Ca iyonunun etkisi	73
4.9	Sr adsorpsiyonunda Ba iyonunun etkisi	74
4.10	Başlangıç Ca konsantrasyonuna bağlı olarak, amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapıda sorbentler için $S_r - K_d$ ilişkisi	79
4.11	Başlangıç Ba konsantrasyonuna bağlı olarak, amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapıda sorbentler için $S_r - K_d$ ilişkisi	79
4.12	Üre ile çöktürülmüş olan $ZrO_2.nH_2O$ tozlarına ait tane boyutu dağılımları	83
4.13	NaOH ile çöktürülmüş $ZrO_2.nH_2O$ tozlarına ait tane boyutu dağılımları	84
4.14	Üre ile çöktürülmüş Hidrate ZrO_2 tozlarına ait XRD grafiği	86
4.15	Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.16 NaOH ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu	88
4.17 Üre ile çöktürülmüş Sr adsorplanmış hidrate zirkonyum dioksitin FTIR Spektrumu	89
4.18 NaOH ile çöktürülmüş Sr adsorplanmış hidrate zirkonyum dioksitin FTIR Spektrumu	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Sr tayini için ICP-OES cihazının çalışma koşulları	59
4.2 pH=12’de çöktürülen $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonu	60
4.3 pH=4’de çöktürülen $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonu	60
4.4 Stronsiyum adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi	62
4.5 Stronsiyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	65
4.6 $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln K_D$ değerleri	67
4.7 $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonunda termodinamik değerler	68
4.8 Sr adsorpsiyonunda sürenin etkisi	69
4.9 Sr adsorpsiyonunda tane boyutunun etkisi	71

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>sayfa</u>
4.10 Sr adsorpsiyonunda Ca iyonunun etkisi	72
4.11 Sr adsorpsiyonunda Ba iyonunun etkisi	74
4.12 $ZrOCl_2$ -Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit üzerine Sr adsorpsiyonunda Ca iyonu etkisi	78
4.13 $ZrOCl_2$ -Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit üzerine Sr adsorpsiyonunda Ba iyonu etkisi	78
4.14 Hazırlanan Farklı Hidrate $ZrO_2.nH_2O$ Sorbentlerinin Ca varlığında Sr için Bağlı Seçicilik Katsayısı (K_S).....	80
4.15 Hazırlanan Farklı Hidrate $ZrO_2.nH_2O$ Sorbentlerinin Ba varlığında Sr için Bağlı Seçicilik Katsayısı (K_S)	81
4.16 Üre ile çöktürülmüş Hidrate ZrO_2 tozlarına ait XRD verileri ...	85

1. GİRİŞ

Nükleer Yakıt Çevrimi, madenden yakıt elemanları fabrikasyonuna, reaktöre konan yakıtın yanma sonrası havuzlarda soğutulmasından reproses ve atık yönetimine kadar bir fizikokimyasal işlemler bütünüdür. Nükleer Yakıt Çevriminde kaçınılmaz olarak ortaya değişik kimyasal yapılarda, aktivitelerde ve konsantrasyonlarda katı ve sıvı radyoaktif atıklar çıkmaktadır (Tel vd., 2002).

Nükleer tesislerde (ör: nükleer güç tesisleri, nükleer yakıt reproses tesisleri, nükleer araştırma merkezleri vs.) proses kimyası kontrolünü ve radyoaktif kontaminantların uzaklaştırılmasını gerektiren birçok sıvı prosesi ve atık akışı vardır. Bu prosesler, reaktör birinci devre soğutma suyu için, harcanmış yakıt havuzlarının temizlenmesi için, sıvı atık yönetimi vs. sistemler için söz konusudur.

Sıvı radyoaktif atıklar yukarıda sözü edilen kaynaklarına göre bir sınıflandırmaya tabi tutulmanın yanı sıra, kimyasal bileşimine göre de, tuz içeriği düşük sıvı radyoaktif atık (tuz içeriği 20mg/L) ve tuz içeriği yüksek sıvı radyoaktif atık (tuz içeriği 20mg/L'den fazla) olarak da sınıflandırılabilir. Ayrıca sıvı radyoaktif atıklar aktiviteye bağlı olarak, yüksek-aktiviteli ($10\text{Ci} / \text{L}$ 'den fazla), orta-aktiviteli ($10^{-2} - 10^{-5} \text{Ci} / \text{L}$), düşük-aktiviteli ($10^{-2} - 10^{-5} \text{Ci} / \text{L}$) ve çok düşük aktiviteli ($10^{-6} - 10^{-9} \text{Ci} / \text{L}$) olmak üzere sınıflandırılır (Marinin and Brown., 2000).

Bütün atıklar kimyasal ve radyokimyasal bileşim bakımından farklılık göstermektedir. Radyokimyasal bileşim, zaman içinde kısa-ömürlü radyonüklitlerin bozunması sebebiyle değişir. Bu proseste, uzun yarı ömürlü Cs ve Sr izotoplarının bulunma oranları devamlı olarak artar. Atıklardaki radyoaktivitenin büyük bölümü ^{137}Cs ve ^{90}Sr gibi fisyon ürünlerinden gelmektedir. Özellikle, Cs ve Sr uzun yarı ömürleri nedeni ile uzaklaştırılması gereken en önemli kontaminantlardır. Bundan dolayı, nükleer atık çözeltilerindeki ve yer altı sularındaki ^{137}Cs ve ^{90}Sr 'nin selektif adsorpsiyonu ve güvenli bir şekilde depolanması önem kazanmaktadır. Sr-90 nükleer fisyon sonucu ortaya çıkan atığın en büyük bileşenlerinden biridir. (1 MW güçteki bir reaktördeki ^{235}U 'in fisyonundan 30 gün sonra %5.8' i). Yüksek radyotoksikliği ve nispeten uzun yarı ömürlü oluşu gibi karakteristiklerinden dolayı sıvı atıklardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Altaş vd., 2003; Mishra, S, P. and Tiwari, Diwakar., 2002).

Sıvı atıklardan uzaklaştırılacak iyonlar genellikle çok düşük konsantrasyonlarda ve diğer iyonlarla birlikte bulunurlar. Bu nedenle selektif iyon değiştirici/sorbent' lere gereksinim vardır. Yarı ömürleri birbirine yakın olan ve önem arzeden Cs ve Sr' u sıvı nükleer atıklardan veya yer altı sularından uzaklaştırma problemi açısından karşılaştıracak olursak, stronsiyumun uzaklaştırılması sezyuma kıyasla daha karmaşık ve problemlidir. Cs^+ basit iyon şeklinde iken, stronsiyum sıvı nükleer atıklarda sık rastlanılan kompleks yapıcı ajanlar ile (okzalat, okzalik asit v.s) kompleks yapma eğilimindedir. Rekabet eden iyon varlığından, özellikle Ca varlığından oldukça etkilenir.

Nükleer güç tesisleri proses suyu sistemlerinde, sistem kimyasını kontrol ederek, korrozyonu veya sistem bileşenlerinin bozunmasını en aza indirmede ve radyoaktif kontaminantları uzaklaştırmada tipik olarak organik iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Organik reçineler aynı zamanda proses suyunun kimyasal reaktiflerden ve radyonüklitlerden temizlenerek rejenere edilmesiyle ilgili birçok kimyasal dekontaminasyon ve temizleme prosesinde de kullanılmıştır. Organik iyon değiştirici reçinelerin, özellikle nükleer güç reaktörlerinin su soğutma sistemlerinin kimyasal ve radyokimyasal kontrollerinde etkin ve başarılı rol oynadıkları uzun yılların deneyimleri ile ispatlanmıştır ve bu tür reçineler halen yaygın olarak kullanılmaktadır (IAEA, 2002).

Son yıllarda, özellikle sıvı nükleer atıkların işleme tabi tutulmasında ve harcanmış nükleer yakıtın reproses işlemlerinde inorganik iyon değiştiriciler giderek artan oranlarda, organik iyon değiştirici reçinelerin yerini almaktadır. İnorganik iyon değiştiriciler, sezyum ve stronsiyum gibi radyolojik açıdan önem taşıyan elementlere karşı organik iyon değiştirici reçinelerden daha selektif olmaları açısından avantajlıdır. İnorganik iyon değiştiriciler aynı zamanda immobilizasyon ve son depolama açısından da organik iyon değiştirici reçinelere kıyasla daha avantajlı olduklarını ispatlamışlardır (Clearfield., 1991).

İyon değişimi prosesi sıvı radyoaktif atıkların tabi tutulduğu en yaygın ve en etkin işlemlerin başında yer alır. İyon değiştirme prosesi, çok büyük hacimlerdeki sıvının radyoaktif içeriğini çok küçük hacimdeki katıya transfer etmede çok etkindir. Bu gelişmiş teknik, gerek nükleer

endüstride gerekse diğer endüstrilerde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Gelişmiş bir teknik olmasına rağmen birçok ülkede, iyon değişim teknolojisinin etkinliğini arttırmaya, ekonomisini iyileştirmeye ve radyoaktif atık yönetimine uygulanmasına yönelik çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Kullanılmış iyon değiştiriciler, immobilizasyonları sırasında depolanma için kabul koşullarını sağlamada, çoğu kez özel yaklaşımlar ve önlemler gerektiren problemli atıklar olarak nitelendirilirler. Kullanılmış iyon değiştirici materyalin işlenmesi prosesi, materyalin karakteristiklerinin, bunların çeşitli proseslerle uyumunun ve depolanma opsiyonlarının detaylı bilinmesini gerektiren karmaşık bir prosestir. İyon değişim prosesleri ve kullanılmış iyon değiştiricilerin işlem görmesini konu alan UAEA (Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı) 'nın bu konuda çeşitli Teknik Raporları yayınlanmıştır (IAEA Technical Report Series No. 78, Operation and Control of Ion-exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes, 1967; IAEA Technical Report Series No. 254, Treatment of Spent Ion-exchange Resins for Storage and Disposal, 1985; IAEA Technical Report Series No. 408, Application of Ion-exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, 2002).

Nükleer teknolojinin gelişmesiyle organiklerden daha kararlı, yüksek sıcaklık ve radyasyona dayanıklı iyon değiştiricilerin hazırlanması gereksinimi ortaya çıkmıştır. İlk dikkati çeken materyaller hidrate oksitler olmuştur (Clearfield., 1991). Katı halde bulunan, ısı ve radyasyon kararlılığı iyi olan, alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı yüksek selektivite gösteren hidrate metal oksitler, nükleer yakıt çevriminde oluşan radyoaktif nükleitlerin güvenli bir şekilde yönetimi

amacıyla kullanılan en önemli iyon-değiştirici gruplardan biridir (Altaş vd., 2003).

Nükleer atıklardan fisyon ürünlerinin ayrılması ve immobilize edilmesi nükleer teknoloji açısından önemlidir. Gerek adsorpsiyon, gerek immobilizasyon işlemlerinde kullanılacak adsorbanın seçiciliği, kimyasal, mekaniksel ve radyasyona karşı dayanıklılığı büyük önem taşımaktadır (Fujuki et al., 1987). $ZrO_2 \cdot nH_2O$ inorganik bir adsorban olarak büyük ölçüde bu özellikleri taşımaktadır.

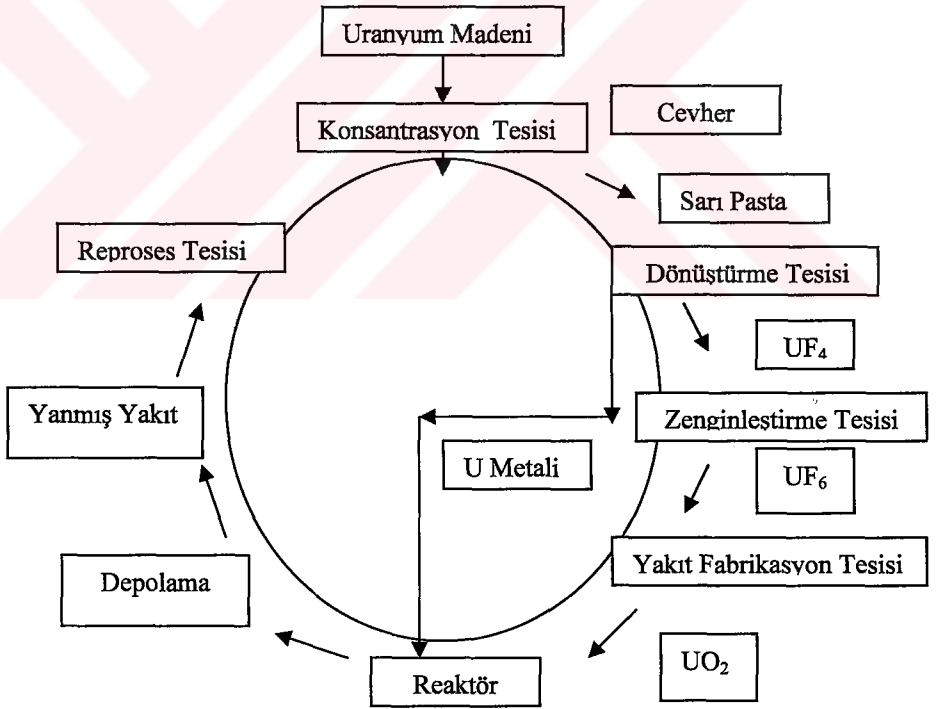
Hidrate zirkonyum dioksit genellikle jel olarak çöktürölür ve amorf yapıdadır, ancak çöktürme ve hazırlanma koşullarına bağlı olarak farklı yapılarda elde edilebilirler. Sorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri protonasyon ve deprotonasyon reaksiyonlarının yanı sıra yüzey karakteristiklerine de bağlıdır.

Bu çalışmada stronsiyuma selektif, yüksek kapasiteli ve homojen hidrate zirkonyum dioksit elde etmek amacıyla $ZrCl_4$, NaOH ve üre kullanılarak hidrate zirkonyum dioksit tozları hazırlanmıştır. Adsorbanların stronsiyuma karşı adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nükleer Yakıt Çevrimi (International Atomic Energy Agency, 1984; Benedict, M. et al., 1981)

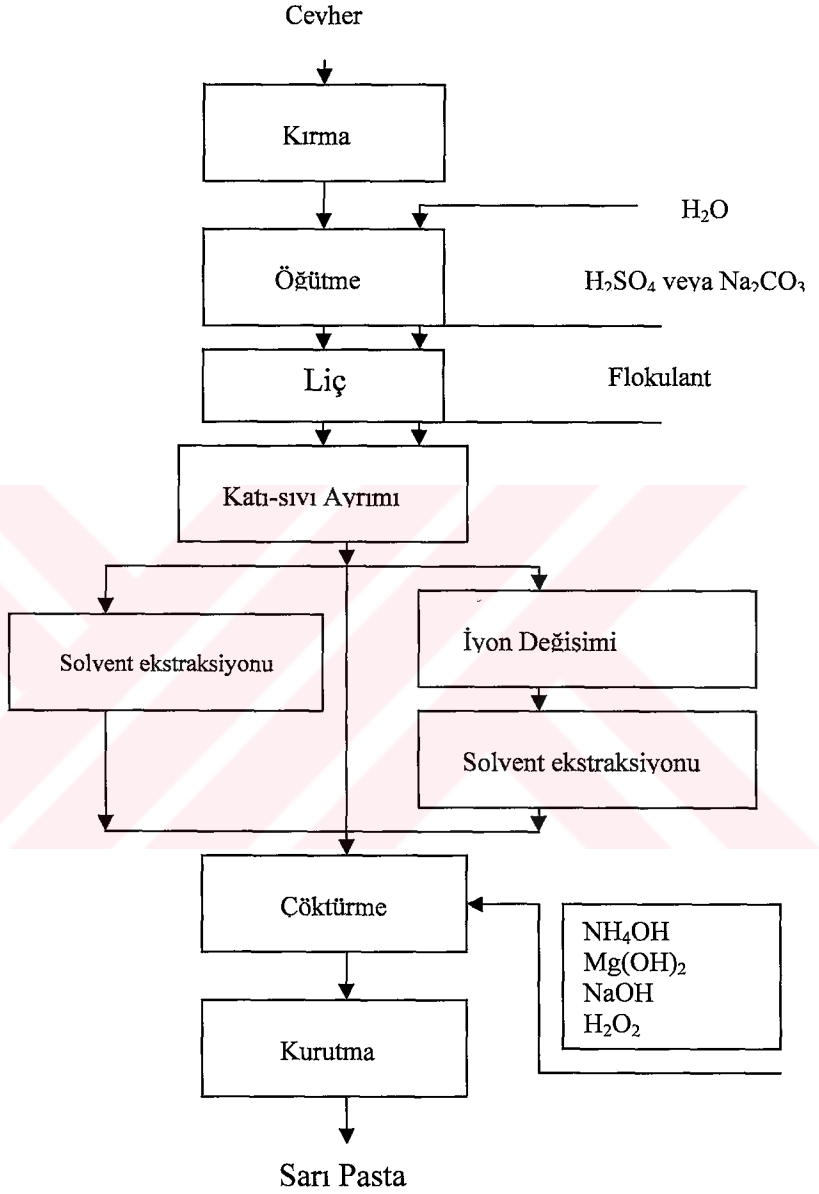
Nükleer Yakıt Çevrimi, Endüstriyel tesis aşamaları ve bu aşamalarda elde edilen uranyum bileşikleri Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Nükleer Yakıt Çevrimi

Uranyum Madeni ve Konsantrasyon İşlemi

Uranyum madenciliği cevherin bulunduğu derinliğe bağlı olarak yüzey veya yer altı madencilik teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir. Uranyum cevheri çıkartıldıktan sonra, madene yakın bir noktada kurulmuş olan konsantrasyon tesisine yollanır. Cevhere genelde uranyum tenörüne göre iki tip çözündürme uygulanır. 500 ppm’ den az uranyum içeren cevherler 10000-12000 tonluk yığınlar haline yığılırlar. Cevher yığılmadan önce beton üzerine geçirgen olmayan plastik bir madde serilir. Her yığın kendi havuzu ile bağlantılıdır. Stoklama, Asitleme, Devridaim ve Boşaltma gibi işlemler sonucunda uranyum çözeltiye alınır. 500 ppm’ in üzerindeki cevherler ise orijinlerine ve tenörlerine göre ayrılır, önce açık havada stoklanır, sonra mekanik hazırlama atölyesine gönderilir. Mekanik hazırlama atölyesinde cevher, çeneli kırıcı, bilyalı değirmen, çubuklu değirmen, elekler gibi aletlerden geçirilerek istenilen tane boyutuna getirilir. Daha sonra cevhere çözündürme işlemi uygulanır. Bu işleme liç işlemi denir. Temelde Asit Liç ve Alkali Liç olarak adlandırılan iki tür liç işlemi vardır. Alkali liç ancak karbonat oranı yüksek olan cevherlere uygulanır. Genellikle asit liç işlemi, özellikle de (ucuz, nitrik asit ve hidroklorik asite kıyasla daha az korrozif olması nedeniyle) sülfirik asit liçi, yaygın olarak kullanılır. Çözme işleminden sonra, solvent ekstraksiyonu, geri ekstraksiyon ve çöktürme işlemleri uygulanarak uranyumun ticari konsantresi olan “Sarı Pasta” elde edilir (IAEA, 1984). Şekil 2.2’ de Sülfirik asit Liçi uygulayan bir tesisin akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.2. Sülfürik Asit Liçi uygulayan bir tesisin akım şeması
(Benedict, M. et al., 1981)

Dönüştürme İşlemi

Konsantrasyon tesisinden çıkan Sarı Pasta henüz tam olarak saf değildir. Nükleer saflığa ulaştırmak ve dönüştürme işlemi için Dönüştürme Tesisinde Şekil 2.3’de görülen işlemlere tabi tutulur. Çıkış maddesi olarak metalik uranyum ve UF_4 elde edilir. Metalik uranyum üretimi gaz-grafit reaktörlerin kullanımının azalması ile iyice düşmüş, buna karşın UF_4 üretimi hafif zenginleştirilmiş UO_2 yakıtı kullanan PWR ve BWR reaktörlerinin artışı ile artmıştır.

Zenginleştirme

UF_4 daha sonra UF_6 ’ya dönüştürülüp izotopik zenginleştirme tesisine gönderilerek U-235’çe yaklaşık % 3.5 zenginleştirilir. Daha sonra Hidrojenle indirgenerek UO_2 ’ ye dönüştürülür. UO_2 tozları Yakıt Elemanları Fabrikasyonu Tesisine gönderilir.

Çalışır halde olan nükleer güç reaktörlerinin çoğu, U – 235 izotopunun içeriğinin % 0,7’ den % 3,5’a yükseltildiği “ zenginleştirilmiş ” uranyum yakıtını kullanmaktadır. Zenginleştirme prosesi gaz halde olan uranyum hekzaflorürü 2 akıma ayırarak, U – 238’ in %85’ ini uzaklaştırır : Akımların biri gerekli seviyeye kadar zenginleştirildikten sonra yakıt çevriminin sonraki aşamasına geçer. Diğer akım U – 235 içeriği bakımından fakirleştirilmiştir ve “artık” olarak adlandırılır. Çoğu U- 238’ dir. Artık olarak kalan az miktardaki U – 235’ in (genellikle % 0,3’ den az) enerji açısından bir değeri yoktur. Buna rağmen “fakirleştirilmiş

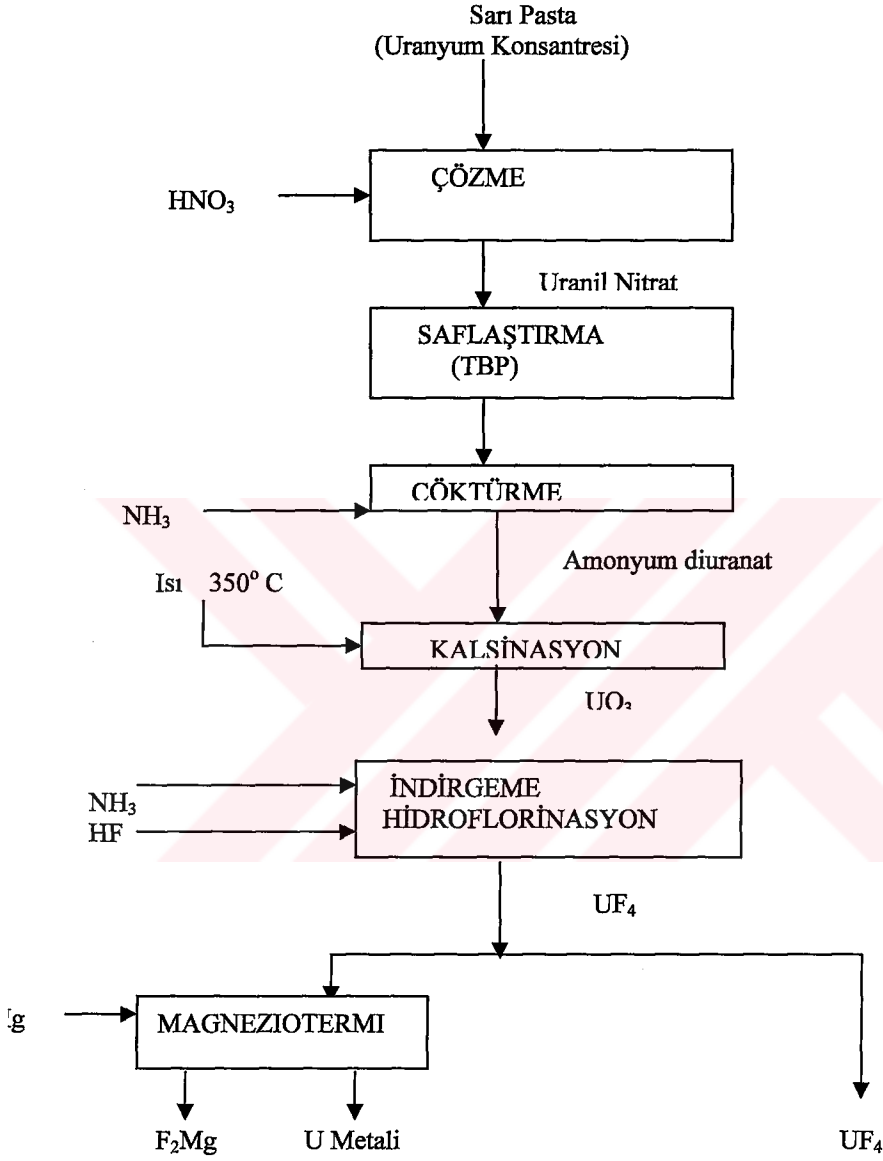
uranyum” metal haliyle denge ağırlığı ve radyasyon zırhlayıcısı olarak kullanılmaktadır.

İlk zenginleştirme tesisleri Amerika’ da yapılmıştır ve bu tesislerde gaz diffüzyon prosesi kullanılmıştır. Daha modern tesisler santrifüj prosesini kullanmaktadır. Bu yöntemin avantajı, enerjiyi daha az kullanmasıdır. Lazer ile yapılan zenginleştirme üzerine yürütülen araştırmalar da yeni bir teknolojiye işaret etmektedir.

CANDU ve gaz-grafit reaktörlerde uranyumun zenginleştirilmesine gerek yoktur. Bu tür reaktörlerde uranyum doğal olarak kullanılır. CANDU reaktörlerinde Hafif su yerine Ağır su kullanılır. Yakıt zenginleştirilmemiş olduğundan, yanmanın verimli olabilmesi için Hidrojen, Döteryum olarak zenginleştirilir.

Yakıt Fabrikasyonu

Zenginleştirilmiş UF_6 , yakıt fabrikasyon tesisinde uranyum dioksit (UO_2) tozuna dönüştürülür. Kalite kontrolü yapılan tozlar, peletlenir ve sinterlenerek yakıt çubuklarına doldurulur. Yakıt çubukları birleştirilerek “Yakıt Demeti” haline getirilir ve reaktör kalbine yerleştirilmek üzere depolanır.



Şekil 2.3. Dönüştürme tesisinde uygulanan prosesler (Benedict, M. et al., 1981).

Nükleer Reaktör

Birçok yakıt demeti birarada reaktörün kalbini oluşturur. 1000 MWe verimle çalışan bir hafif sulu reaktörde, reaktör kalbi 75 ton hafif-zenginleştirilmiş uranyum içerir. Reaktör kalbinde U-235 izotopu fisyonu uğratarak, zincir reaksiyonu adı verilen sürekli bir proses içinde ısı üretir. Proses, su veya grafit gibi bir moderatörün varlığında devamlı olarak kontrol edilir.

Reaktör kalbinde bulunan U-238' in bir kısmı plutonyuma dönüşür ve bunun da yaklaşık yarısı fisyonu uğratarak, oluşan enerjinin üçte birini meydana getirir.

Fosil yakıtla çalışan elektrik üretim tesislerinde olduğu gibi ısı, türbünü ve elektrik jeneratörünü çevirmek için buhar oluşturulur.

Nükleer reaktörün performansını sürdürmek için her sene kullanılmış yakıtın üçte biri uzaklaştırılmalı veya taze yakıtla değiştirilmelidir.

Kullanılmış Yakıtın Depolanması

Uranyumun madenden yakıt elemanları fabrikasyonuna ve reaktör kalbine yerleştirilene kadar geçirdiği işlemlerden çıkan atıklar konvansiyonel yöntemlerle işlem görürler ve radyoaktivite açısından çok özel önlemler gerektirmezler. Ancak reaktörde yanma sonrası yakıt, ya doğrudan atık olarak depolanmak, ya da yeniden işlenmek üzere reporses

edilme durumundadır. Burada yanmış yakıt fisyon ürünlerinden dolayı son derece tehlikeli düzeyde radyoaktiftir ve tamamen özel önlemler alınmasını ve özel prosesler uygulanmasını gerektirir. Hafif sulu reaktörlerin Nükleer Yakıtlarının reprosesini gösteren bir şema Şekil 2.4' de verilmiştir.

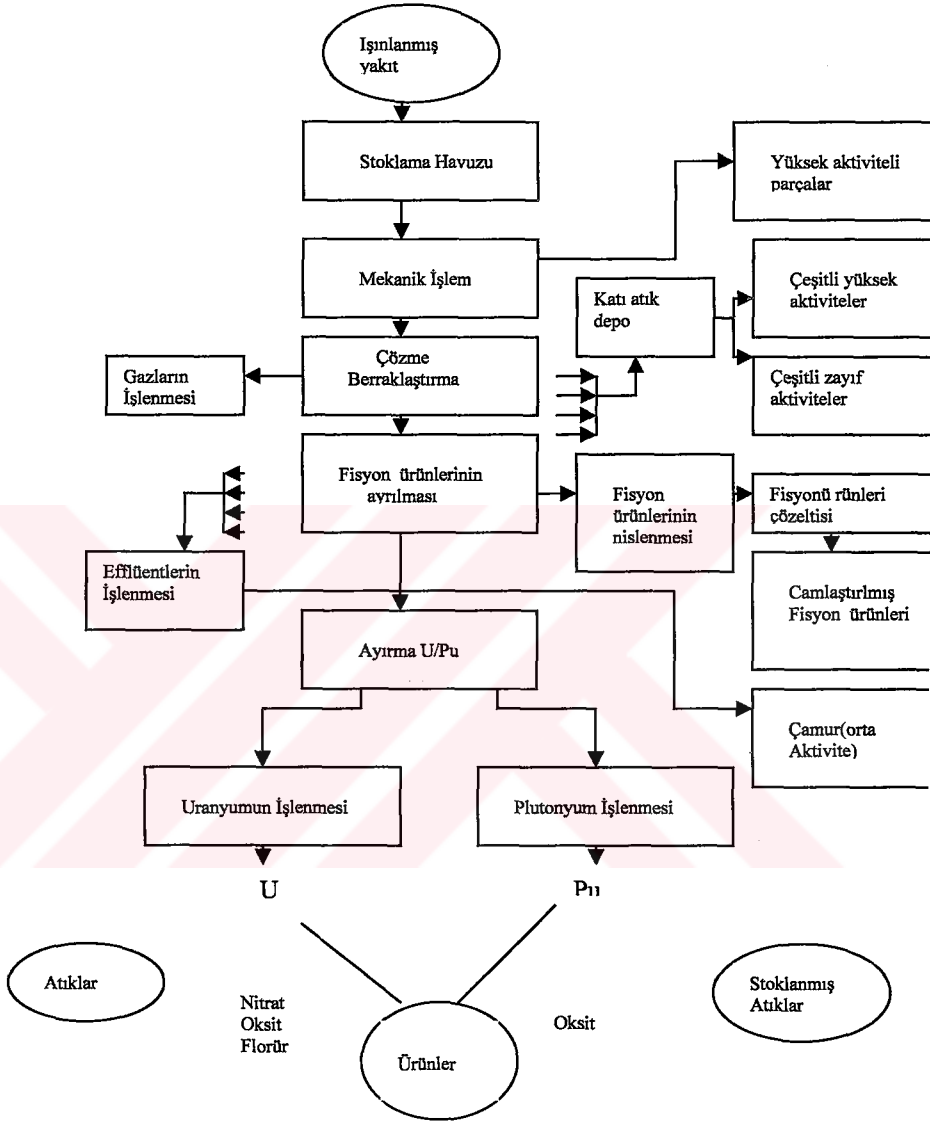
1000 MWe' lik bir PWR (Pressurized Water Reactor) için işlem görmüş atıkların m^3 olarak miktarları Şekil 2.5' de verilmiştir.

Reaktör kalbinden alınan kullanılmış yakıt parçaları yüksek radyoaktiviteye sahiptir ve büyük miktarda ısı verir. Radyoaktivitenin azalması ve ısının düşmesi için genellikle reaktör yakınında oluşturulmuş özel havuzlarda depolanırlar. Havuzlardaki su, hem radyasyon için bir zırh görevi görür hem de ısıyı kullanılmış yakıttan ayırır.

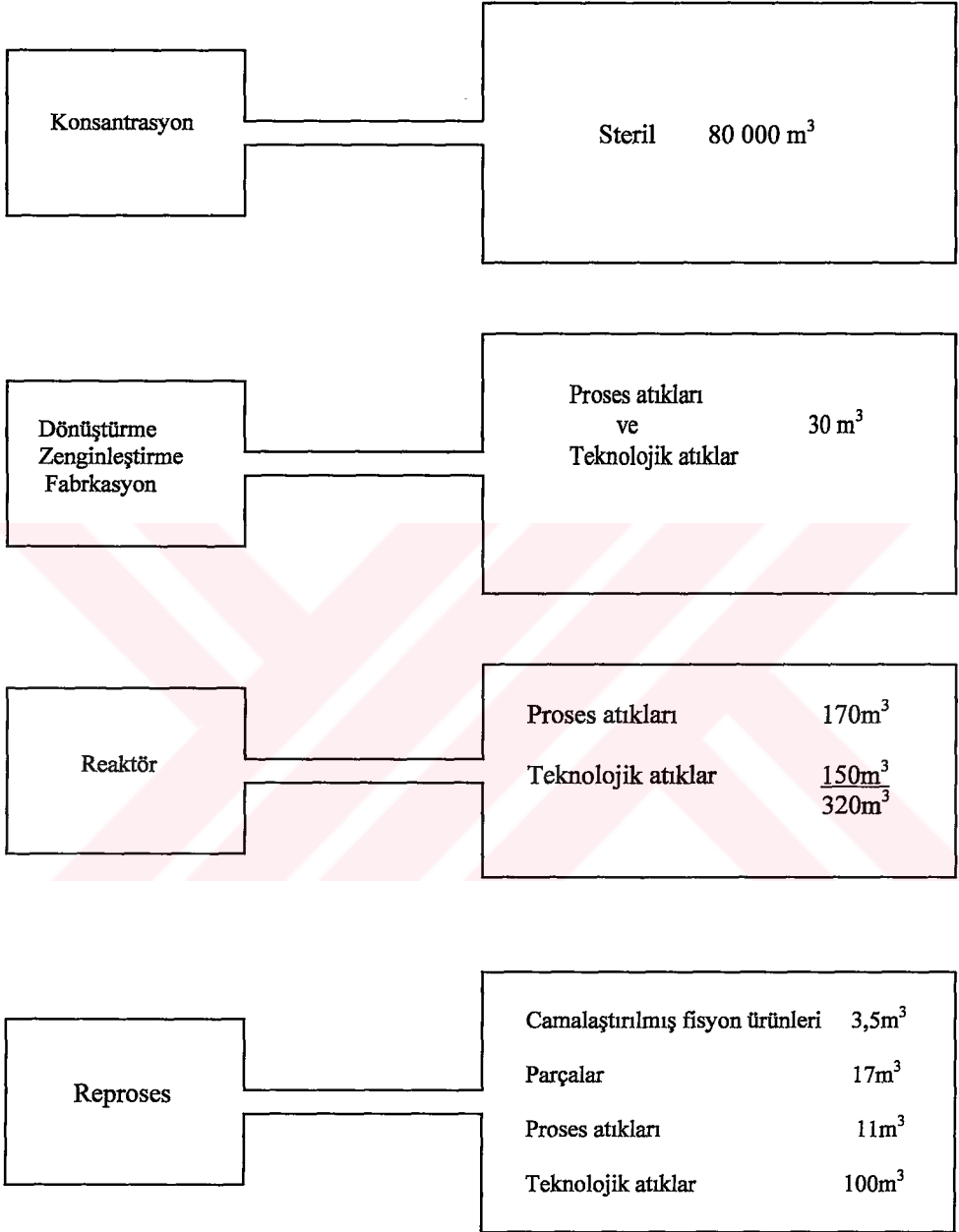
Kullanılmış yakıt, bu havuzlarda güvenli bir biçimde uzun süre depolanabilir. Aynı zamanda kurutularak da saklanabilir. Her iki tip depolama şekli de kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi veya imhasından önceki aşamadır.

Kullanılmış yakıt için iki seçenek vardır :

- i. Kullanılabilir kısmı almak için yeniden işleme
- ii. Uzun – süre depolama ve yeniden işlemeden imha



Şekil 2.4. Hafif sulu reaktör yakıtının reprosesi işlemleri şeması (CEA, 1982).



Şekil 2.5. 1000Mwe gücünde bir PWR için m³ olarak yılda üretilen işlenmiş atık miktarı (CEA, 1982).

2.2 Radyoaktif Atıklar (International Atomic Energy Agency, 2003)

Radyoaktif atıkları temel olarak (HLW= High Level Waste) Yüksek Düzeyde Atıklar ve (LILW= Low and Intermediate Level Waste) Düşük ve Orta Düzeyde Atıklar şeklinde ikiye ayırabiliriz. HLW' nin ana kaynağı nükleer reaktörlerdeki kullanılmış yakıtlardır. HLW' nin içeriğinde kullanılmış yakıt, kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi sonucu, büyük oranda fisyon ürünlerini ve kullanılmış yakıttaki aktinitleri içeren sıvı bulunabilir. Kullanılmış yakıt yönetimi için 2 alternatif mevcuttur:

- a) Değerli fissil materyali kazanmak için ekstrakte ederek işleme ve yeniden işleme sonrası oluşan atığın yönetimi
- b) Kullanılmış yakıtın doğrudan imhası

LILW (Düşük ve orta düzey atıklar) nükleer yakıt çevrimi tesislerinden, araştırma faaliyetlerinden ve radyoizotop üretim tesislerinden kaynaklanır. Düşük ve orta düzey atıklar, yüksek seviyeli atıklardan daha düşük düzeyde radyolojik özellikleri olan radyoaktif atıklar olmaları sebebiyle düzenli kontrol altında tutularak depolanabilirler.

Nükleer tesislerde geniş bir aralığa sahip radyonüklit konsantrasyonlarında, çeşitli fiziksel formlarda ve kimyasal bileşimlerde

çok farklı tiplerde LILW üretilir. LILW kısa ve uzun ömürlü radyonüklitlerle birlikte, kontamine olmuş ve aktif yapıda materyaller içerir. Çok ender olarak meydana gelen Nükleer Kazalar da çeşitli miktarlarda ve bileşimlerde atık üretebilir.

Nükleer tesislerde oluşan LILW' nin kaynakları şunlardır :

- a) Rafinasyon ve uranyum konsantrelerinin dönüşümü (sarı pasta), zenginleştirme ve yakıt fabrikasyonunu içeren nükleer yakıt çevrimi
- b) Nükleer güç reaktörlerinin işletilmeleri
- c) Tekrar işlemeyi içeren, kullanılmış yakıt yönetimi
- d) Yardımcı tesisler, örneğin laboratuvarlar, araştırma ve geliştirme tesisleri, sıcak hücreler ile diğer özel tesisler
- e) Decommissioning aktiviteleri

Nükleer tesislerde sıvı, gaz ve katı formlarda atık oluşabilir. Oluşan sıvı atık ve çamurun kaynaklarını şöyle sıralayabiliriz :

- a) Çamaşırhane, duş v.b sular
- b) Cihazlardan ve katlardan drenaj (atık) suyu
- c) Organik sıvılar

d) Dekontaminasyon sıvısı

e) Kimyasal prosesler sonucu oluşan sıvılar

Uzun ömürlü radyonüklitlerin uzaklaştırılması için farklı özelliklerdeki selektif sorbentler kullanılmaktadır. Son yıllarda ısıtılmış nükleer yakıtın tekrar işlenmesi sırasında inorganik iyon değiştirici sorbentlerin radyoaktif atık likörlerinde kullanımına duyulan ilgi artmaya başlamıştır.

2.3 Adsorpsiyon (Dabrowski, 2001; Kirk-Othmer, 1963; Kirk-Othmer, 1991)

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay iki faz arasındaki sınırdaki arayüzeyde gerçekleşir. Bir maddenin derişimi ara yüzeyde değişiyorsa bu bir adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini belirtir. Adsorpsiyon, moleküllerin ara yüzeyde birikmesidir. Adsorplanan maddeye “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvıya da “adsorban” denir. Birbirleriyle etkileşen fazlara bağlı olarak adsorpsiyon sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerinde görülebilir. Adsorpsiyon ise maddenin katı fazın içine doğru dağılmasıdır. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun beraber oluşması durumunda olay “sorpsiyon” olarak isimlendirilir. Bağlanma tipine göre sınıflandırmada 3 tip sorpsiyon söz konusudur :

(a) Fiziksel Sorpsiyon. Fiziksel sorpsiyonda elektron alışverişi yoktur, moleküller arası çekimler "valence happy" kısımlar arasında olur ve dolayısıyla moleküllerin elektronik özelliklerinden bağımsızdır. Adsorpsiyon ısısı, veya aktivasyon enerjisi düşüktür. Dolayısıyla bu tip adsorpsiyon ancak 150 °C' ın altındaki ısılarda kararlıdır.

(b) Kimyasal Sorpsiyon. Kimyasal sorpsiyon veya kemisorpsiyon, çözelti molekülleri ile yüzey uçları arasında kimyasal bağ oluşmasıyla sonuçlanan bir elektron alışverişine dayanır. Kimyasal sorpsiyon, fiziksel sorpsiyona kıyasla çok daha yüksek bir adsorpsiyon enerjisi ile tanımlanabilir. Dolayısıyla bu bağ daha yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

(c) Elektrostatik Sorpsiyon. İyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekme kuvvetlerine dayanır ve daha genel ifade ile iyon değişimi olarak sınıflandırılabilir.

Adsorpsiyon sistemi, adsorban ile arayüzey arasında bir dengedir. Bir katı-gaz etkileşimini göz önünde tutarsak adsorpsiyon sisteminde, gazın katı yüzeyin kuvvet alanında kalan kısmı ile katının yüzey tabakası arasındaki etkileşimler söz konusudur.

Adsorpsiyon arayüzeyde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıyla ortaya çıkar. Adsorpsiyon özellikleri, adsorbanın ve adsorplananın cinsine ve miktarına veya adsorplananın basıncına, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerine (pH, sıcaklık, kimyasal bileşimi vb), adsorban yüzeyinin özelliklerine

(yüzeyin kimyasal yapısı, yüzey alanı, porozite, por boyutu ve dağılımı vb) bağlıdır.

2.3.1 Adsorban üzerine madde aktarımı

Adsorban üzerine madde aktarılmasındaki olaylar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir :

Serbest Çözgenle Taşıma ; Olayı başlatan adımdır. Maddenin, adsorbanın bir taneciğinden diğer tanecik yüzeyine aktarılması çok hızlı olduğundan önemli değildir.

Gözenek Diffüzyonu ; Çözgenle sarılmış gözenek çeperlerindeki madde miktarıyla katı adsorban yüzeyindeki madde miktarı arasında sürekli bir denge oluşur. Bu durum ise kolayca sarılabilen yada kapatılabilen gözeneklerdeki kütle aktarılmasında hız belirleyici bir etken olarak rol oynar.

Film Diffüzyonu ; Adsorban taneciğini saran çözgen filmindeki konsantrasyon değişimleri sürükleyici güç olup, kütle aktarılmasının başlangıcında hız belirleyici etkenlerden biri olarak görülür.

Yüzey Diffüzyonu ; Gözenek kenarlarındaki konsantrasyon değişimi çözgen girmeyen daha küçük gözenekler dikkate alındığında hız belirleyici olarak rol oynar.

Aktif Merkezler ; Adsorpsiyon diffüzyonla ilgili kütle aktarılmasına oranla çok hızlı olup, burada öncelikle büyük molekülü yada çok polar olan maddenin tutulması söz konusudur. Maddenin taşıdığı fonksiyonel grupların adsorplanmaya olan etkinlik sırası artan bir sırayla şöyledir ;

→

-Cl, -H, -OCH₃, -NO₂, - N(CH₃)₂, -COCH₃, -OCOCH₃, - NH₂, - NHCOCH₃, - OH, - CONH₂, -COOH

Bu etkinliği değiştiren (arttıran veya azaltan) bir diğer olay, molekül içi hidrojen bağı yapabilme özelliğiyle de ilişkilidir. Her ne kadar molekül içi hidrojen bağı böyle bir etki getiriyorsa da, bu özellik şelat yapma olasılığı varsa kaybolabilir. Örneğin, salisilik asit ve 2,6 di hidroksi benzoik asit bileşiklerinin her ikisi de molekül içi -H bağı yapar. Fakat ikinci bileşikte şelat halkası olduğundan adsorpsiyon birinciye nazaran daha zayıftır.

2.3.2 Adsorbanların genel özellikleri

Adsorban olarak kullanılan maddelerin kimyasal özelliklerinin yanı sıra fiziksel özellikleri de büyük önem taşır. Başlıca fiziksel özellikler şöyle sıralanabilir :

Tane boyutu ;

Ayırma söz konusu olduğunda, küçük tanelerden oluşmuş katmanda çözgen hızı yavaş olup, kesinlik iyi olmakla beraber, ayırma yeterli değildir. Taneciklerin iri olması halinde ise, çözgen akış hızı fazla ve tanecikler arasında kalan çözgen tarafından taşınan maddenin yüzeyler ve gözenekler arası aktarılma süresinin kısa oluşu, ya da taşınan maddenin gözenek içi diffüzyonu uzun zaman aldığından ayırma tam ve belirgin olmayıp yaygın bölgeler oluşur. Çok küçük taneli bir adsorbanla çalışmanın zorunlu olduğu hallerde çözgen akış hızını düzenleyici olarak (Kiselguhr) diatome toprak veya Celid-545 kullanılır. En uygun tane boyutu için genel bir kural vermek güçtür. Ortalama olarak 1.5-10.5 μm boyutunda olanların uygun olduğunun söylenmesine karşın, çok tanınmış Merck silicagel' inde tane büyüklüğü 10-40 μm arasındadır. Kimyasal yapıları farklı olan adsorbanların ayırmada kullanılan tane boyutları da farklıdır.

Özgül Yüzey Alanı ; Özgül yüzey, gözenekli bir katının dış yüzeyi ile gözenek kenarlarının toplamı olarak tanımlanır ve m^2/g olarak ifade edilir. Örneğin ; yoğunluğu 2 g/ml, çapı 10 μm , $S=300 \text{ m}^2/\text{g}$ olan bir katı için hesaplanan geometrik yüzey 0.3 m^2/g 'dir. Bu durumda S'in büyüklüğü gözenek kenarlarının toplamına bağlı olmaktadır. S'in boyutu çözgen akış hızına ve ayırma özelliğine etki eder. Örneğin, silicagel'de $S=500-600 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olup bu değer altında ayırma iyi olmamakta, üstünde ise yüzey reaksiyonlarıyla madde değişime uğramaktadır. Buna karşın Al_2O_3 için $S=200-300 \text{ m}^2/\text{g}$, kiselguhr için 1-40 m^2/g ' lık yüzey alanları en uygun yüzey alanları olarak gösterilir.

Adsorban kapasitesinin yüzey alanı ile çok yakından ilgili olduğu unutulmamalıdır.

Gözenek Hacmi (V_p) ; Bir adsorbanın 1 g'ında bulunan boşlukların çözügen tarafından doldurulan hacmi olarak tanımlanır ve cm^3/g olarak verilir. Gözenek hacmi ayrılma olayında adsorpsiyon ya da dağılma olaylarından hangisinin etkin olacağı konusunda bilgi veren bir faktördür. Örneğin 1 cm^3/g ' dan daha büyük gözenek hacimli kiselguhr' la, ayırmada etkin olan olay daha çok dağılma, 0.75 cm^3/g gözenek hacimli silicagel' de ise adsorpsiyondur. Yine silicagel' de 0.75 cm^3/g ' den küçük hacimlerde iyi bir ayrılma gözlenemektedir. Çünkü gözenek hacminin azalması, gözenek çapındaki küçülme ile ilgilidir.

Gözenek Çapı (d_p) ; Adsorban olarak kullanılacak bir maddenin iyi bir ayırma yapabilmesi için ortalama gözenek çapının ayrılacak maddenin moleküler boyutları mertebesinde olması gereklidir. Örneğin çok geniş uygulama alanı bulan silicagel' de bu değer $\cong 60\text{\AA}$ olmaktadır. Ancak ayırmada dağılma olayı daha etkin ise (kiselguhr ve silicagel' de) bu tür özellik aranmaz. Gözenekler silindirik olarak düşünülürse d_p , S ve V_p arasında,

$$d_p = 4 V_p / S \text{ bağıntısı vardır.}$$

Buna göre ortalama gözenek çapı S ile ters, V_p ile doğru orantılıdır.

Hidrojen Bağı Yapabilirlik ; Kromatografik amaçlı adsorbanların önemli bir kısmı madde veya çözügen ile - H – bağı yapabilme özelliğine

sahiptirler. Bu özellik Al ve Mg Oksitler' de oksijenler ve bunlara bağlanan suyun yardımıyla kazanılır. Polyamid'de ise, polimerdeki =CO gruplarının madde veya çözügen - H - 'leri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkar. Sellüloz, silicagel ve diğer silikatlar yapılarında bulunan - OH - 'lar nedeniyle bu niteliği doğal olarak taşırlar.

2.3.3 Adsorbanların aktivitesi

Adsorpsiyon kromatografisinde kullanılan adsorbanlar genelde oksitler, hidrate oksitler ve tuzlar şeklinde gruplandırılabilir. Ayrılacak maddeler polar veya polarize olabilenler şeklinde düşünülecek olursa, bunlar adsorban yüzeyine elektrostatik olarak tutulurlar. Bu durumda aktif merkezlerden söz edilebilir. Bunlar ise kenar, köşe ya da yüzey kusuru olarak yer almış iyonlar şeklinde söylenebilir. Yüzeydeki elektriksel kuvvetlerin etkisiyle apolar bileşiklerde dipoller oluşabileceği gibi, polar bileşiklerde var olan dipol momentler de büyür. Böylece maddenin adsorban üzerinde tutulması, iyon dipol veya dipol-dipol kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşir. Nadiren de olsa polarizasyon, tutulan maddede iyonizasyona neden olabilir. Adsorban yüzeyindeki özellikler nedeniyle katalitik aktivite gösterebildiği gibi bazen de Al_2O_3 ' de olduğu gibi bu aktivite nedeniyle madde polarlanabilir.

Adsorbanları artan tutma gücüne göre şöyle sıralayabiliriz :

Sakkaroz, nişasta, magnezyum sitrat, talk, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgCO_3$, MgO , Aktif silicagel, Aktif Mg-silikat, Aktif Al_2O_3 , Aktif MgO ,

CaO, Nötral Al_2O_3 , Bazik Al_2O_3 , Asidik Al_2O_3 , Fluoridine (Fuller toprağı), Aktif kömür.

2.3.4 Adsorpsiyon izotermi (Atun ve Bodur, 2002; Hasany et al., 1997; Kilisoğlu ve Bilgin, 2003; Kirk-Othmer, 1963; Mishra and Tiwary, 1999; ww2.mcgill.ca)

Bilindiğı gibi adsorpsiyon ölçümlerinin sabit sıcaklıkta alınan deneysel sonuçları adsorpsiyon izotermi kullanılarak yorumlanır. Adsorplanan madde miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya adsorplanmadan çözeltide kalan maddenin denge derişimine bağlayan denkleme veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermi sorpsiyon mekanizması ile ilgili önemli bir veri sağlamaz. Sadece adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan maddenin denge derişimi arasında deneysel olarak gözlenebilen ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir.

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmaları yapan Langmiur ve Freundlich, 1900' lü yılların başlarında bu gibi matematiksel modeller kullanmışlardır.

Langmiur, yüzey üzerine adsorplanan gaz ile bu gazın basıncı arasında bir bağıntı geliştirmiştir. Kimyasal adsorpsiyon için daha doğru olan bu bağıntıya göre katı yüzeyinde adsorplanan gaz molekülleri yüzeyde tek molekül kalınlığında bir tabaka oluştururlar. Yüzey atomlarının uyguladığı kuvvet, adsorplanan her bir molekülün çapından

daha uzak mesafelerde etkili olmadığı için adsorpsiyon tek tabakanın oluşumu ile sınırlıdır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği her bir bölgeye (aktif bölge) birer tane molekül adsorplanır ve adsorplanan moleküllerin kendi aralarında bir etkileşim yoktur. Adsorpsiyon ısısı yüzey derişimi ile değişmez.

Bu bağıntıya dayanarak geliştirilen eşitlikler Langmiur adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Gazların adsorpsiyonu daha çok Langmiur Adsorpsiyon izotermine uyar. Sıvı moleküllerin katı üzerine adsorpsiyonu için de kullanılır. Langmiur izoterm eşitliği,

$$C / q = 1 / K.b + C / b$$

şeklinde verilebilir. Burada,

C : Maddenin çözeltideki denge derişimini (mg cm^{-3}),

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

b : Doygunluk kapasitesini (mg g^{-1}),

K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmiur sabitini ($\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$)

ifade eder.

C değerlerine karşı C / q değerleri göz önuünde tutularak bir grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası $1/b$ ve $1/K.b$

değerlerini verir. Langmiur sabitinin (K) düşük bir değere sahip olması adsorbanın adsorplanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Doygunluk kapasitesi (b), adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleşebileceği bağlanma bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (q) ise katı yüzeyinde bulunan ve adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir.

Freundlich izoterm eşitliği,

$$q = kC^{1/n}$$

şeklinde verilir. Burada,

q : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg g⁻¹),

C : Maddenin çözeltideki denge derişimini (mg cm⁻³),

n, k : Freundlich sabitlerini ifade eder.

Bu eşitlik bir doğru denklemine dönüştürüldüğünde,

$$\text{Log } q = \text{Log } k + 1/n \text{ Log } C \text{ elde edilir.}$$

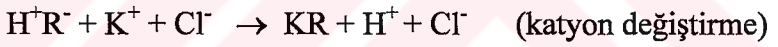
Çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından gidilerek k ve 1/n değerleri hesaplanır. Burada k değeri adsorbanın adsorplanan türlere olan ilgisi hakkında genel bir fikir verirken 1/n değeri

ise adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin dağılımı ile ilgilidir. $1/n$ değerinin ($0 < 1/n < 1$) yüksek olması adsorban yüzeyinde güçlü sorpsiyon kuvvetlerinin etkin olduğu anlamına gelir.

Langmiur ve Freundlich izoterm eşitlikleri seyreltik çözeltilerde uygulanır.

2.4 İyon Değiştiriciler

İyon değiştiriciler artı yada eksi yüklü iyon uçları içeren ve seçilen çözgüde çözünmeyen katı maddelerdir. Bu artı yada eksi yüklü uçların hemen bitişiğinde, sıvı fazda zıt yüklü iyonlar bulunur.



Değiştirilen iyonların toplam yükleri eşittir. Elektronötralite geçerlidir. Bağlanma olayında adsorpsiyon ve absorpsiyon geçerli olduğundan, bir arada sorpsiyon denir.

Doğal iyon değiştiricilerin (zeolitler vbg) bulunmasına karşın en çok sentetik olanlar kullanılır. Çünkü sentetiklerin özellikleri kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir olarak elde edilebilir.

İki tür iyon değiştirici vardır.

1. Anorganik iyon değiştiriciler (zeolitler, silikatlar vbg)
2. Organik iyon değiştiriciler (reçineler)

2.4.1 Anorganik iyon değiştiriciler

İyon değiştirici çok sayıda mineral vardır (zeolitler ve diğer alüminosilikatlar). *Zeolitler*, doğal sodyum alüminyum silikatlardır. Katyon değiştiricidirler. Kimyasal ve mekanik dayanıklılık olarak zayıftırlar ve kapasiteleri düşüktür. Daha çok suların yumuşatılmasında kullanılırlar. Zeolitler gözenekli ve çapraz bağlı yapılara sahiptirler.

Hidratize Zirkonyum Oksitler, zirkonyum oksidin izoelektrik pH'nın altında (+) yüklü olan polimer, anyon değiştiricidir. Çok yüklü anyonları öncelikle tutar. F^- ile Zr^{4+} ün kompleksi olduğu için F^- 'a karşı kapasitesi çok yüksektir. Bazik çözeltelerde (-) yüklü olan polimer, katyon değiştirici olur ($ZrO_2 \cdot n H_2O$).

12-Heteropoliasitler, Önemli anorganik iyon değiştiricilerdendir. Genel formülleri ;

$H_3XY_{12}O_{40} \cdot n H_2O$ 'dur. Burada,

X= P, As yada Si

Y= Mo, W yada V' dur.

Bu gruptan en çok incelenmiş olanı amonyum molibdofosfat'tır $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Bu madde büyük alkali iyonları küçükler arasından seçimli olarak adsorplar. Mekanizma tam bilinmemektedir. Ancak asidik ortamda K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ ve Hg^+ 'nın NH_4^+ 'larla yer değiştirdikleri sanılmaktadır. En büyük dezavantajı, kristalleri çok küçük olduğu için akış (elüsyon) hızı yavaştır. Tutulan iyonlar ya elüsyonla yada iyon değiştiriciyi seyraltik alkalilerde çözerek geri kazanılır.

Zirkonyum Fosfatlar ; Yapı tam bilinmemektedir. Ancak yaklaşık olarak $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}$ olduğu düşünülmektedir. Molekül ağırlığı 878' dir. Asidik çözeltilerde toprak alkali iyonlarını bırakarak, alkali iyonlarını tutar. Zirkonyum fosfatın yapısı hazırlanışına göre de değişebilir. Bu madde de kation değiştirici olup, kapasitesi 5 meq/g 'dır. Fosfat kation değiştirici gruptur. Bu gruba giren diğer maddeler ise ;

Sn(IV) , Zr(IV) , Ti(III) , Th(IV) , Ce(IV) , Cr(III) 'ün fosfatları, arsenatları, tungstatlarıdır.

2.4.2 Anorganik iyon değiştiricilerin kullanıldığı yerler

1) İyon değiştirici reçinelerin kullanılmadığı koşullarda, örneğin 300 °C' deki ayırmalarda,

2) Radyasyondan etkilenmedikleri için radyonüklid içeren iyonların ayrılmasında,

1. Sudan başka çözügenlerle çalışılırken,
2. Selektif ayırmalarda,
3. Kuvvetli yükseltgen ortamda.

Genellikle anorganik iyon değiştiricilerin belirli bir yapıları vardır ve bu yapıda iyon değiştirici gruplar aynı aralarla tekrar edilir. Bu nedenle seçimliliği organik reçinelere göre daha fazladır. Çünkü organik reçineler esnek bir yapıya sahip olup, gruplar gelişigüzel dağılmışlardır.

2.4.3 Sentetik anorganik iyon Değiştiricilerin çevresel analizlerdeki uygulamaları

Bu iyon değiştiricilerin temel önemi, sulu çözeltilerde hem eser hem de bol miktarda bulunan metal iyonları ile ilgili uygulamalarıdır. Bu tür iyon değiştiriciler bazı katyon ve anyonların ölçümünde iyon selektif elektrod olarak kullanılabilirler. Ayrıca HPLC kolonu olarak ve iyon kromatografisi tekniklerinde iyonik köklerin ayrılmasında da kullanılabilirler.

Anorganik iyon değiştiriciler ısıya ve radyasyona karşı dayanımları nedeniyle giderek artan bir önem kazanmaktadırlar. Bu iyon değiştiriciler, iyonik komponentlerin radyoaktif atıklardan yüksek sıcaklıklarda ayrılmasında, katı elektrolit ve katalizör olarak kullanım alanı bulmaktadır. Hazırlanmış anorganik iyon değiştiricilerin çoğu

amorf yapıdadır. Bunların çoğu kolon operasyonlarına uygun granüler yapıdadır.

2.5 Stronsiyum ve Özellikleri

(www.epa.gov/radiation/radionuclides/strontium/htm web sayfası; Kirk-Othmer, 1991)

Stronsiyum periyodik cetvelin IIA grubunda kalsiyum ve baryumun arasında yer alır. Stronsiyum havada hızlıca yeşile dönen gümüşü bir metaldir.

1970 yılında Aldair Crawford ve William Cruikshank stronsiyumu strontianite mineralinin içinde İskoçya’ da saptamışlardır. 1808 yılında Sir Humphrey Davy metalik stronsiyumu elde etmiştir.

2.5.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu

Stronsiyum yer kabuğunun 0,02 – 0,03 %’ ünü oluşturur ve volkanik kayalarda ortalama olarak 375 ppm’ lik değerlerde bulunur. Deniz suyunda bulunan, en bol beşinci metalik iyondur.

Stronsiyumun ana minerali olan *celestite*, doğal olarak stronsiyum sülfat şeklinde bulunur. Hem *celestite* hem de *celestin* bu minerali tanımlamak için kullanılır. *Celestite*, teorik olarak ağırlıkça 56,4 % stronsiyum oksit içerir. Stronsiyum oksitin spesifik gravitesi 3,96’ dır. Genellikle beyazdır ve ortorombik bir kristal yapıya sahiptir.

Strontianite stronsiyum karbonatın doğal olarak bulunan şeklidir. Teorik olarak 70,2 %' lik stronsiyum oksit içeriğine sahiptir, fakat ekonomik olarak çalışabilecek tortular bilinmemektedir. Doğal olarak oluşan stronsiyum–baryum ve stronsiyum– kalsiyum izomorfı bulumaktadır. Fakat hiçbirinin ekonomik açıdan önemi yoktur.

2.5.2 İzotopları

Stronsiyumun 16 tane izotopu vardır. Doğal haldeki stronsiyum, Sr-84, Sr-86, Sr-87 ve Sr-88 olmak üzere 4 tane kararlı izotop şeklinde bulunur. Diğer on iki izotopu radyoaktiftir. En bol bulunan izotopu Sr-88' dir.

Stronsiyum-90 çevre için en önemli radyoaktif izotoptur. Diğer birçok radyonüklit gibi, 1940' lı yıllarda nükleer deneyler sırasında keşfedilmiştir.

Stronsiyum-90 uranyum ve plutonyumun nükleer reaktörlerde ve silahlardaki fisyonu sonucu oluşan bir üründür. Nükleer reaktör atıklarında bulunur. Aynı zamanda reaktörü ve reaktör sıvısını kontamine edebilir.

Stronsiyum-90 beta parçacıkları yayımlar ve Yttrium-90' a bozunur (Radyoaktif). Yarı ömrü 29,1 yıldır. Kimyasal olarak kalsiyum gibi davrandığı için kemiklerde ve dişlerde birikme eğilimi vardır.

2.5.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Stronsiyum sert, beyaz bir metaldir. Bazı özellikleri çizelge 2.1' de gösterilmiştir. Stronsiyum kalsiyumdan daha reaktif, baryumdan ise daha az reaktiftir.

Stronsiyum iki değerliklidir ve H_2 ile tepkimeye girerek, 300–400 $^{\circ}C$ ' de SrH_2 ' yi oluşturur. +2 değerlikli olduğu için H_2O , O_2 , N_2 , F, S ve halojenlerle tepkime verir. Stronsiyum ve toprak alkali metaller, alkali metallerden daha az reaktiftir, fakat hepsi kuvvetli indirgeyici maddelerdir.

Çizelge 2.1 Stronsiyumun Fiziksel Özellikleri

Özellikler	Değerleri
Atomik ağırlığı	87,62
Erime Aralığı, $^{\circ}C$	768 - 791
Kaynama Aralığı, $^{\circ}C$	1350 - 1387
Yoğunluk, g/cm^3	2,6
Kristal örgüsü	kübik
Örgü sabiti, pm	605
Erime gizli ısısı, kJ/kg	104,7

Özellikler	Değerleri
Elektriksel direnç, $\mu\Omega/\text{cm}$	22,76
Kararlı izotoplar, % verimler	
^{84}Sr	0,56
^{86}Sr	9,86
^{87}Sr	7,02
^{88}Sr	82,56

Stronsiyum nitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, susuz halde renksiz, kristal yapıda bir tozudur. Erime noktası aralığı, 570–645 °C ve spesifik ağırlığı 2,986' dır. 100 °C' de eriyen ve 2,2 gr/cm^3 ' lük bir yoğunluğa sahip olan tetrahidrat olarak da bulunur. Ticari olarak üretilen ürünü, susuz tuzdur. Stronsiyum nitrat, öğütülmüş stronsiyum karbonatın nitrik asit ile tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Nitrat çamuru döner kurutucuya girmeden önce filtre edilir, kristallendirilir ve santrifüjlenir. Son ürün elekten geçirildikten sonra torbalanır.

Susuz stronsiyum nitrat kararlıdır, fakat 500 °C' de azot oksitlerin varlığında dekompoze olmaya başlar.

2.6 Zirkonyum ve Özellikleri (Kirk-Othmer, 1991; Paul Pascal, 1963)

Zirkonyum periyodik cetvelin IV B grubunda Titanyum ve Hafniyum ile birlikte yer alır. Zirkonyumun temel valens_hali +4' dür.

Zirkonyum sadece sulu çözeltilerde karardır ve karardlı oksitler oluşturur. Zirkonyum sulu çözeltilerde yüksek oranda hidroliz olur, polimerik türler ve kompleks iyonlar oluşturur. Çizelge 2.2' de doğal olarak bulunan izotopları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Zirkonyumun Doğal Olarak Bulunan İzotopları

İzotop	Bulunma Yüzdesi, %
⁹⁰ Zr	51,45
⁹¹ Zr	11,32
⁹² Zr	17,19
⁹⁴ Zr	17,28
⁹⁶ Zr	2,76

1797' de Vauquelin, zirconia adı verilen bu yeni elementi inceledi ve bileşikleri ile ilgili bazı özelliklerini yayımladı. 1824' de Berzelius, ilk ham zirkonyum metalini (siyah toz) kapalı bir kap içinde potasyum ve potasyum hekzafloro zirkonatı ısıtarak hazırladı. 1914 yılında, ilk saf zirkonyum, zirkonyum tetraklorürün sodyum ile indirgenmesi sonucu hazırlandı. Yüksek saflıkta zirkonyum ise, ilk kez Van Arkel ve de Boer tarafından 1925 yılında üretildi.

Zirkonyum nükleer güç reaktörlerinde uranyum oksit (U₃O₈) yakıt peletlerinde kaplama materyali olarak kullanıldı. Zirkonyum bu

uygulamada hemen mevcudiyeti, iyi çekilebilirliği, radyasyona karşı direnci, düşük termal nötron absorplama tesir kesiti $18 \times 10^{-30} \text{ m}^2$ (0,18 barns) ve 350 °C' ye kadar basınçlı sıcak sudaki mükemmel korozyon direnci sayesinde yararlı olmuştur. Zirkonyum alüminyum ve magnezyumda alaşım kuvvetlendirici madde ve ışık ampüllerinde yanıcı bileşen olarak kullanılmaktadır.

2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu

Zirkonyum doğal olarak silikat halinde zirkonda, baddeleyite' de ve diğer oksit bileşiklerinde bulunur. Zirkonyum yer kabuğunda da ortalama olarak 200 ppm' lik bir konsantrasyona sahiptir.

2.6.2 Fiziksel ve kimyasal özellikler

Zirkonyum görünüşte paslanmaz çeliğe benzeyen sert, parlak ve çekilebilir bir metaldir. Kalın parçalar, çubuk ve halka oluşturmak için sıcak çalışılabilmektedir. Bundan başka zirkonyumla soğuk çalışılarak folyo, çubuk-tel ve tüp oluşturulur.

Zirkonyum susuz bileşiklerinde 1, 2, 3 veya 4 değerliğe sahiptir. Sulu çözeltilerde zirkonyum daima 2 değerliklidir. Yüksek koordinasyon sayısına sahiptir ve dengeye yavaş ulaşan hidroliz tepkimesi verir. Zirkonyum bileşikleri sulu sistemlerde polimerleşmiştir.

Zirkonyum aktif bir metaldir. Havada ve suda bulunan, kararlı, moleküller arasında birbirini çeken, koruyucu oksit film tabakasından dolayı pasif görünmektedir. Masif zirkonyum havada yanmaz, fakat 600 °C' nin üzerinde hızlıca okside olur.

Zirkonyum azotla, oksijene oranla daha yavaş tepkimeye girer. Azot içinde 3 dakika ısıtma ile, 700 °C' de 0,3 µm' lik veya 900 °C' de 1,2 µm' lik zirkonyum nitrür tabakası oluşturulur. Nitrürleme oranı metal yüzeyindeki veya azot içindeki oksijen varlığı ile arttırılır.

Zirkonyum tetraklorür, $ZrCl_4$, çok değişik klorlama yöntemleri ile hazırlanır. Klor veya hidrojen klorürün zirkonyum metali ile 300 °C' nin üzerindeki veya zirkonyum oksit üzerindeki karbon tetraklorürün 450 °C' nin üzerindeki veya zirkonyum oksit karışımının üzerindeki klorün ve karbonun 700 °C' nin üzerindeki reaksiyonları kullanılır.

Zirkonyum tetraklorür gaz fazda tetrahedral bir monomerdür. Katı fazda düzgün sekizyüzlü $ZrCl_4$ polimeri zincir biçiminde düzenlenmiştir ve her zirkonyum iki çift köprü klor anyonu ve iki terminal klor anyonuna sahiptir. Düzgün sekizyüzlü yapı eşit olmayan 0,2498 ve 0,2655 nm' lik bağlar yüzünden bükülmüştür.

Zirkonyum tetraklorür, suda hidroliz olur ve zirkonyum oksit diklorit oktahidrat oluşturur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Materyaller

Zirkonyum tetraklorür (Riedel De Haen)

1 M Sodyum Hidroksit : 40 g NaOH (Merck) tartılarak saf su ile çözülmüş ve 1L' ye tamamlanmıştır.

Nitrik asit (Merck) : HNO_3 , $d = 1.40 \text{ g/mL}$, %65

1 M HNO_3 : 6.92 mL HNO_3 çözeltisi saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Stronsiyum stok çözeltisi (1000mg/L) : 0.607 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) tartılarak, saf su ile çözülmüş ve 250 mL' ye tamamlanmıştır.

Hidroklorik asit (Merck) : HCl , $d = 1.19 \text{ g/mL}$, %37

0,1 M HCl : 4.2 mL HCl çözeltisi saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

1.5×10^{-2} M Kalsiyum Stok Çözeltisi : 0.6 g CaCl_2 (Merck) tartılarak saf suda çözülmüş ve 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

0.01 M Stronsiyum Nitrat Çözeltisi : 2.116 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) tartılarak saf su ile çözülmüş ve 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

1.5×10^{-2} M Baryum Stok Çözeltisi : 3.66 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılarak saf su ile çözülmüş ve 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

3.2 $ZrO_2.nH_2O$ Tozlarının Hazırlanması

1. Yöntem: 0.5 M $ZrOCl_2$ çözeltisine, pH=4 olana kadar 1 M NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Çöktürme oda sıcaklığında yapılmıştır. Çökelek 2 saat süresince karıştırılarak olgunlaştırılmıştır. Vakum filtrasyonu uygulandıktan sonra çökelek saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen hidrate oksit jeli oda sıcaklığında kurutulmuş ve jel farklı tane boyutlarına (-750+500 μ m, -500+250 μ m, -250+125 μ m, < 125 μ m) elenmiştir. Hazırlanan sorbentler seyreltik HCl ile hidrojen formuna çevrilmiştir.

2. Yöntem: 1. yöntemin tersine, bu kez 1 M NaOH çözeltisine 0.5 M $ZrOCl_2$ çözeltisi ilave edilerek pH=12' ye getirilmiştir. Olgunlaştırma, süzme, yıkama, farklı tane boyutlarına eleme ve hidrojen formuna getirme işlemleri 1. yöntemde olduğu gibi gerçekleştirilmiştir.

3.3 Uygun Adsorbanın Seçimi

$ZrO_2.nH_2O$ tozları pH=4 ve pH=12 olmak üzere 2 farklı pH' da çöktürülerek hazırlanmıştır. Farklı yapıdaki bu tozların stronsiyum alımları incelenmiş, % adsorpsiyon verimleri hesaplanarak uygun olan adsorban seçilmiştir.

$ZrO_2.nH_2O$ tozları ile stronsiyum alım denemelerinde “batch” tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde termostatlı su banyolu çalkalayıcı (GFL-1083 Model) kullanılmıştır. $Sr(NO_3)_2$ çözeltileri pH= 2.1-11.7

aralığında olmak üzere 1 M HNO_3 ve 1 M NaOH ile ayarlanmıştır. $\text{pH}=4$ ve $\text{pH}=12$ ' de çöktürülmüş her bir tozdan 0.2' şer g tartılarak, 100 mg.L^{-1} stronsiyum içeren 50 mL' lik çözeltilere konulmuştur. Çözeltiler termostatlı su banyolu çalkalayıcıda 30°C ' de 3 saat çalkalanmıştır. Çalkalamadan sonra süzme işlemi uygulanarak katı adsorban çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. $\text{ZrO}_2.\text{nH}_2\text{O}$ tozları tarafından tutulmadan çözeltide kalan stronsiyum iyonu derişimleri ICP-OES (Optima 2000 DV model) ile ölçülmüştür. Bunun için $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ standart çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Stronsiyuma ait kalibrasyon grafikleri elde edildikten sonra örneklerin konsantrasyonları ölçülmüştür. Stronsiyumun başlangıç ve denge konsantrasyonları göz önünde tutularak tozların % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. $\text{pH}=4$ ve $\text{pH}=12$ ' de çöktürülen tozların stronsiyum adsorpsiyon verimleri karşılaştırılmış ve deneylerde $\text{pH}=12$ ' de çöktürülerek hazırlanan tozların kullanılması uygun görülmüştür.

3.4 Stronsiyum Alım Denemeleri

$\text{pH}=12$ ' de çöktürülen $\text{ZrO}_2.\text{nH}_2\text{O}$ tozları ile stronsiyum alım denemeleri yapılmıştır. Ortam pH ' ının, Sr konsantrasyonunun, sıcaklığın, çalkalama süresinin, tanecik boyutunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Stronsiyum adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.

3.4.1 pH etkisi

Metal katyonlarının sorpsiyonunda pH etkili bir faktördür ve pH etkisinin incelendiği çalışmalar katı sorbent ile çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar hakkında bilgi verir (Mishra and Tiwari, 2002).

Stronsiyumun pH=12' de çöktürülen $ZrO_2 \cdot nH_2O$ tozlarının üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi 2.1–11.7 aralığında incelenmiştir. Hazırlanan adsorbandan 0.2' şer g tartılarak, başlangıç derişimi olarak 100 mg.L^{-1} Sr içeren ve belirlenen pH' lara ayarlanmış 50 mL' lik çözeltilere konulmuştur.

Çözeltiler termostatlıçalkalayıcıda 30°C 'de 3 saat çalkalanmıştır. İncelenen pH aralıklarında stronsiyum için % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.4.2 Sr konsantrasyonunun etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi $5\text{--}200 \text{ mg.L}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Sr çözeltilerinin pH' ı 11.7 olarak ayarlanmıştır. 50 mL' lik çözeltilere 0.2' şer g adsorban konularak, çözeltiler 30°C ' de 3 saat çalkalanmıştır. Belirtilen konsantrasyon aralıklarında stronsiyuma ait % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.4.3 Sıcaklık etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi 30 °C, 40 °C ve 60 °C’ de incelenmiştir. Denemelerde yine 0.2’ şer g adsorban tartılarak,başlangıç derişimi olarak 100 mg.L⁻¹ Sr içeren 50 mL’ lik çözeltilere konulmuştur. Çözeltiler termostatlı çalkalayıcıda 30 °C’ de 3 saat çalkalanmıştır. İncelenen sıcaklık aralığında stronsiyuma ait % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.4.4 Çalkalama süresinin etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonu üzerine çalkalama süresinin etkisi 15–240 dakika aralığında incelenmiştir. Diğer parametreler, pH=10.8, başlangıç derişimi 100 mg.L⁻¹, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0.2 g ve 30 °C olarak sabit tutulmuştur. Bu koşullardaki çalkalama sürelerinde elde edilen verilerden % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.4.5 Tanecik boyutunun etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonu üzerine tanecik boyutunun etkisi 3 farklı tanecik boyutunda (-750+500µm, -500+250µm, -250+125µm) incelenmiştir. Diğer parametreler, pH=11.7, başlangıç derişimi 100 mg.L⁻¹, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0.2 g , 30 °C sıcaklık ve 3 saat

çalkalama süresi olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen % adsorpsiyon verimleri hesaplamıştır.

3.5 Hidrate Zirkonyum Dioksit Üzerine Stronsiyum Adsorpsiyonunda Diğer Elementlerin Etkisi

Hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda, stronsiyumla rekabet eden Ca, Ba gibi diğer metallerin etkisinin incelenmesi önemlidir. Sr ile aynı grupta yer alan bu elementlerin selektiviteyi önemli ölçüde etkileyebileceği bilinmektedir. Özellikle önemli miktarda Ca içeren yeraltı suları ile yapılacak çalışmalarda hazırlanan sorbentin seçiciliğinin yüksek olması istenir.

3.5.1 Kalsiyum etkisi

Hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda kalsiyumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı. Stronsiyum için belirlenen optimum alım koşullarında, değişen konsantrasyonlardaki kalsiyumun, stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyonuna etkisi incelendi.

3.5.2 Baryum etkisi

Hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda baryumun etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler yapıldı ve stronsiyum için belirlenen optimum alım koşullarında, değişen konsantrasyonlardaki baryumun etkisi incelendi.

3.6 Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.6.1 BET yöntemi ile adsorbanın yüzey alanının saptanması (Berkem ve Baykut, 1977; Daniels et.al, 1962)

Branauer, Emmett ve Teller, katı bir yüzey üzerinde multimoleküler adsorpsiyon tabakalarının oluştuğunu varsaymışlar ve monomoleküler adsorpsiyon tabakası için türetilen Langmuir eşitliğini geliştirerek yeni bir izoterm eşitliği türetmişlerdir. Bu eşitliğe göre adsorbent yüzeyini kaplayan tek moleküler adsorpsiyon tabakasını oluşturmak için gerekli olan gazın hacmi bilindiğinde adsorbentin yüzey alanını hesaplamak mümkündür. Yüzeyi kaplayan tek molekülü filmin yoğunluğu, aynı sıcaklıkta yüzeyde adsorplanan sıvının yoğunluğuna eşit ise adsorplanan her molekülün yüzeyde bir hacim kapladığı kabul edilmiştir.

Toplam yüzeyi (S , m^2) veren eşitlik,

$$S = n S_0 \text{ dır.}$$

n: Molekül sayısı

S₀: Bir molekül gaz tarafından kaplanan yüzey

Adsorbentin kütlesi m ise, spesifik yüzeyi (σ , m²/g)

$$\sigma = \frac{nS}{m}$$

eşitliği ile hesaplanır. Katı yüzey üzerine adsorplanan gazın azot, argon ve karbon dioksit olması halinde S₀ değerleri sırası ile 16.2 Å² , 14.4 Å² ,17.0 Å² dir.

3.6.2 Adsorbanın tane boyutu dağılımının ölçülmesi

ZrO₂.nH₂O tozlarının tane boyutu dağılımları ve ortalama tane boyutu , Malvern Mastersizer-S Particle Sizer cihazı ile ölçülmüştür.

3.6.3 Termal analiz yöntemleri (Braun, 1987; Gündüz, 2002; Sibilia, 1996)

Termal analiz yöntemleri (TA), kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri inceler. Bu yöntemler arasında kalan

termogravimetri ve diferansiyel termal analiz daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemeye yarar.

3.6.3.1 Termogravimetrik analiz yöntemleri, TG

Termogravimetrik analiz yöntemlerinde (TG) programlı olarak artırılan (bazen de azaltılan) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen de artmayı) gösteren grafikler diğer deyişle termogram veya termal bozunma eğrileri elde edilir.

Genelde incelenen örnekte bulunan uçucu bileşiklerin kaybı, örneğin kütlesinde bir değişime neden olur. Kütlede meydana gelen değişim kantitatif analizler için, değişimin olduğu sıcaklık da kalitatif analizler için kullanılır.

Termogravimetrik analiz cihazları başlıca beş kısımdan oluşur. Bunlar,

- 1 . Hassas bir terazi
- 2 . Fırın
- 3 . Mikroişlemci
- 4 . İnert gazlı bir temizleme sistemi

5 . Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir.

3.6.3.2 Diferansiyel termal analiz, DTA

Isı adsorplayan ya da salan bir maddede gerçekleşen kimyasal ya da fiziksel değişimler diferansiyel termal analiz yöntemi kullanılarak saptanır. Analiz yapılacak maddeler sıvı ya da katı olabilir. İncelenecek rneğin aralığı 5–15 mg’ dır. Birçok fiziksel veya kimyasal geçişler ısı absorpsiyonu ya da ısı salınması ile birarada gerçekleşir. DTA, belirli hızda ısıtılan ya da soğutulan örnek ve inert referans madde arasındaki sıcaklık farkını ler.

3.6.4 X – ışını kırınımı (Aras ve Tunalı, 1980; Gündüz, 1999)

Katı maddelerde iyon, atom, molekül gibi birimler bir düzen içinde biraraya gelerek kristal denilen belirli geometrik şekiller oluştururlar. Kristallerde belirli açılarla birbirini kesen düzlemler vardır. Buna kristal yüzleri denir. Kristal yüzlerinin şekli ve aralarındaki aı bir katıyı diğerinden ayıran en önemli özelliktir. Kristal yüzlerinin oluşması atom, iyon veya moleküllerin belirli bir düzene göre istiflenmesinden ileri gelir. Kristallerdeki atom ya da moleküller arasındaki uzaklığın ölçülmesi katının yapısı hakkında bilgi verir.

Kristal yapısını incelemek için dalga boyu çok kısa olan elektromanyetik ışınlardan, X ışınlarından yararlanılır. X ışınlarının dalga

boyları ($0,1-100 \text{ \AA}$) katı veya sıvılarda yer alan atomlar arasındaki mesafe kadar kısadır.

X ışınları, ısıtılmış katot ve anot içeren havası boşaltılmış büyük bir tüpte üretilir. Katot tarafından alınan elektronlar, katot ve anot arasındaki yüksek voltajlı ortamda hızlanarak, anota çarparlar. Çarpan elektronların enerjisi anotu oluşturan metalin atomlarına geçer ve elektronlarını daha yüksek bir enerji düzeyine çıkarır. Bu yüksek düzeydeki elektronlar daha düşük enerjili düzeye indikleri zaman enerjiyi X ışınları şeklinde yayarlar. Anot çoğunlukla bakır ve molibdenden oluşur.

Kristallerin incelenmesinde, X ışınları belirli bir teta açısıyla kristal yüzeyine gönderilir. Işınlar kristal yüzeyindeki atomlarla etkileşerek kırınımına uğrarlar. Her yöne doğru yayılan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyuna eşittir. Yayılan ışınlar kendi aralarında etkileşerek parlak ve siyah noktalar oluştururlar. Bu olaya ışığın girişimi denir. Işığın elektromanyetik dalga olarak düşünürsek aynı fazlı iki dalga girişim sonucunda genliği iki katına çıkmış bir ışın gibi davranır. Böyle bir girişim ekranda parlak leke oluşturur. Karşıt fazlı iki ışın da birbirini yok ederek siyah leke oluştururlar. Lekeler belirli bir düzen içinde sıralanmışlardır ve incelenen maddede atom veya moleküllerin düzenlenişi ve atomlar arasındaki uzaklıklar hakkında bilgi verir.

3.6.5 Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) (İçli; Ingle and Crouch, 1988; Robinson, 1987; Willard et al., 1988)

Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi, görünür spektrumun sonundan mikrodalga bölgesine kadar uzanır. Bu bölge dalga boyu 770 nm ile 1000 μm arasında olan veya diğer bir deyişle dalga sayısı 12900–10 cm^{-1} arasında olan radyasyonu içerir.

IR bölgesi genelde üç alt bölgeye ayrılır ; yakın-infrared bölgesi (12900–400 cm^{-1}), orta infrared bölgesi (4000–200 cm^{-1}), uzak infrared bölgesi (200–10 cm^{-1}). İnfrared absorpsiyon ölçümlerinde, en çok kullanılan spektral bölge orta infrared bölgesidir.

İnfrared (IR) spektroskopisi, infrared radyasyon ile madde arasındaki etkileşimleri inceler. İnfrared enstrümantasyon, *dispersive* ve *nondispersive* olarak iki sınıfa ayrılır. *Dispersive* enstrümanlarda, kızıl ötesi–görünür dispersive spektrometrelerinde olduğu gibi prizma ya da grating kullanılır. Nondispersive spektrometrelerinde interferans filtreler, lazer kaynakları ya da Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresinde olduğu gibi interferometre kullanılır.

Fourier transform sistemlerinde infrared radyasyonu, Michelson interferometre kullanılarak analiz edilir. Michelson interferometre, hareket edebilen ve hareketsiz duran iki düz ayna ve bir demet ayırıcından oluşur. İki ayna, aralarında dik açı oluşturacak pozisyonda yerleştirilmiştir.

3.6.6 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi, ICP – OES (Subramanian G., 1995)

Dünyadaki analitik laboratuvarlarının çoğunda, artık çevresel analizler önemli hale gelmektedir. Çevresel maddelerin analizinde önemli rol oynayan, temel enstrümental tekniklerden biri de ICP-OES' dir. (indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri)

1- ICP-OES hızlı, çok elementli analize olanak sağlayan, 70 civarında farklı kimyasal elementin düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki analizinin yapılabildiği bir tekniktir.

2- ICP-OES bir çok eser metal için hassas bir ölçüm sağlar (Cu, Zr, Ni, Cr). Refrakter elementlerin analizinde diğer tekniklere oranla daha üstün performans gösterir (Ti, V, W).

3- Teorikte örnekler gaz, sıvı ve katı olarak verilebilse de örnekler cihaza sıvı olarak ya da sulu formda verilir.

4- ICP-OES kimyasal girişimden az etkilenir. Fakat spektral girişimler sorun yaratabilmektedir.

Optik emisyon spektrometrisi, Atomik Spektrometri adı altında sınıflandırılmış tekniklerden biridir. Bu tekniğin prensipleri, maddenin atomik yapısındaki özelliklerini temel alır.

Modern teorilere göre atomu, pozitif yüklü bir çekirdek etrafında negatif yüklenmiş elektronlar çevreler ve bu elektronlar çekirdek etrafında hızlı bir biçimde hareket etmektedirler. Herhangi bir atomdaki bir elektronun, yerleşebileceği belli enerji düzeyleri (orbitaller) vardır. Herhangi bir A elementinin atomunda bulunan enerji düzeyleri ile başka bir B elementinin atomunda bulunan enerji düzeyleri farklıdır. Aynı elementin atomları benzer enerji düzeylerine sahiptir. Normal koşullar altında, uyarılmamış bir atom en düşük enerjili konumdadır (temel hal). Atomu uyarmak için, bir veya daha fazla değerlik elektronu geçici olarak birinci ya da daha yüksek enerji düzeylerine, enerji absorplayarak çıkabilir. Eğer yeterli miktarda enerji absorplanırsa, elektron atomdan koparılabilir, yani iyonize olur. Söz konusu olan enerji fotonlardan veya çarpışmalar sonucu oluşan ısıdan sağlanır. Atom uyarılmış halde kararsız olduğundan bu durum çok kısa sürer. Atomun temel hale geri dönmesi kendiliğinden gerçekleşir. Bu sırada atoma radyasyon şeklinde yayılan enerji eşlik eder.

Radyasyon yayımı sadece tek dalga boyunda gerçekleşmeyebilir. Elektron temel hale tek bir basamakta veya basamaklar halinde dönebilir. Enerji düzey diagramları izin verilen geçişleri gösterir.

Plazma Kaynağı

Yayım intensitesi sıcaklığı da içeren birçok faktöre bağlıdır. Boltzman bağıntısı, yayım intensitesinin sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğunu göstermektedir. Plazma, atom veya moleküllerin iyonlaştığı,

çok sıcak bir gazdır. İyonlaşmış yapı, plazma gazının elektromanyetik etkilere bağlı olarak atomla çeşitli yollarla etkileştiğini anlatmaktadır.

Bu sistem 4 ayrı modülün birleşmesi olarak düşünülebilir.

- 1- Spektrometre; plazmadan gelen ışığı toplar ve örnekteki farklı elementler tarafından oluşturulan spektral çizgileri ayırır.
- 2- Plazma kaynağı; örnekteki elementin özelliğine bağlı olarak atomları uyarmak suretiyle bir yayım spektrumu oluşturur.
- 3- Örnek işleme sistemi; örnek çözeltiyi aerosol haline dönüştürür.
- 4- Dedektör ve sinyal işleme; ışık intensitesi her dalga boyunda ölçülür ve sayısal bir sonuca dönüştürülür.

Spektrometreler

ICP-OES' de 2 tip spektrometre konfigürasyonu kullanılmıştır : polikromatörler ve monokromatörler.

Polikromatörler (ya da direkt okuma yapan spektrometreler) emisyon uygulamalarında yıllardan beri kullanılmaktadır ve şu temel bileşenleri içerir: plazma ışığını polikromatör üzerine düşüren odaklayıcı lens, seçilen ışığı ölçen giriş aralığı, gelen ışığı dalga boylarına ayıran konkav kırınım gratingi, gerekli spektral çizgiyi ayırmaya yarayan çıkış

aralıkları ve her çıkış aralığının arkasında intensiteyi ölçmek için bulunan dedektör.

Monokromatörler dalga boylarını ayrı ayrı ölçer ve çoğunlukla 2 tipi vardır: Czerny-Turner dizaynı veya sabit echelle dizaynı. Czerny-Turner dizaynı, odaklayıcı lens, giriş ışığını dönen düz ızgara üzerine toplayan konkav aynayı ve ayrılmış ışığı sabit bir çıkış aralığı üzerine odaklayan ikinci bir konkav aynayı ve dedektörü içerir.

Plazma Kaynağı

RF jeneratörleri, plazmayı oluşturan ve destekleyen indüksiyon bobinine yüksek frekansta akım sağlar. Önceleri 27.12 MHz' lik frekans kullanılmıştır. Yeni sistem jeneratörlerde ise 40.88 MHz' lik frekans kullanılmaktadır. Çünkü bu frekans daha iyi ayırma limitleri sağlamaktadır.

Örnek İşleme

Örneklerin çoğu plazmaya sıvı formda verilir. Buna rağmen bazı elementler için gazlı hidrürler gerekebilir. Örnek çözeltiler pnömatik nebulizer gibi cihazlarla, aerosol forma çevrilir.

Dedektörler ve Sinyal İşleme

Seçilmiş bir dalga boyundaki ışığın intensitesi dedektör tarafından ölçülür. Foton akışı elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal bilgisayar tarafından işlenir.

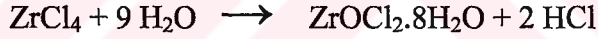


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

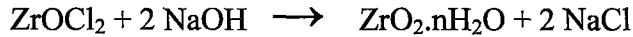
4.1 Hidrate Zirkonyum Dioksit Tozlarının Hazırlanması

Çöktürme koşullarının toz özellikleri üzerinde, dolayısıyla stronsiyum alımında son derece etkili olduğu göz önüne alınarak, iki farklı pH’ da çöktürülmüş ve farklı toz özellikleri gösteren iki tip adsorban hazırlanmıştır.

Hidrate zirkonyum dioksit elde etmek için ilk basamakta, başlangıç materyalimiz olan $ZrCl_4$ (zirkonyum tetraklorür) ile su, aşağıdaki reaksiyona göre 1M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (zirkonyum oksiklorür oktahidrat) çözeltisi oluşturmak üzere işleme sokulmuştur.



Düşük pH’ da çöktürme işleminde, zirkonyum oksiklorür çözeltisi üzerine 1M NaOH damlatılarak, karışım pH=4’ e gelene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.



Reaksiyon ekzotermiktir. İlk anda pH=0.21 olarak ölçülmüştür. NaOH ilavesi sonucu pH artışı ile çökmeye başlayan tozlar giderek yoğunlaşmış ve pH=4’ de işlem kesilmiştir. Çökelek karıştırıcı altında iki saat olgunlaşmaya bırakılmıştır.

Yüksek pH' da çöktürme için benzer bir yol izlenmiştir. Fakat bu kez işlem bir önceki işlemin tersine NaOH çözeltisi üzerine $ZrOCl_2$ çözeltisinin damlatılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

İlk anda çözelti pH' ı 14 olarak ölçülmüştür. Zirkonyum oksiklorür ilavesi ile pH düşmeye başlamış ve pH=12 civarında çöktürme işlemi kesilmiştir. Çökelek 2 saat süresince olgunlaşmaya bırakılmıştır.

Sonraki işlemde, olgunlaşan 2 tip çökelek de vakum pompası yardımı ile süzölmüştür. İşlem sırasında mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmıştır. Her iki tozun da çok ince taneli olduğu gözlenmiştir.

Süzülen çökelekler kurutulduktan sonra öğütölmüş ve elde edilen tozlar, elekten geçirilmiştir. Her iki tip toz da, $250 > x > 125\mu m$, $500 > x > 250\mu m$ ve $750 > x > 500\mu m$ olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır.

Tozları hidrojen formuna çevirmek amacıyla 5 mL' lik plastik bir enjektör, kolon olarak hazırlanmıştır. Tozlar kolona yüklendikten sonra, 0,1 M HCl çözeltisi peristaltik bir pompa yardımıyla 1 mL.dak^{-1} akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. Hidrojen formuna dönüştürölmüş tozlardan klorür iyonunun uzaklaştırılması için kolondan saf su geçirilmiştir. Klorür iyonlarının uzaklaştırılması $AgNO_3$ ile kontrol edilmiştir. İşlem sonrası tozlar cam üzerine alınarak etüvde $85^\circ C$ de 24 saat kurutulmuştur.

4.2 Uygun Adsorban Seçimi

4.2.1 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ tozunun çöktürme pH' ının Sr alımına etkisi

Radyoaktif stronsiyum kullanımının pahalı olması ve radyoaktiviteden dolayı çalışma koşullarının ek önlem gerektirmesi göz önüne alınarak Sr-90, yerine doğal izotopu Sr-88 [$Sr(NO_3)_2$ (Merck)] kullanılarak simüle edilmiştir. Stronsiyum alım denemeleri için, stronsiyum nitrattan 1000 mg.L^{-1} lik (% 2 HNO_3 içerisinde) ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu 1000 mg.L^{-1} lik ana stoktan herbiri 100 mg.L^{-1} stronsiyum içeren 50 mL lik çözeltiler hazırlanarak pH denemelerinde kullanılmıştır. Bir pH metre yardımıyla (Metrohm) çözeltilerin pH' ları 2-12 aralığında olacak şekilde $1M$ NaOH ve $1M$ HNO_3 ile ayarlanmıştır. Etüvde kurutulan 2 tip tozdan, her birinden $0.2'$ şer gram olmak üzere $5'$ er adet tartılmıştır. Tartılan bu tozlar, pH ayarları yapılmış olan çözeltilere ilave edilmiş ve karışımlar çalkalayıcıda $30^\circ C$ 'de 3 saat çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan alınan çözeltiler siyah bant süzgeç kağıdından süzölmüştür. Böylece pH=4 (Zirkonyum oksiklorür üzerine NaOH ilavesi) ve pH=12 (NaOH üzerine Zirkonyum oksiklorür ilavesi ile)' de çöktürölerek elde edilen $ZrO_2 \cdot nH_2O$ tozları ile çeşitli pH' larda stronsiyum alımı incelenmiş, stronsiyumun başlangıç ve denge konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile ölçölerek, tozların (%) adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. ICP-OES cihazının stronsiyum ölçölümü için çalışma koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sr tayini için ICP-OES cihazının çalışma koşulları

Gas Flow (L/min.)		RF Power (watt)	Pump (mL/min.)	Wavelength (nm)	Time (s)	Replicate	
zma Auxiliary Nebulizer							
8	0.2	0.59	1400	1.5	407.771	30	2

Adsorpsiyon veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlik ;

% Adsorpsiyon Verimi = $(C_b - C_d) / C_b \times 100$ şeklindedir.

Burada ;

C_b = Sr'un başlangıç konsantrasyonunu (mg.L^{-1})

C_d = Sr'un denge konsantrasyonunu (mg.L^{-1}) verir.

İki farklı pH' de çöktürülmüş $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tozları için hesaplanan stronsiyum (%) adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. pH=12' de çöktürülen $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonu (%)

pH (denge)	Hacim (mL)	Denge Derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu
2.1	50	95.9	4.1
5.9	50	58.5	41.5
9.6	50	60.5	39.5
10.8	50	17.8	82.2
11.7	50	4.3	95.7

Çizelge 4.3. pH=4' de çöktürülen $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonu (%)

pH (denge)	Hacim (mL)	Denge Derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu
2.6	50	97.9	2.1
6.2	50	91.1	8.9
9.6	50	90,0	10.0
10.6	50	89.6	10.4
11.7	50	75.8	24.2

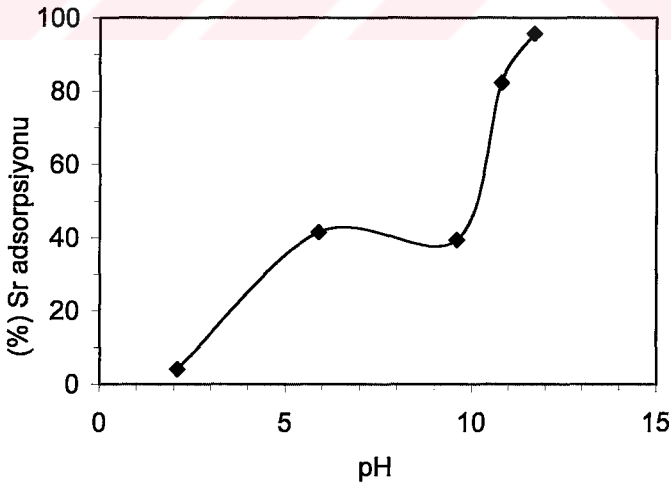
Bazik ortamda çöktürme ile elde edilen hidrate zirkonyum tozunun (pH=12), stronsiyumu, pH=4' de çöktürülen toza kıyasla her pH' da daha yüksek verimle çektiği görülmektedir. Bu sebeple, $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonunda pH, konsantrasyon, sıcaklık, süre ve tane boyutu gibi parametreler, bu toz üzerinde denenmiştir.

4.3 Stronsiyum Alım Denemeleri

Hidrate zirkonyum dioksit hazırlama koşullarının belirlenmesinin ardından stronsiyum alımını etkileyen parametrelerin incelenmesine geçilmiştir.

4.3.1 pH etkisi

Çizelge 4.2 'deki verilerden hareketle çizilen Şekil 4.1' de pH=12' de çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit tozunun çeşitli pH' lardaki stronsiyum adsorpsiyon verimleri görülmektedir. Adsorpsiyon yüzdesi pH' ın artışıyla artmaktadır.



Şekil 4.1. Sr adsorpsiyonunda pH etkisi

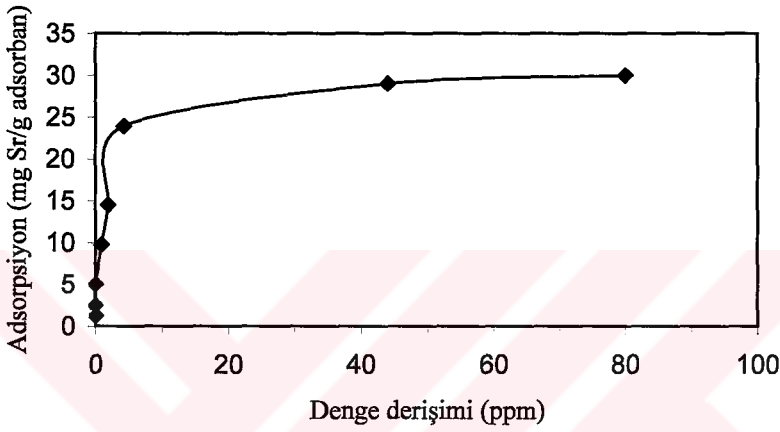
4.3.2 Stronsiyum konsantrasyonunun etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisini incelemek için 5-200 mg.L⁻¹ arasındaki konsantrasyonlarda stronsiyum içeren 50'şer mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti pH'ları 1M NaOH ile 11.7'ye ayarlanmıştır. 0.2'şer g adsorban, değişen konsantrasyonlardaki stronsiyum çözeltileri ile 30 °C'de 3 saat çalkalanmıştır. Bu konsantrasyon aralığında adsorbanın (%) adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4. 4 Stronsiyum adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Başlangıç Derişimi(mg.L ⁻¹)	Hacim (mL)	Denge Derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu
5	50	-	99,99
10	50	-	99,99
20	50	-	99,99
40	50	0.94	97,65
60	50	1.94	96,70
100	50	4.28	95.72
160	50	44.00	72.50
200	50	80.00	60,00

Şekil 4.2' de stronsiyumun pH=11.7' de hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyonunu gösteren izoterm verilmiştir.



Şekil 4.2. Stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyon izotermi

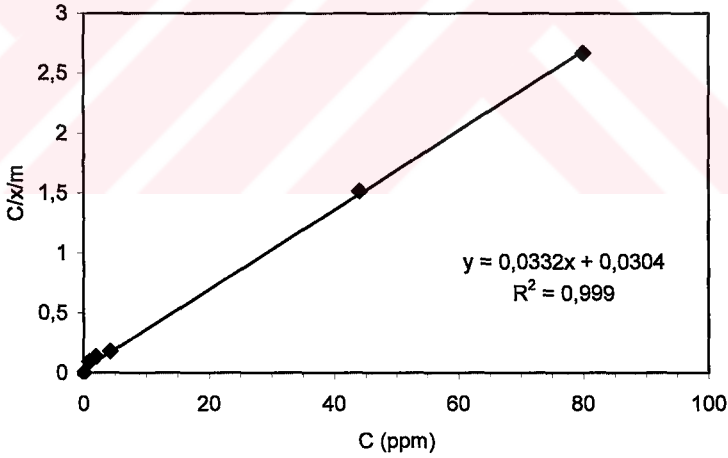
4.3.2.1 Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması

Bilindiği gibi adsorpsiyon ölçümlerinin sabit sıcaklıkta alınan deneysel sonuçları adsorpsiyon izotermi kullanılarak yorumlanır. Adsorplanan madde miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya adsorplanmadan çözeltide kalan maddenin denge derişimine bağlayan denkleme veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermi sorpsiyon mekanizması ile ilgili önemli bir veri sağlamaz. Sadece adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan maddenin denge derişimi arasında deneysel olarak gözlenebilen ilişkiyi

tanımlayan matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon izotermi, izoterm başlangıç kısmının karakteristiklerine bağlı olarak 4 tip olarak sınıflandırılır.

5–200 mg.L⁻¹ stronsiyum derişim aralığında incelenen adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uyduğu görölmüştür (Şekil 4.3). İzoterm incelendiğinde adsorpsiyonun geri dönüşsüz (irreversible) olduğu görölmektedir. Bu, stronsiyum konsantrasyonunun tersinmez adsorpsiyon aralığında kalması koşuluyla, adsorpsiyonun tam olarak gerçekleşeceğini göstermektedir.



Şekil 4.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

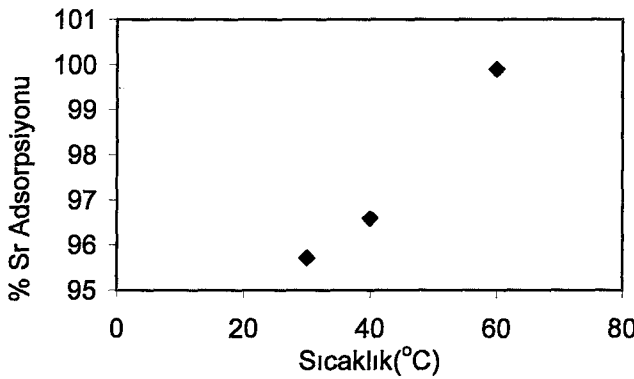
ZrO₂.nH₂O tozları üzerine Sr adsorpsiyonunda verilen derişim aralıklarında, elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisine ait korelasyon katsayısı (R²) bire oldukça yakındır.

4.3.3 Sıcaklık etkisi

Stronsiyumun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 30 °C, 40 °C ve 60 °C’ de incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu olarak 100 mg.L⁻¹ Sr içeren 50 mL’ lik çözeltilere pH=11.7’ de, 0.2’ şer g adsorban konularak, 3 saat çalkalanmıştır. İncelenen sıcaklıklarda stronsiyuma ilişkin (%) adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Stronsiyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Hacim(mL)	Denge Derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu
30	50	4.280	95.72
40	50	0.404	99.60
60	50	0.100	99.90



Şekil 4.4. Stronsiyum adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4' de görüldüğü gibi stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyonu sıcaklıkla artmaktadır.

4.3.3.1 Termodinamik özelliklerin incelenmesi

$ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda :

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

$$\log K_D = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

eşitliklerinden yararlanılmıştır. R (kJ.mol^{-1}) evrensel gaz sabitidir. $1/T$ değerlerine karşı $\log K_D$ değerleri göz önünde tutularak çizilen doğrusal eğrinin eğimi ($-\Delta H^\circ / RT$) ve eğrinin kesim noktası ($\Delta S^\circ / R$) standart entalpi değişimi ve standart entropi değişiminin hesaplanmasına olanak sağlar. Batch dağılım katsayısı ise,

$$K_D = \frac{C_o - C}{C} \times \frac{V}{m}$$

C_0 : Sr veya Cs' un başlangıç derişimi (mg.L^{-1})

C : Sr veya Cs' un son derişimi(mg.L^{-1})

V : Çözelti hacmi (mL)

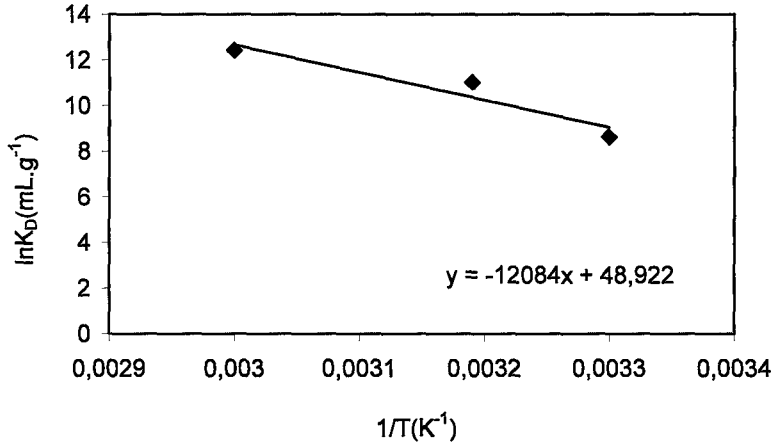
m : Adsorbanın kütlesi (g)

$\text{ZrO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan $1/T$ ve $\ln K_D$ değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. $\text{ZrO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ ve $\ln K_D$ değerleri

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	$1/T$ (K^{-1})	K_D (mL.g^{-1})	$\ln K_D$ (mL.g^{-1})
30	303	0.00330	5591.12	8.63
40	313	0.00319	61631.19	11.03
60	333	0.00300	249750	12.43

Çizelge 4.6' daki verilerden yararlanarak hesaplanan $1/T$ ve $\ln K_D$ değerleri kullanılarak Şekil 4.5' deki doğru oluşturulmuş, doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği nokta değerleri kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler ise Çizelge 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.5. Sr adsorpsiyonunda $\ln K_D$ ile $1/T$ arasındaki değişim

Çizelge 4.7. $ZrO_2.nH_2O$ tozları üzerine Sr adsorpsiyonunda termodinamik değerler

Sıcaklık (K)	$-\Delta G^\circ$ (kJmol^{-1})	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
303	20,73	100,47	0.4
313	24,73		
333	32,73		

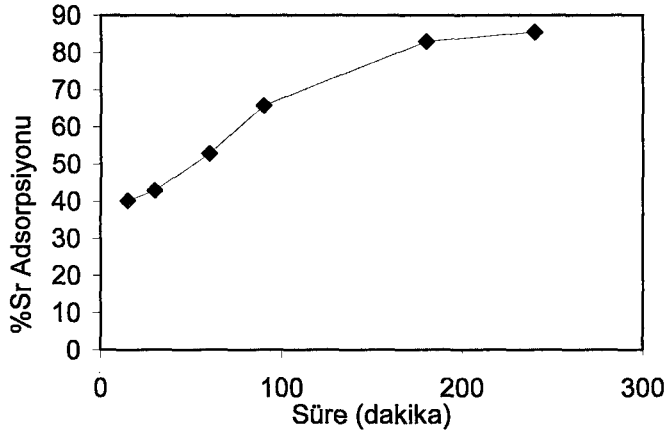
İncelenen sıcaklık aralığında elde edilen tüm ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS° 'nin pozitif olması Sr adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu belirtir. Sıcaklığın artması ile beraber ΔG° 'nin azalması Sr alımının yüksek sıcaklıklarda arttığını ifade eder. Stronsiyum için ΔH° 'in sıfırdan büyük olması adsorpsiyonun endotermik yapıda olduğunu gösterir.

4.3.4 Çalkalama süresinin etkisi

Stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 15–240 dakika zaman aralıklarında incelenmiştir. 100 mg.L⁻¹ stronsiyum içeren 50 mL' lik çözeltiler, pH=10.8' de 0.2' şer g adsorbanla 15 dakikadan 4 saate kadar değişen zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Çalkalama süresinin değişmesiyle elde edilen (%) adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Sr adsorpsiyonunda sürenin etkisi

Süre (dakika)	Hacim (mL)	Denge Derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu
15	50	59.8	40.2
30	50	57.1	42.9
60	50	47.1	52.9
90	50	34.3	65.7
180	50	17.0	83.0
240	50	14.5	85.5



Şekil 4.6. Sr adsorpsiyonunda sürenin etkisi

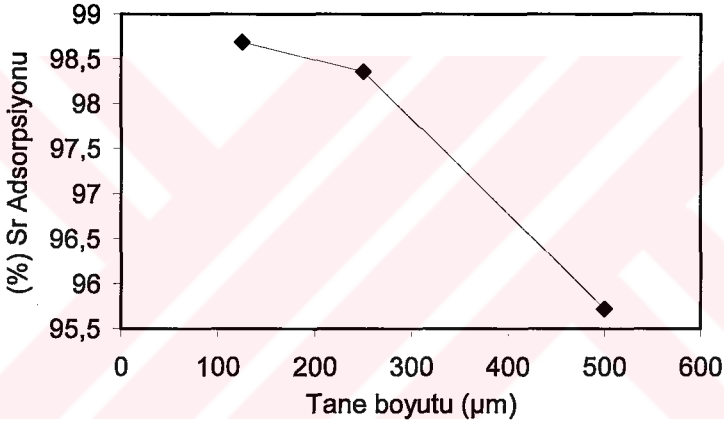
Şekil 4.6' dan açıkça görüldüğü gibi hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonu 180 dakikaya kadar daha hızlı olup, 240 dakika sonunda denge konsantrasyonuna erişilmektedir.

4.3.5 Tanecik boyutunun etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonu üzerine tanecik boyutunun etkisi , $250 > x > 125 \mu\text{m}$, $500 > x > 250 \mu\text{m}$, $750 > x > 500 \mu\text{m}$ olmak üzere 3 farklı tanecik boyutu fraksiyonunda incelenmiştir. 0.2 g adsorban 30°C ' de 3 saatlik süreyle 100 mg.L^{-1} lik stronsiyum çözeltileri ile $\text{pH}= 11.7$ ' de çalkalanmıştır. Elde edilen (%) adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Sr adsorpsiyonunda tane boyutunun etkisi

Tane Boyutu (μm)	Hacim (mL)	Denge Derişimi (mg.L^{-1})	(%) Sr Adsorpsiyonu
250 > x > 125	50	1.31	98.69
500 > x > 250	50	1.64	98.36
750 > x > 500	50	4.28	95.72



Şekil 4.7. Sr adsorpsiyonunda tanecik boyutunun etkisi

Şekil 4.7' den görüldüğü gibi hidrate zirkonyum dioksidin tane boyutu küçüldükçe stronsiyumun adsorpsiyon verimi artmaktadır.

4.4 Hidrate Zirkonyum Dioksit Üzerine Stronsiyum Adsorpsiyonunda Rekabet Eden İyon Etkisi

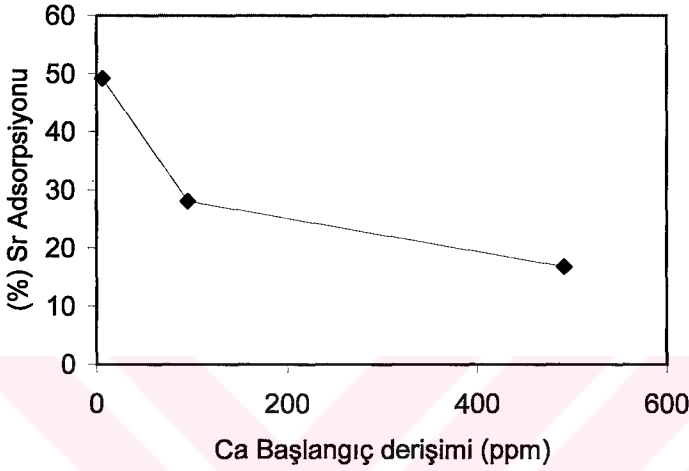
Hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda aynı periyodik gruba üye olan ve benzer kimyasal özellikler gösteren Ca ve Ba iyonlarının etkisi çok önemlidir. Özellikle yeraltı suyu ve doğal sular gibi ortamlarda çalışılması durumunda Ca ve Ba iyonlarının önemli ölçüde varlığı söz konusudur ve bu iyonların adsorpsiyonu sonucunda adsorban kolaylıkla işlevini yitirmektedir. Dolayısıyla bir adsorbanın kapasitesinin yüksek olması tek başına yeterli değildir. Adsorban aynı zamanda uzaklaştırılmak istenen iyonla karşı selektif olmalıdır.

4.4.1 Kalsiyum iyonunun etkisi

100 mg.L⁻¹ Sr içeren 50 mL' lik çözeltiler, CaCl₂' den yola çıkarak Çizelge 4.10' da belirtilen konsantrasyonlarda Ca içerecek şekilde hazırlanmış ve pH=10.8' de , 0.2' şer g adsorban konularak, 3 saat çalkalanmıştır.

Çizelge 4.10. Sr adsorpsiyonunda Ca iyonunun etkisi

Ca başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Hacim (mL)	Ca denge derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr denge derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu	K _D (mL/g)
0	100	50	0	17.8	82.2	1154
6	100	50	2.9	50.8	49.2	242
96	100	50	69.7	71.9	28.1	98
492	100	50	385.0	83.2	16.8	50



Şekil 4.8. Sr adsorpsiyonunda Ca iyonunun etkisi

Çizelge 4.10' dan görüldüğü gibi 6–492 mg.L⁻¹ arasında değişen kalsiyum konsantrasyonlarında, stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerindeki adsorpsiyonun verimi, kalsiyum konsantrasyonun artmasıyla düşüş göstermektedir. Stronsiyumun K_D değerleri çözeltideki Ca iyon konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde düşmektedir (Şekil 4.8).

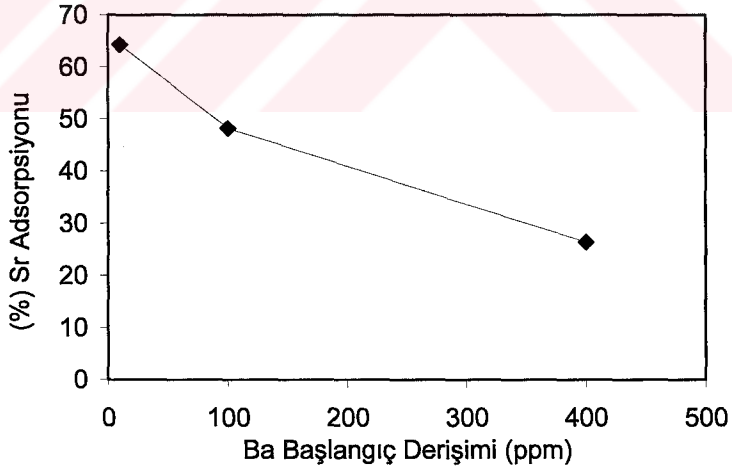
4.4.2 Baryum iyonunun etkisi

Bu amaçla 10, 100 ve 400 mg.L⁻¹ lik BaCl₂.2H₂O ve 100 mg.L⁻¹ Sr içeren 50 mL' lik çözeltiler hazırlandı ve daha önce Ca iyon etkisinin

incelenmesinde belirlenen koşullarda stronsiyum nitrat çözeltisiyle birlikte çalkalandı.

Çizelge 4.11. Sr adsorpsiyonunda Ba iyonunun etkisi

Ba başlangıç derişim (mg.L ⁻¹)	Sr başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Hacim(mL)	Ba denge derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr denge derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu	K _D (mL/g)
0	100	50	0	17.8	82.2	1154
10	100	50	4.8	35.7	64.3	450
100	100	50	48.1	51.8	48.2	233
400	100	50	281.0	73.6	26.4	90



Şekil 4.9. Sr adsorpsiyonunda Ba iyonunun etkisi

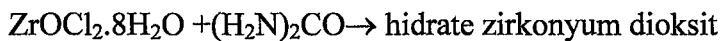
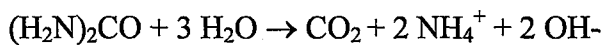
Çizelge 4.11' deki sonuçlardan görüldüğü gibi baryum konsantrasyonunun artırılmasıyla, stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit üzerindeki adsorpsiyon veriminde önemli bir düşüş görülmektedir. Stronsiyumun K_D değerleri çözeltideki Ba iyon konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde düşmektedir (Şekil 4. 9).

Ca ve Ba iyonlarının Sr adsorpsiyonuna etkilerinin büyük olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle Ca iyonunun etkisi Ba iyonundan daha fazladır. Dolayısıyla hazırladığımız Hidrate Zirkonyum Dioksit stronsiyuma selektif değildir. Bu tip adsorbanın bol miktarda Ca ve Ba içeren yeraltı sularından ve doğal sulardan, çok düşük miktarlardaki stronsiyumun alımında kullanılması uygun değildir. Ancak hazırladığımız adsorbanın reaktör soğutma suyundan ve nükleer yakıt çubuklarının bekletildiği havuzların sularından stronsiyumun alımında kullanılması, bu suların saf su olması ve adsorbanın sahip olduğu yüksek kapasiteden dolayı uygundur.

4.5 $ZrOCl_2$ ' den Üre ile Çöktürülmüş Hidrate Zirkonyum Dioksit Hazırlanması

Çalışmamızda Hidrate zirkonyum dioksit jel olarak çöktürülmüş ve amorf yapıdadır, ancak çöktürme ve hazırlanma koşullarına bağlı olarak farklı yapılarda elde edilebilirler. Mamott ve ark. katı zirkonyum oksiklorür oktahidratın çok kararlı bir tetramer yapıya sahip olduğunu ve bu yapıyı çözeltide hidroliz sırasında kompleks iyon olarak değişmeden koruduğunu rapor etmişlerdir. Bu yapıda, su moleküllerinin hidrasyonuna

ait hidroksil köprüleri zirkonyum ve oksijen atomlarını bağlamaktadır. Yavaş polimerizasyon sırasında tetramerler, başlangıçta iki boyutlu bir yapı oluşturmak üzere birbirleriyle birleşirler. Bu düzlemler arasında yeni hidroksil köprülerinin oluşumu hidroksil gruplarından oksijen atomlarının yarısını uzaklaştırır ve fluorit yapısına benzer üç boyutlu bir yapı ortaya çıkarır. Diğer taraftan hızlı polimerizasyonda gelişigüzel bir yapı oluşmaktadır. Çöktürme işleminde ürenin kullanılması, pH değişiminin üniform olmasını sağlar ve dolayısıyla yavaş bir polimerizasyon ortaya çıkar. Bunun yanısıra amonyak ya da sodyum hidroksit ile yapılan çöktürme işlemlerinde olduğu gibi lokal çökmeler ve geniş tane boyutu dağılım aralığı söz konusu değildir. Sorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri protonasyon ve deprotonasyon reaksiyonlarının yanı sıra yüzey karakteristiklerine de bağlıdır. Çalışmada selektivite açısından karşılaştırmak amacıyla, değişik yolla, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve üre kullanılarak homojen hidrate zirkonyum dioksit tozları hazırlanmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu yapılarak, daha önce amorf yapıda elde ettiğimiz ve Sr^{2+} a karşı adsorpsiyon davranışları belirlenmiş olan adsorban ile Ca ve Ba varlığındaki benzer koşullarda selektiflik özellikleri incelenmiştir. Ürenin çözeltide aşağıdaki reaksiyona göre dekompoze olmasıyla pH artmakta ve beyaz bir hidrate zirkonyum dioksit çökeleği oluşmaktadır. Reaksiyon hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur, dolayısıyla sıcaklık çözeltiye baz ilavesini kontrol etmektedir.



16.1 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılarak 50 mL saf suda çözölmüş ve 50 mL saf suda çözölen 36 g üre çözeltisine ilave edilerek karıştırılmıştır. $\text{Çöktürme işlemi yağ banyosunda, termostatlı mekanik karıştırırmalı bir sistemde } 90\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C' de 5 saat süre ve şiddetli karıştırma ile yapılmıştır.}$ Elde edilen sol 2500 devir/dakika hızla santrfüj edilerek hidrate zirkonyum dioksit jel olarak ayrılmıştır. Jel saf su ile yıkama işleminden geçirildikten sonra etüvde $85\text{ }^{\circ}\text{C' de}$ kurutulmuştur. Kurutma sonrası jel öğütölerek, istenilen tane boyutlarına elenmiştir. Deneylerde $500\text{ }\mu\text{m'}$ lik tane boyutundaki tozlar kullanılmıştır.

Ca ve Ba iyonlarının Sr alımına etkisini incelemek amacıyla daha önce NaOH ile yapılan $\text{çöktürmeden } \text{pH}=12'$ de elde edilen hidrate zirkonyum dioksit ile yapılan deney koşullarına benzer koşullarda yapılan işlemler, üre ile çöktürölmüş hidrate zirkonyum tozlarına da uygulanmıştır. Ca, Ba iyonlarının Sr adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek amacı ile yapılmış olan deneysel çalışmalarda, $\text{çözeltilerde adsorplanmadan kalan Sr-Ca, Sr-Ba iyon çiftlerinin derişimleri, batch dağılım katsayısı } (K_D) \text{ ve } (\%) \text{ Sr adsorpsiyon verimi, sırası ile Çizelge 4.12, Çizelge 4.13' de, verilmiştir.}$

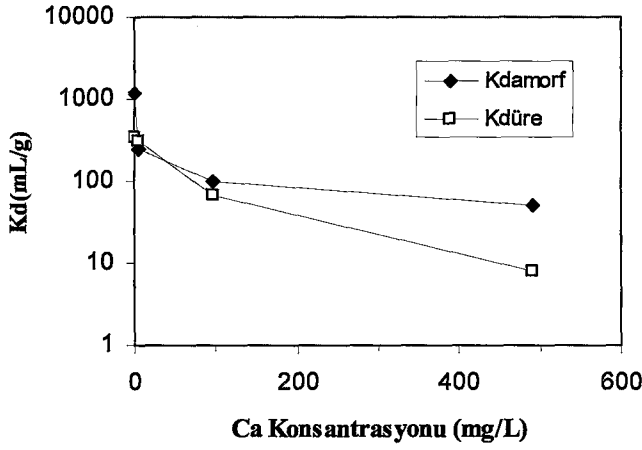
Çizelge 4.12. $ZrOCl_2$ -Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit üzerine Sr adsorpsiyonunda Ca iyonu etkisi

Ca başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Hacim (mL)	Ca denge derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr denge derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu	K _d (mL)
0	100	50	0	42,7	57,3	33
6	100	50	1,54	45,1	54,9	30
96	100	50	40,6	78,9	21,1	67
492	100	50	299	96,8	3,2	8

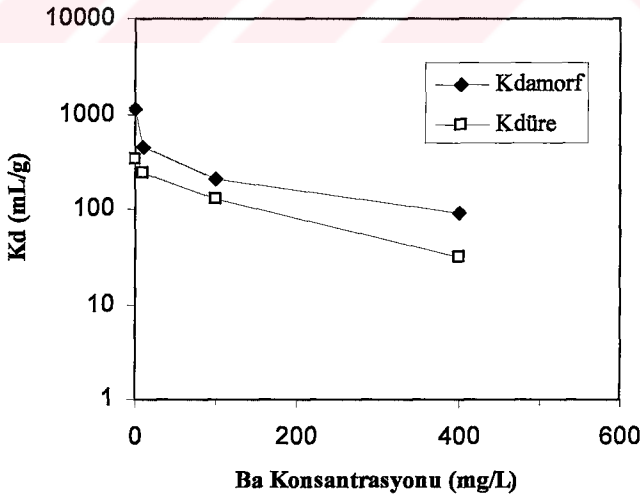
Çizelge 4.13. $ZrOCl_2$ -Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksit üzerine Sr adsorpsiyonunda Ba iyonu etkisi

Ba başlangıç derişim (mg.L ⁻¹)	Sr başlangıç derişimi (mg.L ⁻¹)	Hacim (mL)	Ba denge derişimi (mg.L ⁻¹)	Sr denge derişimi (mg.L ⁻¹)	(%) Sr Adsorpsiyonu	K _d (mL)
0	100	50	0	42,7	57,3	33
10	100	50	4,32	50,7	49,3	24
100	100	50	40,2	66,4	33,6	12
400	100	50	217	89,1	10,9	3

Başlangıç Ca ve Ba konsantrasyonlarına bağlı olarak, amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapıda hazırlanan sorbentler için Sr - K_d ilişkisi sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.10. Başlangıç Ca konsantrasyonuna bağlı olarak, amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapıda sorbentler için Sr - K_d ilişkisi.



Şekil 4.11. Başlangıç Ba konsantrasyonuna bağlı olarak, amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapıda sorbentler için Sr - K_d ilişkisi.

Adsorbent/iyon değiştiricilerin (yüksek K_D değerlerine sahip olsa bile) birbirleri ile rekabet edebilen iyonların varlığında ve kompleks yapıcı ajanların, organik maddelerin ve kolloidlerin bulunduğu ortamdan istenilen iyonun seçici olarak uzaklaştırılması için kullanılıp kullanılamayacağı bağlı seçicilik katsayılarına (K_S) bakılarak değerlendirilir (Marinin and Brown, 2000). Bağlı seçicilik katsayısının hesaplanmasında kullanılan eşitlik,

$$K_S = K_D \times C_M \quad , \quad \text{şeklindedir.}$$

C_M : Rekabet eden iyonun denge derişimidir (M; Ca, Ba gibi).

Çeşitli konsantrasyonlardaki Ca ve Ba iyonlarının varlığında, her iki tip sorbent için (pH 12' de çöktürülmüş amorf ve üre ile çöktürülmüş kristal yapılar da) bağlı seçicilik katsayısı (K_S) hesaplanmıştır (izelge 4.14 ve izelge 4.15).

Çizelge 4.14. Hazırlanan Farklı Hidrate $ZrO_2.nH_2O$ Sorbentlerinin Ca varlığında Sr için Bağlı Seçicilik Katsayısı (K_S)

Sorbent	K_S
Amorf $ZrO_2.nH_2O$	6831
Üre ile ktrlmş $ZrO_2.nH_2O$	2720

*100 mg.L⁻¹ Sr, 96 mg.L⁻¹ Ca

Sorbent	K _s
Amorf ZrO ₂ .nH ₂ O	19250
Üre ile çöktürülmüş ZrO ₂ .nH ₂ O	2392

*100 mg.L⁻¹ Sr, 492 mg.L⁻¹ Ca

Çizelge 4.15. Hazırlanan Farklı Hidrate ZrO₂.nH₂O Sorbentlerinin Ba varlığında Sr için Bağlı Seçicilik Katsayısı (K_s)

Sorbent	K _s
Amorf ZrO ₂ .nH ₂ O	11207
Üre ile çöktürülmüş ZrO ₂ .nH ₂ O	5105

*100 mg.L⁻¹ Sr, 100 mg.L⁻¹ Ba

Sorbent	K _s
Amorf ZrO ₂ .nH ₂ O	25290
Üre ile çöktürülmüş ZrO ₂ .nH ₂ O	6727

*100 mg.L⁻¹ Sr, 400 mg.L⁻¹ Ba

4.6 Hidrate ZrO₂ Tozlarının BET Yüzey Alanları

NaOH ile çöktürülmüş tozun BET spesifik yüzey alanı $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Üre ile çöktürülmüş tozun ise BET spesifik yüzey alanı ölçülememiştir.

4.7 Hidrate ZrO₂ Tozlarının Tane Boyutu Dağılımları

NaOH ve üre ile çöktürülmüş hidrate ZrO₂ tozlarının Malvern Mastersizer cihazı ile yapılmış olan tane boyutu analizine ilişkin orijinal histogram raporları şekil 4.12’ de verilmiştir.

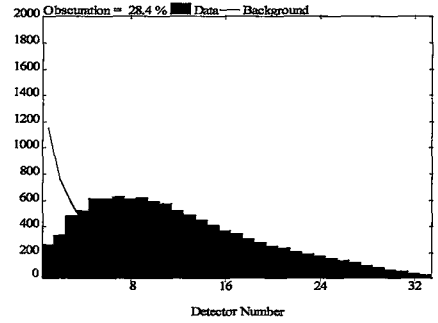
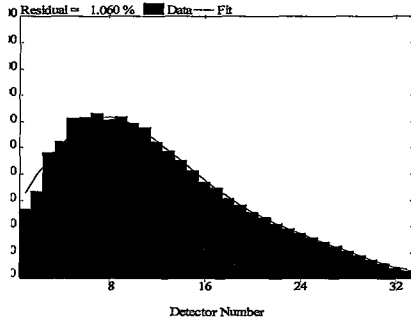
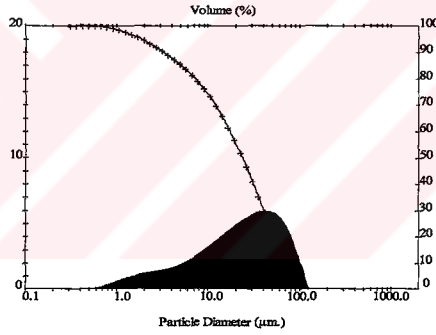
Result: Analysis Table

ID: ZrO ₂ .nH ₂ O-H	Run No: 15	Measured: 3.6.2004 15:06
File: 04-YAYLI	Rec. No: 72	Analysed: 3.6.2004 15:06
Path: C:\SIZERMUI\DATA\		Source: Analysed

Sampler: MS1	Measured Beam	Obscuration: 28.4 %
Presentation: 4RFD	Analysis: Poly disperse	Residual: 1.060 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0329 %Vol	Density = 4.000 g/cm ³	S.S.A. = 0.1765 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 30.84 μ m	D[3, 2] = 8.50 μ m
D(v, 0.1) = 3.26 μ m	D(v, 0.5) = 23.74 μ m	D(v, 0.9) = 69.97 μ m
Span = 2.810E+00	Uniformity = 8.634E-01	

Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	5.43	12.21	30.46	76.32	92.60
0.36	0.00	2.28	6.69	14.22	34.32	88.91	96.37
0.42	0.00	2.65	8.04	16.57	38.57	103.58	98.89
0.49	0.00	3.09	9.46	19.31	43.19	120.67	100.00
0.58	0.04	3.60	10.98	22.49	48.17	140.58	100.00
0.67	0.18	4.19	12.62	26.20	53.46	163.77	100.00
0.78	0.45	4.88	14.40	30.53	59.03	190.80	100.00
0.91	0.89	5.69	16.38	35.56	64.82	222.28	100.00
1.06	1.49	6.63	18.58	41.43	70.74	258.95	100.00
1.24	2.26	7.72	21.06	48.27	76.67	301.68	100.00
1.44	3.19	9.00	23.84	56.23	82.46		
1.68	4.25	10.48	26.97	65.51	87.86		

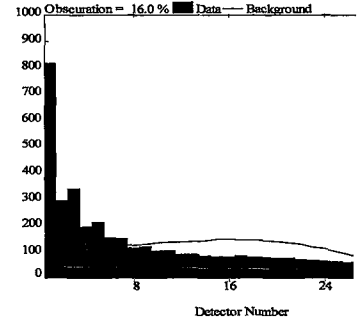
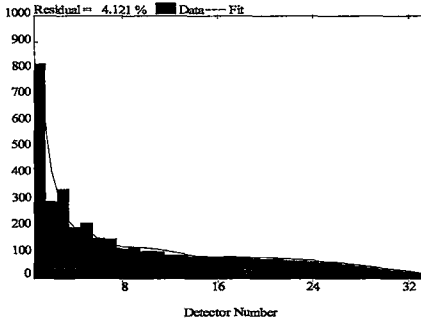
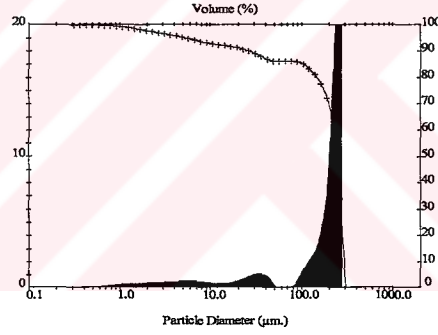


Şekil 4.12. Üre ile çöktürülmüş olan ZrO₂.nH₂O tozlarına ait tane boyutu dağılımları

Result: Analysis Table

ID: ZrO ₂ nH ₂ O-S	Run No: 2	Measured: 25.6.2004 09:36
File: 04-YAYLI	Rec. No: 115	Analysed: 25.6.2004 09:36
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed
Sampler: MS1	Measured Beam Obscuration: 16.0 %	
Presentation: 4RFD	Analysis: Poly disperse	Residual: 4.121 %
Modifications: None		
Conc. = 0.0464 %Vol	Density = 4.000 g/cm ³	S.S.A. = 0.0609 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 206.77 μ m	D[3, 2] = 24.63 μ m
D(v, 0.1) = 25.92 μ m	D(v, 0.5) = 241.17 μ m	D(v, 0.9) = 290.48 μ m
Span = 1.097E+00	Uniformity = 2.617E-01	

Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%	Size (μ m)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	2.24	12.21	7.56	76.32	13.87
0.36	0.01	2.28	2.63	14.22	7.89	88.91	14.04
0.42	0.04	2.65	3.03	16.57	8.26	103.58	14.97
0.49	0.09	3.09	3.46	19.31	8.71	120.67	16.69
0.58	0.17	3.60	3.90	22.49	9.30	140.68	19.10
0.67	0.29	4.19	4.37	26.20	10.06	163.77	22.52
0.78	0.44	4.86	4.86	30.53	11.00	190.80	28.09
0.91	0.65	5.69	5.37	35.56	12.06	222.28	39.62
1.06	0.90	6.63	5.88	41.43	13.07	258.95	62.54
1.24	1.19	7.72	6.36	48.27	13.76	301.68	100.00
1.44	1.51	9.00	6.81	56.23	13.87		
1.68	1.87	10.48	7.21	65.51	13.87		

Şekil 4.13. NaOH ile çöktürülmüş ZrO₂.nH₂O tozlarına ait tane boyutu dağılımları

4.8 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Tozlarının Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizi

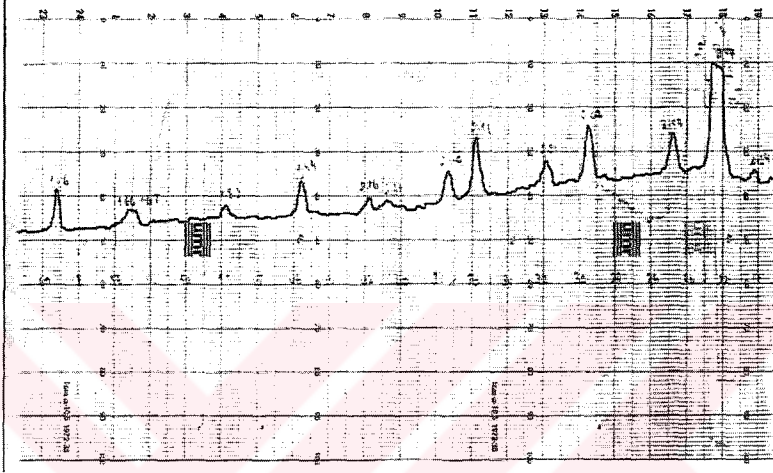
TGA eğrisinden 100-180 °C arasında ağırlık kaybı % 13 olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra ağırlık kaybında değişim olmamıştır. % 13' lük ağırlık kaybı ZrO_2 ' in 1 mol H_2O içerdiğini göstermektedir.

4.9 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Tozlarının XRD Analizi

NaOH ile çöktürdüğümüz tozun yapısı amorf olduğu için, XRD diagramı yoktur. Üre ile çöktürülmüş toza ait XRD verileri Çizelge 4.16' da verilmiştir.

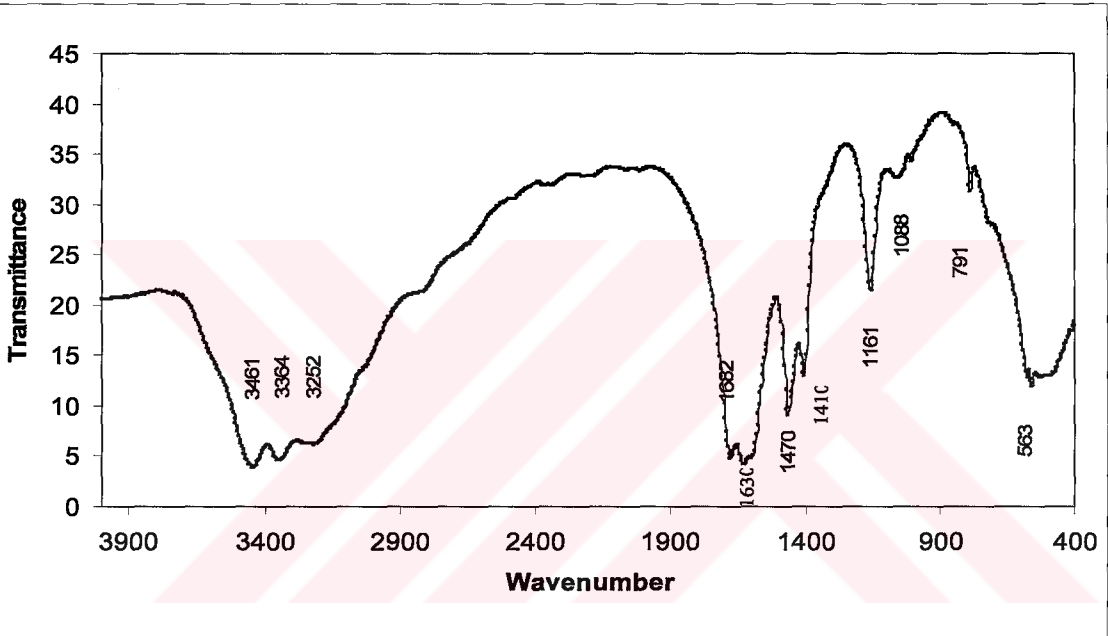
Çizelge 4.16. Üre ile çöktürülmüş Hidrate ZrO_2 tozlarına ait XRD verileri

d (Å)	2θ	d (Å)	2θ
4.39	20.22	2.40	37.47
3.97	22.39	2.16	41.81
3.59	24.80	1.99	45.58
3.02	29.57	1.83	49.82
2.81	31.84	1.66	55.33
2.51	35.77	1.56	59.22

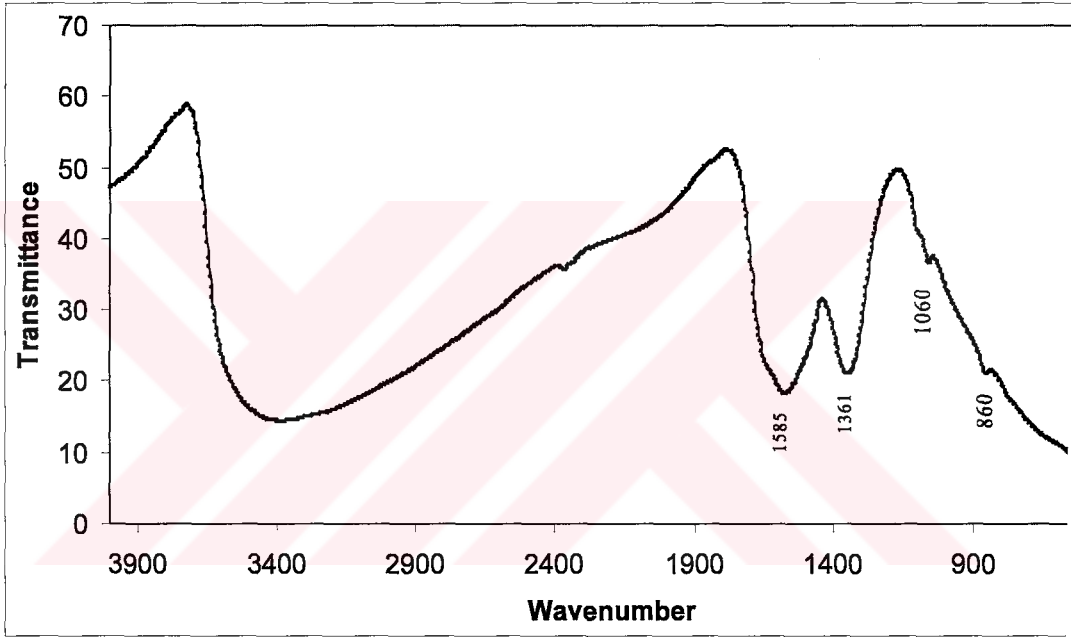


Şekil 4.14 Üre ile çöktürülmüş Hidrate ZrO_2 tozlarına ait XRD grafiği

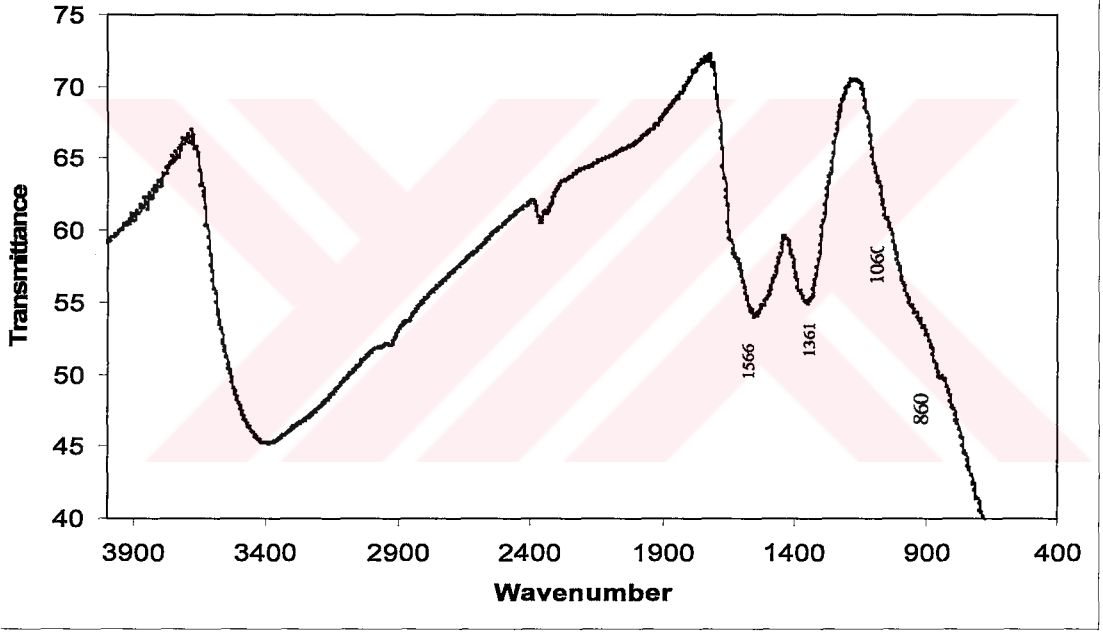
4.10 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Tozlarının FTIR Analizi



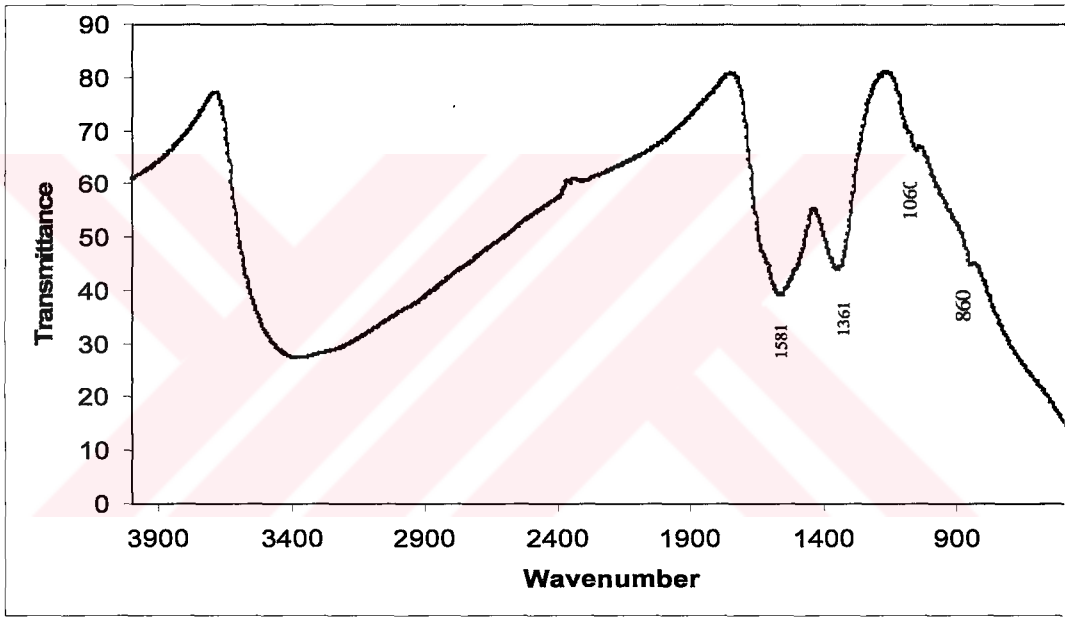
Şekil 4.15. Üre ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu



Şekil 4.16. NaOH ile çöktürülmüş hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu



Şekil 4.17. Üre ile çöktürülmüş Sr adsorplanmış hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu



Şekil 4.18. NaOH ile çöktürülmüş Sr adsorplanmış hidrate zirkonyum dioksitin FTIR spektrumu

Alınmış dört FTIR spektrumunda da $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ arasında, 3400 cm^{-1} ' de maksimum yapan geniş adsorpsiyon piki su ve hidroksil grubunun katılımı ile oluşmuştur. Üre ile yapılan çöktürme işleminden elde edilen hidrate zirkonyum dioksitte (Şekil 4.15.), bu geniş pik 3461 , 3364 , 3252 cm^{-1} ' de, $-\text{CONH}_2$ ' ye ilişkin yarılmalara göstermektedir. 1682 cm^{-1} ' deki pik CO gerilme bandını göstermektedir. 1630 cm^{-1} ' deki pik su moleküllerinin bükülme titreşimine ilişkindir. 1470 cm^{-1} ' de NH bükülme bandı ve 1410 cm^{-1} ' de NH_4^+ iyonu titreşim bandı görülmektedir. 1161 cm^{-1} NH gerilme bandına işaret etmektedir. 1088 ve 791 cm^{-1} bantları Zr-O-H grubuna aittir. 563 cm^{-1} ' deki bant Zr-O titreşim bantıdır.

Üre ile yapılan çöktürme sonrası elde edilen hidrate zirkonyum dioksitin stronsiyum sorpsiyonu sonrası elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.17' de verilmiştir. Görüldüğü gibi üre' den kaynaklanan bantlar ortadan kalkmış ve spektrum hemen hemen NaOH ile çöktürmeden elde edilen hidrate zirkonyum dioksit spektrumu (Şekil 4.16.) ile aynıdır.

Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18' deki $860-1060\text{ cm}^{-1}$ ' deki bantlar Zr-O-H grubuna aittir. Yine bu Şekillerde 1585 , 1581 ve 1566 cm^{-1} ' de birbirlerinden çok az kaymış olarak görülen bantlar NH bükülme bandına ilişkindir. Yine bu her üç spektrumda 1361 cm^{-1} ' de görülen pik NO_3^- e ilişkindir.

Hiçbir spektrumda stronsiyuma ilişkin metal-oksijen bandı görülmemektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Stronsiyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için, çöktürme koşulları, dolayısıyla toz özellikleri farklı iki tip hidrate zirkonyum dioksit hazırlanmıştır. pH 4' de zirkonyum oksiklorür üzerine NaOH ilavesi ve pH 12' de NaOH üzerine zirkonyum oksiklorür ilavesi ile çöktürülen tozlardan I. Tip stronsiyumu çok düşük seviyelerde tutarken, II. Tip çok yüksek seviyelerde tutmaktadır.

II. Tip hidrate zirkonyum dioksit üzerinde stronsiyum alım denemeleri ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Stronsiyum alımına pH, konsantrasyon, sıcaklık, çalkalama süresi, tane boyutu ve rekabet eden iyon (Ca, Ba) etkisi gibi parametreler incelenmiştir. pH 11.7, 60 °C sıcaklık, 4 saat çalkalama süresi, 250 µm tane boyutu, en yüksek stronsiyum alım verimlerinin elde edildiği parametreler olarak saptanmıştır. Adsorbanın bu koşullardaki stronsiyum alım kapasitesi 30 mg/g adsorban olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uymaktadır. Stronsiyum konsantrasyonu tersinmez adsorpsiyon aralığında kalmak koşuluyla adsorpsiyon tam olarak gerçekleşmektedir.

Termodinamik parametreler, ikinci tip adsorban sorpsiyon sistemi için, üç farklı sıcaklıkta saptanmıştır. $\Delta H^0 = 100.47$ kJ/mol ve $\Delta G^0 = -24.73$ kJ/mol 313 K' de, değerleri stronsiyumun hidrate zirkonyum dioksit jeli üzerine sorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden istemli bir proses olduğunu göstermektedir.

II. Tip hidrate zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda aynı periyodik gruba üye ve dolayısıyla benzer kimyasal özellikler gösteren Ca ve Ba iyonlarının etkisi incelenmiştir. Gerek Ca, gerekse Ba iyon konsantrasyonlarının artmasıyla, stronsiyum alımı dolayısıyla K_D değerleri önemli ölçüde düşmektedir. Özellikle Ca, Ba' a kıyasla stronsiyum alımının düşmesinde daha etkilidir. Artan Ca ve Ba konsantrasyonları için selektivite katsayıları K_s hesaplanmıştır.

Selektivite açısından karşılaştırılmak üzere III. Tip hidrate zirkonyum dioksit hazırlanmıştır. Bu kez çöktürme reaktifi olarak NaOH yerine Üre kullanılmıştır. Üniform bir pH değişimi ve yavaş bir polimerizasyonun gerçekleşmesi ile, II. Tip' te görülen lokal çökmeler ve geniş tane boyutu dağılımı engellenmiş ve farklı bir yapı elde edilmiştir.

III. Tip hidrate zirkonyum dioksit ile ilişkin benzer koşullarda ve Sr, Ca ve Ba konsantrasyonlarda yapılan deneylere ilişkin K_D (dağılım) ve K_s (selektivite) katsayıları hesaplanmış ve II. Tip ile karşılaştırılmıştır. II. Tip adsorbanın, III. Tip' e kıyasla hem daha yüksek stronsiyum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, hem de daha yüksek stronsiyum selektivite katsayılarına sahip olduğu saptanmıştır.

II. Tip adsorbanda ortalama tane boyutu 206 μm olup, tane boyutu geniş bir dağılım aralığı göstermektedir. Tanecikler aglomere olmuşlardır. III. Tip' te ise ortalama tane boyutu 31 μm olup, daha dar bir dağılım aralığı göstermektedir ve tozlar homojendir. Yine II. Tip adsorban amorf bir yapı gösterirken, III. Tip kristal bir yapı göstermektedir. III. Tip adsorbanın daha homojen ve düzenli bir yapıya

sahip olması nedeniyle, daha selektif olması beklenirken, tersine amorf yapıda olan II. Tip adsorbanın daha selektif olması, yüksek kapasitesine bağlanabilir.

Hazırladığımız her iki Tip Hidrate Zirkonyum Dioksit de stronsiyuma yeterli derecede selektif değildir. Bu tip adsorbanların bol miktarda Ca ve Ba içeren yeraltı sularından ve doğal sulardan, çok düşük miktarlardaki stronsiyumun alımında kullanılması uygun değildir. Ancak hazırladığımız II. Tip adsorbanın reaktör soğutma suyundan ve nükleer yakıt çubuklarının bekletildiği havuzların sularından stronsiyumun alımında kullanılması, bu suların saf su olması ve adsorbanın sahip olduğu yüksek kapasiteden, ısı, radyasyon ve kimyasallara dayanıklı olmasından dolayı uygundur.

Daha selektif bir sorbent elde etmede hidrate zirkonyum dioksit tozları üzerine ısı işlem etkisi, kristal yapının etkisi ve zirkonyumun titanyum, silisyum gibi elementlerle karışık hidrate oksitlerinin hazırlanması, oranların ve hazırlanma koşullarının etkilerinin incelenmesi gibi çok kapsamlı çalışmaların yapılması, nükleer atıklardan ve yeraltı sularından stronsiyumun adsorpsiyonunda önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altaş, Y., Tel, H., Yaprak, G.,** 2003, Sorption kinetics of cesium on hydrous titanium dioxide, *Radiochim. Acta* 91:603-606
- Atun, G. ve Bodur, N.,** 2001, Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixtures, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253(2): 275-279.
- Aras, N. K. ve Tunalı, N. K.,** 1980, Kimya Temel Kavramlar, Başarı Yayınları Ltd.Şti, Ankara, 384s.
- Benedict, M. et al.,** 1981, Nuclear Chemical Enineering Mc Graw-Hill Book Company.
- Berkem, A.R., Baykut, S.,** 1977, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1113s.
- Braun, R.D.,** 1987, Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill, Inc., USA, 1004p.
- CEA.,** 1982, Industrie Nuclearie Francaise Commisariat a l' Energie Atomique, 192p.
- Clearfield, A.,** 1991, New Developments in Ion Exchange, Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE'91, Tokyo, Japan, , 121p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Dabrowski, A., 2001, Adsorption-from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science, 93: 135-224.

Daniels, F., Mathews, J.H., Williams, J.W., Bender, P., Alberty, R.A., 1962, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 625p.

Fujuki, Y., Sasaki, T., Komatsu, Y., 1987, Immobilization of Rare-Earth Metal Ions from Aqueous Solutions by Crystalline Hydrated Titania Fibers, Yogyo-Kyokai-Shi, 95 465-467.

Gündüz, E., 1999, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi yayınları, İzmir, 588s.

Gündüz, T., 2002, İnrümentel Analiz, Gazi Kitapevi Tic.Ltd.Şti., Ankara, 1357s.

Hasany, S.M., Shamsi, A.M. and Rauf, M.A., 1997, Sorption of selenium at micromolar levels onto hydrous titanium oxide from aqueous solutions using radiotracer techniques, Applied Radiation and Isotopes, 51: 359-366.

International Atomic Energy Agency, 1984, L' uranium de La mine à la fabrication des e'le'ments combustibles, Cours organise' par INSTN, CEA, Saclay.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

International Atomic Energy Agency, 2002, Application of Ion Exchange Processes for the treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, Austria, 115p.

International Atomic Energy Agency, 2003, Predisposal Management Of Low and Intermediate Level Radioactive Waste, Austria, 55p.

International Atomic Energy Agency, 2003, Predisposal Management Of High Level Radioactive Waste, Austria, 59p.

Ingle, J.D. and Crouch, S.R., 1988, Spectrochemical Analysis, Prentice Hall Inc., New Jersey, 590p.

İçli, S., Organik Analiz Yapı Tayini, 847s.

Kilisoğlu, A. ve Bilgin, B., 2003, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, Applied Radiation and Isotopes, 58: 155-160.

Kirk-Othmer, 1963, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc, 1, USA, 990p.

Kirk-Othmer, 1991, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc., 1, USA, 1039p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Marinin, D.V. and Brown, G.N., 2000, Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters, Waste Management, 205:545-553.

Mawson, C.A., 1965, Management of Radioactive Wastes, D. Van Nostrand Company Inc., New Jersey, USA, 196p.

Mishra, S.P. and Tiwary, D., 1999, Ion exchangers in radioactive waste management. Part XI. Removal of barium and strontium ions from aqueous solutions by hydrous ferric oxides, Applied Radiation and Isotopes, 51: 359-366.

Mishra, S.P. and Tiwary, D., 2002, Inorganic ion exchangers in radioactive waste management Part XII: Removal of stannic and zirconium phosphates for strontium, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 253, No. 3.

Pascal, P., 1963, Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome IX, Masson & Cie Editeurs, Paris, 1211p.

Robinson, J.W., 1987, Undergraduate Industrial Analysis, Marcel Dekker Publishing Company, New York and Basel, 640p.

Sibilia, J.P., 1996, A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Publishers, Inc., USA, 388p.

Subramanian, G., 1995, Quality Assurance in Environmental Monitoring. Instrumental Methods, Weinheim – New York.

Tel, H., Altaş, Y., Kütahyalı, C., Gürboğa, G., Eral, M., 2002, Titanyum Dioksit Hazırlanması ve Yapısal Karakterizasyonu, Ege Üniv. Bilimsel Araştırma Projesi, NBE 005, İzmir, 29s.

Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A., 1988, Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Company, California, 895p.

www.epa.gov/radiation/radionuclides/strontium/htm web sayfası.

ÖZGEÇMİŞ

25.04.1981' de İzmir' de doğdu. İlköğrenimini Meliha ve Doğan Akad İlköğretim okulunda tamamladıktan sonra, ortaokulu Özel Çamlaraltı Kolejinde, liseyi de Vali Vecdi Gönül Lisesi' nde bitirdi. 1998 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı. Dört yıllık lisans eğitimini başarıyla tamamladıktan sonra Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü' nde Yüksek Lisans öğrencisi olmaya hak kazandı. Şu an eğitimini Yüksek Lisans öğrencisi olarak sürdürmektedir.