

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

AC/PAN KOMPOZİT ADSORBAN KULLANILARAK
URANYUM ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Onur AMİK

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANİ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.01.02
Sunuş Tarihi: 24.12.2014

Bornova-İZMİR

2014

Sayın Onur AMİK tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak sunulan “AC/PAN Kompozit Adsorban Kullanılarak Uranyum Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 24.12.2014 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Meral ERAL

Raportör Üye: Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

Üye : Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “AC/PAN Kompozit Adsorban Kullanılarak Uranyum Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

24 / 12 / 2014

İmzası

Adı-Soyadı

Onur AMİK

ÖZET**AC/PAN KOMPOZİT ADSORBAN KULLANILARAK URANYUM
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

AMİK, Onur

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANİ
Aralık 2014, 68 sayfa

Bu çalışmada Nükleer Yakıt Çevrimi prosesinin her aşamasında değişik pH ve konsantrasyonlarda açığa çıkan uranyum atıklarının güvenli şekilde bertaraf edilebilmesine yönelik olarak asidik (sulu) çözeltilerden uranyum iyonlarını ayırabilecek yüksek kapasiteli ve kararlı bir adsorban elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla AC/PAN kompozit adsorbanları hazırlanmıştır. İlk olarak toz haldeki aktif karbon, dimetil formaldehit (DMF) içerisinde çözünmüş olan PAN fiber çözeltisine doğrudan ilave edilmiştir. Daha sonra ise elde edilen çözelti belirli bir süre karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra saf su içerisine damlatılarak AC/PAN kompozit adsorbanları elde edilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) yöntem ile yapılmıştır. Uranyum adsorpsiyonunda etkili olabilecek pH, çalkalama süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık, katı-sıvı oranı gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun karakterizasyonunu yapabilmek için adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve D-R) termodinamik parametreler ve reaksiyon kinetiği incelenerek katsayılar hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre uranyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılabilecek olan AC/PAN kompozit adsorbanlarının üretimi; ekonomik,

verimli ve basit bir prosesidir. Aynı zamanda asidik çözeltilerden uranyumu adsorplayabilmesi ile avantajlı bir durumdadır.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, aktif karbon, poliakrilonitril fiber, kompozit adsorban, adsorpsiyon.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF URANIUM ADSORPTION USING AC/PAN
COMPOSITE ADSORBENT**

AMIK, Onur

Msc Thesis, Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI ASLANI

December 2014, 68 Pages.

In this study, it was aimed to produce high capacity and steady adsorbent that can separate uranium ions from acidic solutions resulted from Nuclear Fuel Cycle Process between different pH and concentrations. For this purpose AC/PAN composite adsorbent was prepared. In the first step, powder carbon was added to the PAN fiber solution that dissolved in Dimetil Formaldehit (DMF). At the second stage, the resulting solution was dropped into MilliQ water that AC/PAN composite adsorbents were obtained. Adsorption experiments were obtained by batch method. The parameters that can be effective for the adsorption process such as, pH, shaking time, initial metal ion concentration, temperature, adsorbent concentration were investigated and optimum conditions were determined..

In order to characterize the adsorption process; adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich and D-R), thermodynamic parameters, and reaction kinetics were investigated.

As a conclusion, using AC/PAN composite adsorbents in uranium adsorption is economic and efficient process. On the other hand, uranium adsorption from acidic solutions is an advantage.

Key Words: Uranium, active carbon, polyacrylonitrile fiber, composite adsorbent, adsorption.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında hatalarımı hep hoşgörüyüyle düzelten, eksikliklerimi sabırla gideren ve engin akademik bilgileriyle beni her zaman doğru yönlendiren değerli hocam ve akademik danışmanım Sayın Ceren KÜTAHYALI ASLANI'ye;

Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Hüseyin TEL'e;

Tüm çalışmalarım boyunca bilgi ve önerilerinden yararlanma fırsatı bulduğum çok değerli hocalarım Sayın Uzman Dr. Şenol SERT, Sayın Ar. Gör. Emine NOSTAR'a;

Nükleer Bilimler Enstitüsü'nün çok değerli öğretim elemanlarına ve idari kadrosuna;

Laboratuvar çalışmalarımda yardımları ve destekleri olan değerli arkadaşlarım Pelin ÇAKIR ve Neşe ÇEVİRİM'e;

Hayatım boyunca sevgilerini üzerimden esirgemeyen, gösterdikleri sabır ve verdikleri desteklerden dolayı canım anneme, babama ve ablama en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1- GİRİŞ.....	1
2- GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Türkiye ve Dünya'nın Enerji İhtiyacı ve Nükleer Enerji	4
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi	6
2.3 Radyoaktif Atıklar ve Sınıflandırılması.....	8
2.4 Uranyum ve Özellikleri	9
2.5 Uranyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
Fiziksel Özellikler.....	10
Kimyasal Özellikler	11
2.6 Kompozit Adsorbanlar ve Özellikleri.....	12
2.6.1 Kompozit malzemelerin kullanım alanları	13
2.6.2 PAN Kullanılan bazı kompozit adsorbanlar	13

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
2.7 Aktif Karbon	15
2.7.1 Aktif Karbonun kullanım alanları	16
2.8 Adsorpsiyon	16
2.8.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri	18
2.8.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler	19
2.8.3 Adsorbsiyon izotermi.....	21
Langmuir izotermi.....	21
Freundlich İzotermi.....	23
Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	24
2.9 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	25
3- MATERYAL VE METOD.....	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	27
3.2 AC/PAN Kompozit Kürelerinin Hazırlanması	28
3.2.1 Uygulanan Genel Proses	28
3.3 AC/PAN Kompozit Kürelerinin Karakterizasyonu	30
3.3.1 BET yöntemi ile adsorbanın yüzey alanı ve porozite analizi.....	30
3.3.2 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	31

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

3.4 AC/PAN Kompozit Adsorbanları ile Uranyum Alım Denemeleri.....	33
3.5 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES).....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1 AC/PAN Kompozit Adsorbanının Hazırlanması.....	36
4.2 AC/PAN Kompozit Adsorbanının Karakterizasyonu.....	36
4.2.1 Yüzey alanı ve por analizi	36
4.2.2 SEM Analizi	38
4.3 U-Th-Sr ile alım denemeleri.....	38
4.4 Kesikli Yöntem ile Uranyum Alım Denemeleri.....	40
4.4.1 Uranyum adsorpsiyonuna sürenin etkisi.....	40
4.4.2 Uranyum konsantrasyonunun etkisi	42
4.4.3 Sıcaklık etkisi.....	43
4.4.4 katı-sıvı oranı etkisi.....	45
4.4.5 Optimum uranyum adsorpsiyon koşulları	46
4.4.6 Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	46
4.4.7 Adsorpsiyon kinetiği.....	49
4.4.8 Termodinamik özelliklerin incelenmesi	52

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR DİZİNİ	57
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Dünyada Nükleer Güç Reaktörleri Sayısı.....	5
2.2 Zincirleme fisyon tepkimesi	6
2.3 Nükleer Yakıt Çevrimi	8
2.4 Adsorbsiyon mekanizmasının şematik gösterimi	18
2.5 Aktif Karbonda Organik Moleküllerin Adsorplanması.....	20
3.1 AC/PAN Kürelerinin suya damlatılması.....	29
3.2 AC/PAN Küreleri.....	29
3.3.SEM' in şematik yapısı.....	32
3.4. ICP-OES cihazı.....	34
3.5 Plazma şematik gösterimi	35
4.1 AC/PAN Kompozit Adsorbanının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	37
4.2 AC/PAN Kompozit Adsorbanının por boyutu dağılım eğrisi	37
4.3 AC/PAN Kompozit Adsorbanının SEM görüntüleri.....	38
4.4 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine Uranyum, Toryum ve Stronsiyum adsorpsiyonunda pH etkisi.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisi.....	41
4.6 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, uranyumun başlangıç derişiminin etkisi.....	43
4.7 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi.....	44
4.8 uranyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....	45
4.9 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.....	47
4.10 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.....	47
4.11 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda D-R izotermi.....	48
4.12 Uranyumun AC/PAN kompozit adsorbanı ile adsorpsiyonunda t/q_t değerinin t değerine karşı grafiğı.....	52
4.13 AC/PAN kompozit küreleri üzerine Uranyum adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ arasındaki değışim.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından önerilen atık sınıflandırması	9
2.2 Uranyumun Elektron Bağlanma Enerjisi	11
2.3 PAN kullanılarak hazırlanan çeşitli kompozit adsorbanlar	14
2.4 Aktif karbonun buhar faz uygulamaları ve önemli kullanın alanları.....	16
2.5 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri.....	19
3.1 AC/PAN Kürelerinin Hazırlanması.....	28
4.1 AC/PAN kompozit adsorbanlarının Uranyum, Toryum ve Stronsiyum için sulu çözeltilerden alım denemeleri.	39
4.2 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisi.....	41
4.3 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, uranyumun başlangıç derişiminin etkisi	42
4.4 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi	45
4.6 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonu izotermlerine ait parametreler.	49
4.7 Psuedo ikinci derecede hız eşitliği ile ilgili sayısal değerler	52
4.8 AC/PAN kompozit küreleri üzerine uranyum adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	54

1.GİRİŞ

Enerji tüketimi ekonomik ve sosyal kalkınmanın en önemli göstergelerinden birisidir. Nüfus artışı, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah seviyesinin yükselmesi ile doğru orantılı olarak enerji tüketiminde artış kaçınılmazdır. Dünyada refah düzeyinin yükselmesine bağlı olarak harcanan enerji miktarında da önemli bir artış ortaya çıkmıştır. 1970 yılında 207 katrilyon, 1980 yılında 285 katrilyon BTU, 1990 yılında ise 348.5 katrilyon BTU düzeyinde olan enerji tüketimi, 2001 yılında 403.9 katrilyon BTU olmuştur. Birincil enerji tüketiminin 2010 yılında 470 katrilyon BTU'ya çıkacağı, 2025 yılında ise 600 katrilyon BTU'yu aşacağı hesaplanmıştır (EIA, 2004).

Fosil yakıt kullanımı, sanayileşme, hızlı nüfus artışı, enerji üretimi, ormansızlaşma gibi etkiler sonucunda atmosfere salınan gazlar sera etkisi yaratmaktadır. Enerji kullanımlarından kaynaklanan sera gazı salınımları gezegenimizi tehdit etmektedir. Bu durum dünya yüzeyinde sıcaklığın artmasına ve küresel ısınmaya yol açmaktadır (<http://www.iklim.cevreorman.gov.tr>). Yükselen yıllık ortalama sıcaklıklar ve bunun sonucunda yükselen deniz seviyesi, değişen yağış rejimleri küresel iklim değişikliğinin felaket oluşturabilecek sonuçlarından yalnızca birkaçıdır.

Modern dünyada meydana gelen en büyük değişmelere radyoaktivite sebep olmuştur. Radyoaktivite bir rastlantıyla keşfedilmiştir. Radyoaktif atık, radyoaktif maddelerin üretim veya kullanılması sırasında ortaya çıkan katı, sıvı veya gaz atık olarak tanımlanır. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA)'nın tanımına göre ise, izin verilmiş düzeylerden daha fazla radyoaktivite içeren ya da radyonüklidlerle kontamine olmuş ya da bu radyonüklidleri içeren maddelerdir. Kaynağı ne olursa olsun ortaya çıkan radyoaktif atıklar güvenli, ekonomik, çevrenin ve halkın kabul edebileceği bir şekilde yönetilmek zorundadır. Radyoaktif atıklar taşınma, depolama ve atık düzenlemelerini kolaylaştırmak için içerdiği radyoaktif malzemenin konsantrasyonu ve radyoaktif kaldıkları süre dikkate alınarak sınıflandırılırlar. Kategorilerin tanımı ülkeden ülkeye değişmekle beraber radyoaktif atıklar düşük seviye, orta seviye ve yüksek seviyeli atıklar olarak sınıflandırılabilir (TAEK, 2013). Nükleer atık yönetiminde uzun ömürlü radyonüklitlerin nükleer atık çözeltilerinden ayrılması çevresel anlamda çok

önemlidir. Radyonüklitlerin sulu çözeltilerden ayrılmasında kullanılan yöntemlerden bazıları; adsorpsiyon (Kütahyalı ve Eral, 2004), iyon değişimi (Hoshikawa et al., 1998), elektrokimya (Slater et al., 1999), flotasyon (Aytekin vd++, 1988), ve kimyasal çöktürmedir (Namasivayam et al., 1994).

Adsorpsiyon, atıkların konsantre edilmesinde kullanılan önemli tekniklerden biridir. Başka bir deyişle adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya birikmesi işlemi olarak tanımlanır (Erkurt, F.E, 2006). Adsorpsiyonun önemi, büyük hacimli çözeltilerden, iz miktardaki elementlerin ayrılabilmesidir. Son yıllarda adsorbanların bu özelliklerinden daha fazla yararlanmak amacıyla doğal ve sentetik adsorbanlar üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır (Kütahyalı, 2002). Doğal adsorban olarak ölü alg (Srinivasa Rao et al., 2005), küspe (Lee, 2001), kaktüs (Han, 1999), yengeç kabuğu (Chu and Hashim, 2003), odun (Low et al., 2004), portakal kabuğu (Feng et al., 2009), muz kabuğu (Annadurai et al., 2002), Türk kahvesi (Orhan ve Büyükgüngör, 1993) mantar tıpa(Fiol et al., 2003); sentetik adsorban olarak silika jel (Mureseanu et al, 2008), karbon nanotüp (Lin and Xing, 2008) bu çalışmalardan bazılarıdır. Bu çalışmalar, genellikle metallerin sulu çözeltilerden ayrılması ve konsantre edilmesinde kullanılmak üzere geliştirilmiş bir yöntem olan kompozit adsorbanlar üzerinde sürdürülmektedir.

Kompozit, iki ya da daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere denir. Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir (Şahin, 2000).

Çeşitli katılar üzerine uranyum adsorpsiyonu, saflaştırma, çevresel ve radyoaktif atıklar açısından önemlidir (Kütahyalı, 2002). Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağlardan beri bilinmektedir. Aktif karbon; renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesi için de önemli bir maddedir. Her katı potansiyel bir adsorbandır. Fakat aktif karbon, mevcut olanların içerisinde en ilgi çekici olanlardan biridir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorban malzeme olarak

tanımlanabilmektedir. Büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, büyük gözenek hacmi, uygun gözenek dağılımı, mekanik dayanıklılık aktif karbonda aranılan özelliklerdir (Akyıldız, 2007; Dogan, vd. 2007).

Nükleer enerji hammadde kapsamına uranyum ve toryum girmektedir. Uranyum hiçbir zaman doğada serbest halde bulunmaz çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini oluşturur (Devlet Planlama Teşkilatı, 1996). Nükleer santralde kullanılacak cevherin çıkarılması, işlenmesi, zenginleştirilmesi ve kullanılması aşamasında kirlenme olduğu gibi, güç reaktörlerinde ve atıkların işlenmesi ile depolanması sırasında da çevre kirlenmesi oluşmaktadır. Nükleer Yakıt Çevrimi prosesinin her aşamasında değişik pH ve konsantrasyonlarda uranyum atıkları söz konusudur. Uranyum, kimyasal toksisitesi ve radyoaktivitesi nedeniyle önemlidir.

Bu çalışmada, özellikle asidik çözeltilerden uranyum iyonlarını ayırabilecek yüksek kapasiteli, kararlı bir adsorban elde edilmesi amaçlanmıştır ve bu amaçla AC/PAN Kompozit adsorbanları hazırlanmıştır. Uranyum adsorpsiyonunda etkili olabilecek pH, çalkalama süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık ve katı-sıvı oranı gibi parametreler incelenmiş, optimum koşullar saptanmış, termodinamik parametreler ve reaksiyon kinetiği incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

2- GENEL BİLGİLER

2.1 Türkiye ve Dünya'nın Enerji İhtiyacı ve Nükleer Enerji

Dünya nüfusunun sürekli artması, teknolojik gelişmelerin de etkisi ile insan ihtiyaçlarının yön değiştirmesi ve şehirleşme, enerji talebinde önemli bir artışa neden olmuştur (Yavuzaslan, 2009). Sanayi devrimiyle birlikte buhar makinelerinin icadı, insanlar için enerji kullanımının miladı olarak gösterilebilir. İnsanların daha güçlü buhar makinelerini üretme azmi, dünya üzerindeki kömür tüketimini arttırmıştır (McNeill, 2001). Dünyanın enerji talebinin hızla artması, fosil yakıt rezervlerinin zamanla tükenmeye mahkûm olması ve dünyanın karşı karşıya bulunduğu çok ciddi çevre problemleri karşısında nükleer enerjinin getireceği önemli yararlar vardır (Eral, M. vd., 1997).

İnsanların enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşıladığı kömür, 19. yüzyılda yerini yavaş yavaş petrol ve doğal gaz devrederken 20. Yüzyıl, dünyada nükleer enerjinin ortaya çıktığı bir dönem olmuştur. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansının (IAEA) Güç Reaktörü Bilgi Sistem (PRIS) verilerine göre, 1995 yılında çalışır durumda bulunan 436 nükleer güç reaktöründen 2190,94 Terawatt-saat ile elektrik üretimine katkıda bulunmuştur. Bu durum, 2012 yılında çalışır durumdaki 440 nükleer güç reaktöründen toplam 2346,19 Terawatt-saat elektrik üretimi sağlanmıştır (IAEA, 2013).

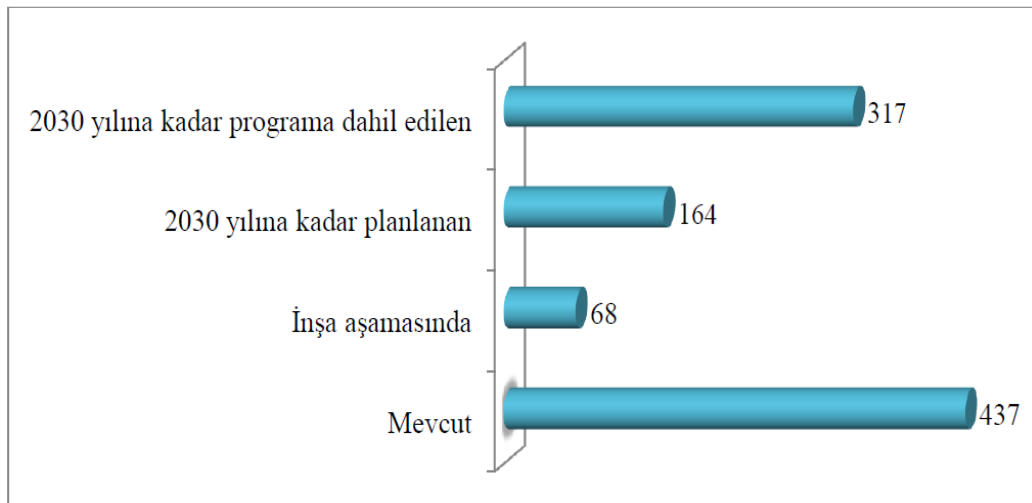
Türkiye'nin enerji açısından kısıtlı kaynakları olduğu son derece açıktır ve gün geçtikçe artan enerji talebinin karşılanmasında nükleer enerji alternatifinin iyi değerlendirilmesi gerekmektedir. Sanayileşme ve teknolojik gelişmelerin getirdiği enerji ihtiyacındaki artış, Türkiye'nin dışa bağımlılığının da giderek artmasına sebep olmuştur (Yavuzaslan, 2009).

Uluslararası Enerji Ajansı'nın raporuna göre Türkiye'nin enerji konusunda dışa bağımlılığının azaltılması için, öncelikle doğru politikaların, uzun vadeli enerji stratejilerinin saptanması ve bu stratejilerde bilimsel hesaplamalara dayanan, bilinçli, kararlı; ekonomi, çevre ve dış politika gibi sahaların çıkarlarını gözetken bir yöntemin takip edilmesi gerekliliği vurgulanmaktadır (Sözen, 2012).

Türkiye'nin son yıllardaki enerji politikasında, yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaştırılması ve bu kaynakların elektrik

üretiminde etkin bir biçimde kullanılması yönünde önemli vurgular yapılmaktadır. Ancak ülkemizde rüzgar, güneş ve hidro gibi yenilenebilir enerji santrallerinin kurulabileceği alan, mevcut arazi kullanım durumlarından dolayı (konut, tarım, orman, kültürel ve doğal sit alanları, yollar vb.) sınırlıdır. Enerji arz kaynaklarımız dışa bağımlı ve kısıtlı iken, elektrik tüketim talebimiz sürekli olarak artmaktadır. Türkiye, elektrik talep artışında dünyada 1.4 milyar nüfuslu Çin'den sonra ikinci, Avrupa'da birinci sırada yer almaktadır (Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, 2013).

Dünya elektrik ihtiyacının yaklaşık % 13'ünü nükleer enerjiden karşılamaktadır. 2035 yılında nükleer kaynaklı elektrik üretiminde kurulu güç olarak %58 oranında artış olacağı öngörülmektedir. Dünyada 31 ülkede 437 adet nükleer reaktör işletmededir ve toplam kurulu güç 370,187MW'tır. Nükleer enerji üretiminde atmosfere salınan sera gazları yoktur, ancak santrallerin işletilmesinde ve atıkların depolanmasında yüksek güvenlik önlemleri alınması gereklidir. Nükleer reaktör sayısı bakımından Amerika birinci (104 adet reaktör), elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı bakımından ise Fransa birinci (% 78) sırada yer almaktadır. Ayrıca 2030 yılına kadar 164 adet nükleer reaktör yapılması planlanmakta olup 317 adet nükleer reaktör ise ülkelerin nükleer programlarında yer almaktadır (Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, 2013). Şekil 2.1 de şu anda mevcut durumda olan ve 2030 yılına kadar yapılması planlanan nükleer güç reaktörlerinin sayısı gösterilmektedir (<http://www.world-nuclear.org/info/Facts-and-Figures/World-Nuclear-Power-Reactors-and-Uranium-Requirements/>).



Şekil 2.1 Dünyada Nükleer Güç Reaktörleri Sayısı

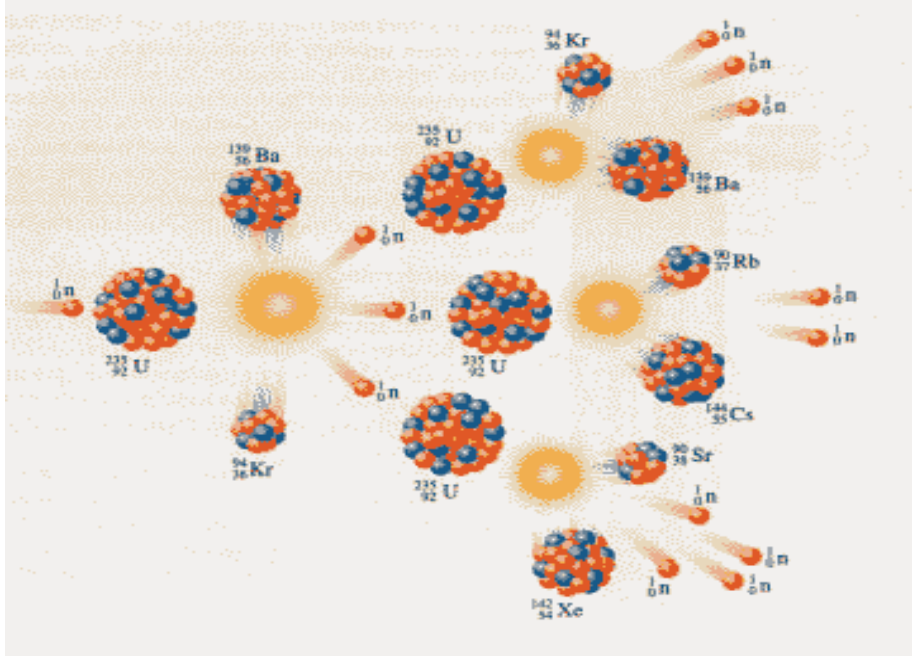
IAEA Power Reactors Information System, Nisan 2013

2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi

Nükleer enerji bilindiği gibi, atomun çekirdeğiyle ilgili bir olay olup, iki şekilde elde edilebilir. Bunlardan birincisi, iki küçük çekirdeğin birleşmesi, yani füzyon; ikincisi ise büyük bir çekirdeğin parçalanması, yani fisyonudur.

Fisyon; ^{233}U , ^{235}U ve ^{239}Pu gibi fisyon yapabilen çekirdeklerin termal nötron yakalamaları ve ^{232}Th , ^{238}U ve ^{237}Np gibi çekirdeklerin ise hızlı nötron yakalamaları sonucunda iki veya daha fazla atom çekirdeğine bölünmeleri olayıdır. Ağır çekirdeklerin nötron ile bombardımanı sonucu fisyon ürünleri de denilen daha orta kütleli iki çekirdek oluşur. Bunların bazıları radyoaktiftir. Bir nötron yutulması ile başlayan fisyon tepkimesi sonucunda, büyük miktarda enerji ile birlikte, birden fazla nötron ortaya çıkar. Çekirdek tepkimeleri sonucunda açığa çıkan enerjiler, kimyasal tepkimelere göre yaklaşık milyon kat düzeyinde daha fazladır (TAEK, 2013).

Şekil 2.2 de uranyumun nötron ile bombardıman edildikten sonra zincirleme fisyon tepkimesi gösterilmektedir (<http://www.zamandayolculuk.com/cetinbal/atombomb.htm>).



Şekil 2.2 Zincirleme fisyon tepkimesi

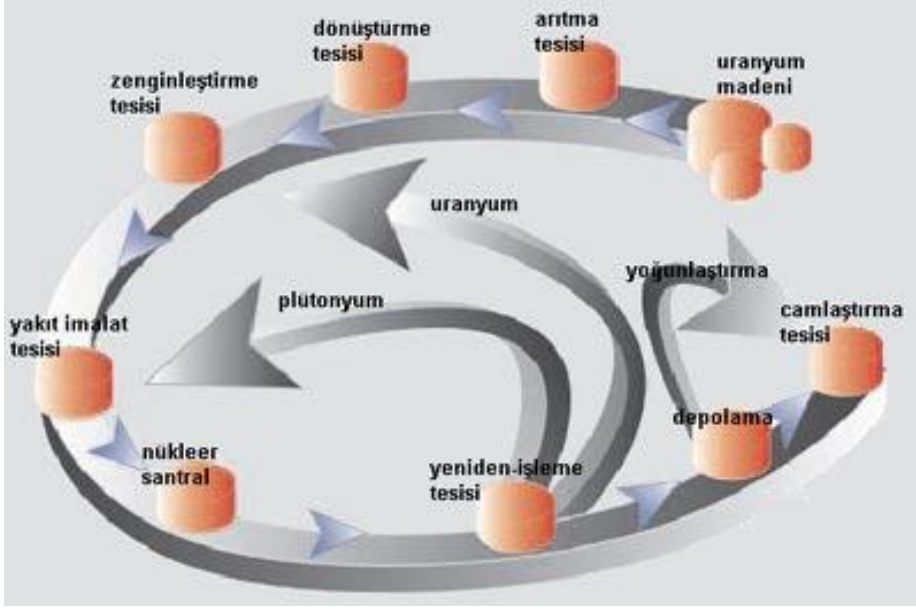
Nükleer yakıt çevrimi; nükleer yakıtın üretilmesi, nükleer güç reaktörlerinde kullanılması, depolanması, yeniden işlenmesi veya elden çıkarılması için gerekli

olan prosesler ve işlemler bütünü olarak tanımlanabilir. Reaktörde kullanılan yakıtın ve reaktörün tipine, ışınlanmış yakıtın yeniden işlenerek nükleer materyalin çevrime tekrar girip girmeyeceğine bağlı olarak bir çok nükleer yakıt çevrimi düşünülebilir (IAEA, 2009).

İki adet yakıt çevrimi seçeneği vardır: ‘açık’ yakıt çevrimi (nükleer yakıt yeniden kullanılmaz) ve ‘kapalı’ yakıt çevrimi (kullanılmış yakıttan ayrılan nükleer materyaller yeniden kullanılır). ‘Kapalı’ ya da ‘açık’ yakıt çevriminin seçimi ulusal politikanın konusudur. Bazı ülkeler kapalı yakıt çevrim seçeneğini seçerken, bazıları da açık yakıt çevrimini kabul etmiştir (IAEA, 2009).

Açık yakıt çevriminde, nükleer materyal reaktörde bir kez kullanılır. Kullanılmış yakıt daha sonra, yakıt reaktör havuzlarında bekletilir. Atığın koşullandırılarak nihai depolamaya gönderilmesi planlanır. Bu yakıt çevrim stratejisi, nükleer güce sahip birçok ülke tarafından kabul görmüştür. Fakat, kullanılmış yakıt için henüz bir nihai depolama tesisi kurulmamıştır. Bu teknoloji günümüzde, basınçlı ağır su reaktörlerinde (Pressurized Heavy Water Reactor = PHWR) ve grafit yavaşlatıcılı hafif su soğutmalı reaktörlerde (Graphite Moderated Light Water Cooled Reactors = RBMK) kullanılmaktadır (IAEA, 2009).

Kapalı yakıt çevriminde, yeterli bir soğuma periyodunun ardından uranyum ve plutonyumu fisyon ürünlerinden ve diğer aktinitlerden ayırmak için kullanılmış yakıt yeniden işlenir. Yeniden işleme sonucu elde edilen uranyum ve plutonyum reaktörde tekrar kullanılır. Bu tekrar çevrim stratejisi, temel olarak hafif sulu reaktörlerde (Light Water Reactor = LWR) karışık oksit (Mixed Oxide = MOX) yakıt kullanan bazı ülkeler tarafından kabul edilmiştir (IAEA, 2009). Şekil 2.3 hafif sulu bir reaktörün yakıt çevrimindeki aşamaları göstermektedir.



Şekil 2.3 Nükleer Yakıt Çevrimi (<http://www.nukleer.web.tr/uaea/pia75/bolum10.htm>)

2.3 Radyoaktif Atıklar ve Sınıflandırılması

The International Commission on Radiological Protection (ICRP) tanımlamasına göre atık; atılacak ve atılmış olan daha sonrasında bir kullanımı olmayan materyallerdir. Radyoaktif atık, katı, sıvı ya da gaz formda olabilir. Atıkların tanımlanması ve kategorize edilmesindeki temel sebep atığın güvenli şekilde bertaraf edilebilmesidir. Atık, potansiyel tehlikesine göre sınıflandırılır ve bu sınıflandırma atığın tutulma ve izolasyonuna göre belirlenir. Atıkların bertarafı uygun bir tesiste atıkların kalıcı şekilde izolasyonu ve muhafazası ile mümkündür. Sıvı radyoaktif maddeler, depolanmadan ya da yeraltında saklanmadan önce kimyasal olarak kararlı duruma getirilerek katı maddeye dönüştürülürler. Radyoaktif gaz atıklarsa, çok az miktarda ortaya çıkmakla birlikte bunlar gaz halinde değil, fiziksel ve kimyasal olarak başka maddelerle kaynaştırılarak depolanırlar (ICRP 1991). Atık yönetimi birbiri ardına gelen ve atık üretimi ile başlayıp atıkların bertaraf edilmesiyle biten bir süreçtir (ICRP, 2011).

Radyoaktif bir atığın tanımlanmasında üç ayrı etken temel alınır. Bunlar; atığın radyoaktivite içeriği, potansiyel tehlikesi ve atığın kaynağıdır.

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından radyoaktif atıklar için önerilen sınıflandırma çizelge 2.1’de verilmiştir. Sınıflandırma şeması, radyoaktif atıkların türlerini kapsayacak şekilde düzenlenmiştir (IAEA, 2009).

Çizelge 2.1 Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından önerilen atık sınıflandırması

Atık Tipi	Tanımı
Serbest atık (Exempt waste (EW))	Çok az radyoaktif materyal içerir ve radyoaktif olarak düşünülemeyecek düzeydedir.
Düşük düzeyli atık (Low Level waste (LLW))	Aktivite düzeyleri tolere edilebilir seviyenin üstünde olan atıklardır. Yeterince radyoaktif madde içeren düşük düzeyli atıklardan kişileri korumak için plastik eldivenler kullanılmalıdır. İşleme ve taşıma sırasında zırhlamaya gerek yoktur.
Kısa ömürlü Orta düzeyli atık (Short-lived Intermediate Level Waste (VSLW))	Bozunması için bir kaç yıla kadar depolanan, elden çıkarma, kullanma ve deşarj için kontrolden muaf olan atıktır. Temelde araştırma ve medikal amaçlı kullanılan kısa yarı ömürlü radyonüklitleri içermektedir.
Uzun ömürlü Orta düzeyli atık (Long-lived Intermediate Level Waste (ILW))	Orta seviyeli atıklar genellikle ihmal edilebilir düzeyde ısı oluşmasına sebep olmakta, fakat çevresindekileri korumak için zırh kullanımı gerektirecek kadar da ısınım salmaktadır. Genellikle yarılanma süresi 30 yıldan fazla olan radyonüklidlerin oluşturduğu atık kısa ömürlü atık limitlerini geçer.
Yüksek düzeyli atık (High Level Waste (HLW))	Yüksek konsantrasyonda hem kısa hem de uzun ömürlü radyonüklid içeren atık için hem soğutma hem de zırhlama gereklidir. Atığın bir metre kübünden 2kW’den daha fazla ısı yayılmaktadır.

2.4 Uranyum ve Özellikleri

Uranyum atom numarası 92 olan radyoaktif bir elementtir. Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. Atom ağırlığı 238.03 g/mol’dür. Periyodik tabloda aktinitler arasında yer almaktadır. Dört oksidasyon durumundan (III, IV, V, VI) sadece IV ve VI önemli derecede kararlıdır ve ekonomik olarak değer taşır. Yaygın olarak volkanik kayalarda IV formunda uraninit olarak kararlı halde bulunur. Eğer VI haline yükseltgenirse suda çözünür hale geçip yeraltı sularına karışabilir. Uranyumun VI halinin sudaki yüksek çözünürlüğü onun deniz suyunda, içme suyunda ve hidrotermal kaynaklarda yaygın bir şekilde dağılmasına sebep olur (Kirk-Othmer, 1997). En kolay oksijenle birleşir. Çok sayıda

α ve β ışıması yaparak kararlı bir elemente dönüşür. Doğal uranyum, her biri farklı kaynaklarda genellikle aynı miktarda bulunan üç farklı izotoptan oluşmaktadır (Ullmann et al., 1995)

Uranyumun, kütleleri 218–222, 225–240 ve 242 arasında olan ve yarı-ömürleri $1\mu s$ (^{222}U) ile 4.468×10^9 (^{238}U) yıla kadar değişen 19 izotopu vardır. Doğal uranyumun %99.2762'si ^{238}U , % 0.7182'sini ^{235}U ve %0.0056'sını ^{234}U oluşturur (Kirk-Othmer, 1997).

Dünyadaki nükleer enerji üretim programları paralelinde, nükleer hammadde potansiyeli ve yakıt çevrimleri konusundaki çalışmalar ve araştırmalar sürdürülmektedir. Nükleer gücün uzun süreli enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi, bu santrallerde yakıt olarak kullanılan ve stratejik bir madde olan uranyumun yeterince sağlanabilmesine bağlıdır.

2.5 Uranyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel Özellikler

Uranyum periyodik tablonun 92 numaralı elementidir. Belirlenmiş atomik temel durumunda $^5L_6^0$ şeklinde spektroskopik gösterime ve $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d 7s^2$ şeklinde elektronik konfigürasyona sahiptir. Valans elektronları $5f^3 6d 7s^2$ kabuklarıdır. Elektronların farklı kabuklardaki bağlanma enerjileri çizelge 2.2 de gösterildiği gibidir. Tablodaki bağlanma enerjileri Fermi seviyesindeki sıfır bağlanma enerjisi ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.2 Uranyumun Elektron Bağlanma Enerjisi (http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-65551-7_2)

Kabuk			Bağlanma enerjisi (Elektron-volts)		
1s1/2	K	115606	4d3/2	NIV	780
2s1/2	L _I	21758	4d5/2	NV	738
2p1/2	L _{II}	20948	4f5/2	NVI	392
2p3/2	L _{III}	17168	4f7/2	NVII	381
3s1/2	M _I	5548	5s1/2	OI	324
3p1/2	M _{II}	5181	5p1/2	OII	260
3p3/2	M _{III}	4304	5p3/2	OIII	195
3d3/2	M _{IV}	3728	5d3/2	OIV	105
3d5/2	M _V	3552	5d5/2	OV	96
4s1/2	N _I	1442	6s1/2	PI	71
4p1/2	N _{II}	1273	6p1/2	PII	43
4p3/2	N _{III}	1045	6p3/2	PIII	33
			6d3/2	PIV	} 4
			6d5/2	PV	

Kimyasal Özellikler (Kütahyalı, 2002)

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

UO ₂	$\Delta H^0 = -1084 \text{ kJ/mol}$
	$\Delta G^0 = -1029 \text{ KJ/mol}$
U ₃ O ₈	$\Delta H^0 = -3565 \text{ KJ/mol}$
	$\Delta G^0 = -3360 \text{ KJ/mol}$
UO ₃	$\Delta H^0 = -1218 \text{ KJ/mol}$
	$\Delta G^0 = -1138 \text{ KJ/mol}$

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

2.6 Kompozit Adsorbanlar ve Özellikleri

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir (Çeçen ve Aktaş, 2003). Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir (Saçak, 2005).

Direkt olarak istenilen amaca uygun olmayan en az iki malzemedan istenilen özellikleri elde etmek için, bu malzemelerin belirli şartlar altında ve belirli oranlarda birleştirilmesiyle elde edilen kompozit malzemeler, genellikle “matriks” adı verilen ana faz ve “takviyelendirici” olarak kullanılan yardımcı fazdan oluşurlar (Atik, E., 1994).

Uygulanan hazırlama yöntemleri, inorganik ve organik partiküllerin birbirine bağlanmasını mümkün kılarak, hazırlanan adsorbanın kapasitesinin, iyon değiştirme kinetiğinin ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine neden olur. Kompozit adsorbanlar diğerleri ile karşılaştırıldığında; iyonlara karşı seçicilik, hızlı adsorpsiyon kinetiği, asitli ortamda dahi kimyasal kararlılık, yüksek termal ve radyasyon kararlılığı gibi üstünlüklere sahiptir (Sawyer and McCarty, 1978).

Bu bilgilerin ışığında, en geniş anlamıyla “kompozit” terimini göz önüne alırsak, genel olarak çok kristalli bir metal parçası da çok taneli bir kompozit olarak kabul edilebilir. Bu yüzden kompozit teriminin tanımını sınırlamak gerekir. Aşağıda verilen kriterleri kullanarak bir kompoziti tayin etmek mümkündür (Atik, E., 1994; Chawla, K.K., 1987; Hull, D., 1988; Shoutens, J.E., 1982).

- Yapay olarak üretilmiş olmalıdır,
- Bileşenleri, bir ara yüzeyle ayrılabilen kimyasal olarak farklı en az iki malzemenin kombinasyonu olmalıdır,
- Kompozitleri oluşturan farklı malzemeler, üç boyutlu olarak kombine edilmelidir,
- Belirlenen özellikler, kompoziti meydana getiren unsurların hiç biri tarafından tek başlarına başka türlü sağlanamamalıdır.

2.6.1 Kompozit malzemelerin kullanım alanları

Kompozit malzemeler gittikçe artan oranlarda ve yeni sektörlerde kullanılmaya başlanmıştır (ITO, 2006). Aşağıda kompozit malzemelerin bazı kullanım alanları listelenmiştir.

- Havacılık sanayi
- Denizcilik sanayi
- Spor araçları
- Korozyona dayanıklı ürünler
- Sağlık
- Ulaşım
- Otomotiv
- Müzik aletleri
- Yapı sektörü.

2.6.2 PAN Kullanılan bazı kompozit adsorbanlar

PAN kullanılarak hazırlanan bazı kompozit adsorbanlar aşağıdaki gibi listelenmiştir:

- Amonyum molibdofosfat (AMP-PAN)
- Potasyum-nikel hekzasiyaferrat (KNIFC-PAN)
- Kobalt hekzasiyoferrat (CoFC-PAN)
- Potasyum-kobalt hekzasiyoferrat (KCoFC-PAN)
- Zirkonyum fosfat (ZrP-PAN)
- Titanyum fosfat (TiP-PAN)
- Zirkonyum oksit (ZrO-PAN)
- Mangan dioksit (MnO-PAN)
- Magnezyum oksit (MnO-PAN)
- Titanyum oksit (TiO-PAN)
- Mangan dioksit ve nikel hekzasiyoanoferrat (NM-PAN)
- Sodyum titanat (NaTiO-PAN)

- Kristalik antimonik asit (CSbA-PAN)
- Kalay(IV) antimonat asit (SnSbA-PAN)
- Kalsiyumla aktive edilmiş baryum sülfat (Ba[Ca]SO₄-PAN)
- Bakır sülfat (CuS-PAN)
- Sentetik mordenit (M315-PAN)
- Sentetik zeolit Na-Y (Na-Y-PAN)
- Doğal klinoptilolit (CLIN-PAN)

Bu kompozit adsorbanlar nükleer tesislerin işlemlerinden üretilen sıvı radyoaktif atıklardan radyonüklidlerin uzaklaştırılması için ve çevresel örneklerden radyonüklidlerin konsantre edilmesi ve selektif ayrılması için geliştirilmiş ve test edilmiştir (Akyıl, 1996). Atıklardan metallerin giderilmesi proseslerinde aktif karbon veya aktif karbon içeren adsorbanların kullanımı yaygındır. Aktif karbonun metallere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir.

PAN kullanılarak yapılan bazı kompozit adsorbanlardan elde edilen sonuçlar çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3 PAN kullanılarak hazırlanan çeşitli kompozit adsorbanlar

Adsorban	Adsorplanan element	q (mg g ⁻¹)	%	pH	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	Referans
PAN/zeolit	Th	-	97,97±0,20	4	30	45	Kaygun ve Akyıl, 2007.
PAN/zeolit	U	-	66,65±0,39	5	30	60	
PAN/zeolit	Ra	-	98,73±0,59	5	30	0	
PAN/zeolit	Po	-	75,00±0,5	6	30	0	
HPAN	Sr	-	60	9,3	30	120	Kaplan, 2008.
(Zr-Sb) Oksit/PAN	Sr	43,67	-	4,7	60	270	Çakır, 2013
Zr-Mn Oksit/PAN	Sr	30,86	-	4,1	30	180	İnan, 2009
AC/PAN	U	16,41	% 81,4±1,6	4	30	120	Bu çalışma

2.7 Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olan amorf bir katıdır. Başka bir ifadeyle aktif karbon, geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısına sahip, herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, karbon içeriği yüksek olan adsorplayıcı bir malzemedir. Bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous, 1991). Aktifin anlamı, kısmi yanma veya termal bozunma gibi süreçler sonucunda oluşan gözenekli yapı demektir. Aktif karbonlar hem sıvı hem de gaz fazdan molekül adsorplayabilirler. Küçük hacimde olmasına karşılık, gözeneklerin yüksek konsantrasyonu şaşılabacak bir alana sahiptir. Örnekleme gerekirse bir çay kaşığı kadar aktif karbonun iç yüzeyi yaklaşık bir futbol sahasının alanına sahiptir ki buda çok yüksek adsorpsiyon özelliğini açıklar (Uyanık, 2013). Maddenin granüllerinin ya da partiküllerinin küçük geometrik alanları ile ilişkili olarak bu geniş toplam alan, sadece küçük kılcallar tarafından sağlanabilen çok geniş bir iç yüzeyin varlığını gösterir (Weber and Canale, 1972). Karbon tarafından çözüldüden adsorpsiyonda gözlenmiş ilişkilerin açıklanmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir.

Aktifleştirilmiş karbonun yüzeyindeki oksit grupları ve inorganik safsızlıklar, yüzeyin apolar olmasına neden olur. Aktifleştirilmiş karbonu diğer önemli sorbentlerden farklı kılan bu yüzey özelliği aşağıdaki avantajları sağlar (Yang, 2003).

- Ayırma ve saflaştırma proseslerinden önce zor nem giderimi işlemlerine (havanın temizlenmesinde ihtiyaç duyulduğu gibi) gerek duymadan kullanılabilen tek ticari sorbentdir.
- Kolaylıkla ulaşılabilir büyük iç yüzeyi sayesinde diğer sorbentlere göre daha fazla organik molekül adsorplar. Örneğin, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta aktifleştirilmiş karbon tarafından adsorplanan metan miktarı, eşit miktarda zeolit tarafından adsorplananın yaklaşık iki katıdır.

- Aktifleştirilmiş karbonun adsorpsiyon ısısı veya bağlanma kuvveti diğer sorbentlere göre genellikle daha düşüktür. Bu yüzden adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu daha kolaydır. Aktifleştirilmiş karbonun rejenerasyonunda enerji gereksinimi daha düşüktür.

2.7.1 Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbonun kullanım alanları çizelge 2.4 deki gibi özetlenebilir.

Çizelge 2.4 Aktif karbonun buhar faz uygulamaları ve önemli kullanım alanları (Obrak, 2002)

Buhar Faz Uygulamaları	
	Aktif Karbonun Kullanım Alanı
Çözücü Geri Kazanımı	Süreçlerin ekonomisi ve gaz emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı: asetat fiberler (aseton), eczacılık, film kaplama ve boya sanayinde uygulamalar
Karbondioksit Üretimi	Fermantasyon işleminde elde edilen karbondioksit saflaştırması: aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu
Tehlikeli Atıkların İmhası	Evsel , kimyasal ve hastane atıklarının yüksek sıcaklıkta yakılarak imhası: baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara Üretimi	Ağızlıktaki toz ve granül filtreler, tadının ve kokusunun kontrolü, sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının uzaklaştırılması.
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma: havaalanları, ofisler
Kompozit Fiberler	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi: gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku giderici.
Koku Giderici	İstenmeyen kokuların giderilmesi: filtre birimleri

2.8 Adsorpsiyon

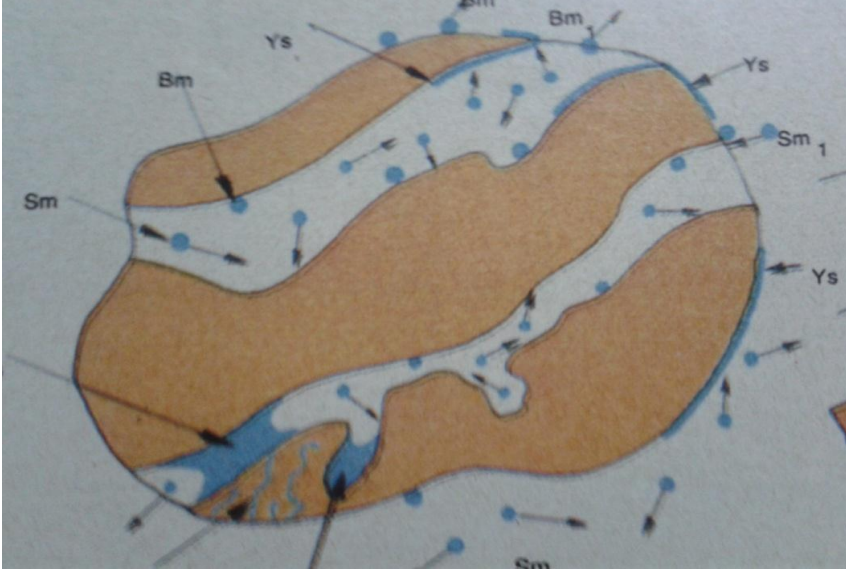
Çok eski yıllardan beri sıvı ve gaz çözeltilerden maddelerin ayrılabilmesi için katı maddeler sıklıkla kullanılmaktadır (International Adsorption Society, 2012). Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır (Gregg, S.J. , 1982). Bir başka ifade

ile adsorpsiyon, bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi (.Küçüköl Y.E., Şengöl, F, 1997). Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak isimlendirilir (Gregg, S.J., 1982). Adsorpsiyonun önemi, büyük hacimli çözeltilerden, iz miktardaki elementlerin ayrılabilmesidir.

Özellikle akışkan-adsorban arası temas yüzeyine bağlı olan bu olay sınırlıdır. Tek moleküllü bir akışkan tabakası maddeyi kapladığında, bağlanma durur. Moleküllerin sıvı ya da katılara bu şekilde bağlanması bazen basit bir elektrostatik çekimden kaynaklanır. Gerçekten de, elektriksel olarak bütünüyle nötr bir cisimde, negatif yüklerin (elektron fazlalığı) ve pozitif yüklerin (elektron azlığı) mikroskobik bir düzenlemesiyle karşılaşılabilir. Akışkanın molekülleri bu yüzey düzenine yönelerek bağlanırlar. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler tarafından yüzeye tutunan molekül ve atomlar arasında adsorban yüzey tarafından meydana gelir (International Adsorption Society, 2012). Van der Waals adını alan bu bağlar zayıf bağlar olarak nitelendirilirler.

Adsorpsiyon, temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir. (Sarıkaya, 1993).

- Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak ifade edilebilir.
- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka (monolayer) şeklinde olabilirken fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü (multilayer) tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur



Şekil 2.4 Adsorbsiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Gelişim Hachette)

Difüzyon mekanizmasının dışında, adhezyon kuvvetleri de katı maddenin yüzeyine tutunmasında etkilidir. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri olmak üzere üç etki ile gerçekleşir. Yüzeyde kompleksleşme ile elde edilen modelde, çözelti içindeki maddenin adsorban yüzeyi üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması söz konusudur. Adsorbanın yüzeyi, bulunduğu ortamın asidik ya da bazik durumuna bağlı olarak fonksiyonel gruplar barındırır. Çözelti fazında bulunan adsorplanan madde, katı faz yüzeyinde bulunan bu fonksiyonel gruplara tutulur (Gregg, S.J., 1982).

2.8.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 2.5 te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı (ΔH)	Düşük	yüksek
spesifiklik	spesifik değil	oldukça spesifik
sıcaklık aralığı	düşük sıcaklıklarda önemli	geniş bir sıcaklık aralığında mümkün
adsorpsiyon kuvvetleri	adsorbatta polarizasyon oluşabilmesine rağmen elektron transferi yok	Adsorbat ve yüzey arasında elektron transferiyle bağ oluşumu
tersinirlik	hızlı, aktif değil, tersinir	aktif, yavaş olabilir, tersinmez

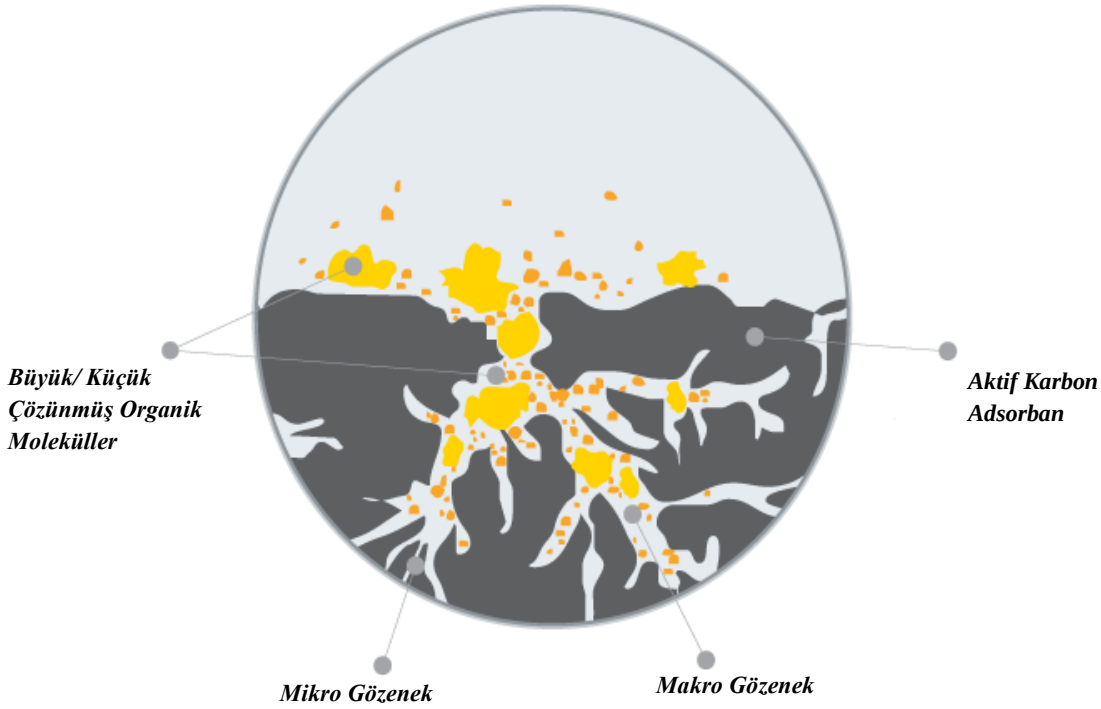
2.8.2 Adsorpsiyona etki eden parametreler

Proses aşaması karışık olan adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon sürecine bir çok parametre etkili olur. İster laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda isterse endüstriyel uygulamalarda olsun kullanım için seçilmiş olan adsorbanın ve kullanılacak olan adsorbanın optimum çalışma koşullarının tespitinde hangi parametrelerin adsorpsiyon işlemi için ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gerekli bir adımdır. Genel olarak adsorpsiyon prosesi için etkili olan parametreler; adsorban, adsorplanan madde ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir (Kaçan, 2011).

Adsorplanan maddenin kimyasal yapısı, adsorpsiyon sisteminde direkt olarak etkili bir parametredir. Adsorplanacak moleküllerin çözelti içindeki çözünürlüğü yüksek olduğunda, ortamda kalmak isteyip adsorban yüzeyine ilgilerinin daha az olacağı kabul edilmektedir. Yani aynı ortamda bulunan türlerden hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Benzer biçimde yapısında farklı grupları barındıran molekülün katı adsorban yüzeyinde tutulması molekülün yapısındaki hidrofobik uçlar tarafından meydana gelecektir (Weber, 1972).

Adsorbana ait bir diğer fiziksel özellik olan gözenek yapısı; adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyutu dağılımı anlaşılır. The International of Pure and Applied

Chemistry (IUPAC) adsorban olarak kullanılan maddeler için, gözenek boyut sınıflandırmasını yarıçapa göre dört sınıfa ayırmıştır (Küçükgül, 2004). Buna göre yarıçapı 500 nm'den büyük olan gözenekler makro gözenek, 20 ile 500 nm arasındaki gözenekler mezo gözenek, 0.4 ile 1 nm aralığındaki gözenekler mikro gözenek ve 0.4 nm'den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılır (Özçimen, 2007). Şekil 2.5'te aktif karbonda organik moleküllerin adsorplanması görsetilmektedir. (<http://www.atienzanaturale.com/faq.php>)



Şekil 2.5 Aktif Karbonda Organik Moleküllerin Adsorplanması

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorplanan maddeyi yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir (Özçimen, 2007).

Adsorpsiyonda, tanecik boyutunun da gözenek yapısı ve yüzey alanı kadar etkisi vardır. Belirli miktar adsorban, adsorpsiyon prosesinde daha küçük parçalar şeklinde yer aldığı birim miktar adsorbanın yüzeyde tutacağı molekül miktarı artacaktır (Kirk-Othmer, 1992).

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon veriminde önemli bir etkidir. Adsorpsiyonun

endotermik ya da ekzotermik olmasına bağı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir (Li et al., 2008). Endotermik bir proseste artan sıcaklık miktarı ile birlikte artış göstermeye başlayan, adsorbanın bir molekülü adsorplama kapasitesi, ekzotermik bir proseste de sıcaklığın azalmasıyla birlikte azalır. Sonuç olarak sıcaklık ile orantılı olarak adsorbanın adsorplama kapasitesi değişiklik gösterir.

Adsorplanan maddenin çözelti içerisinde hangi formda olacağını pH değeri belirler. Bilindiği gibi moleküller belirli bir pH aralığında bir çözücü içerisinde çözünürken bu aralıkların dışına çıkıldığında çökelme olabilir. Genel olarak, maddenin pH'ının nötral olduğu aralıkta, adsorpsiyon hızı en yüksektir (Gregg, 1982).

Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf haline göre daha az adsorplanacaktır. Bunun nedeni adsorplanmak istenen maddenin ortamda bulunan diğer iyonlarla rekabet halinde bulunması ve daha az sayıda adsorbanın merkezine tutunmasıdır. Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir (Li et al., 2008).

2.8.3 Adsorbsiyon izotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanır. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınç, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağıdır (Yıldız Teknik Üniversitesi, 2011).

Adsorban miktarının, adsorban gramı başına adsorplanan madde miktarının, sabit sıcaklıktaki, basınç ya da konsantrasyon değerine karşı grafiğine adsorpsiyon izotermidir (Levine, 2009).

Adsorpsiyon izotermi olarak en çok Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi kullanılmaktadır.

Langmuir izotermi

Katı ve sıvı yüzeyler arasındaki ince molekül katmanlarını inceleyen kolloit araştırmaları ve biyokimya alanında önemli katkılarda bulunan ve bu çalışmalarıyla 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanan Amerikalı

fizikokimyacı Irving Langmuir (1881–1957) bazı basınç ve ısı koşullarından kaynaklanan kinetik bir adsorpsiyon kuramı geliştirmiştir. Bu kuramın temelindeki düşünce, serbest bir gaz ile adsorban arasında, durağan bir denge durumunun oluşmasıdır. Söz konusu denge, belirli bir sürede katı yüzeyinde adsorplanan molekül sayısının, yüzeyi terk ederek gaz fazına geçen molekül sayısına eşit olduğu bir durumdur. Adsorplanan gaz tabakasının, tek molekülü olduğu kabul edilir (Langmuir, 1918). Tek tabaka adsorpsiyon için en basit model Langmuir modelidir (Mckay, 1996).

Langmuir izotermi aşağıda ki durumları doğru kabul etmiştir (Kaçan, 2011):

- Adsorplanmış olan madde tek tabaka molekülü halindedir
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, maddenin miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da daha önce bir tek tabaka molekül tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir, dissosiyasyon halinde teori geliştirilebilir.

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2.1)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (2.2)$$

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

C_e = Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

q_e = Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e değerlerine karşı C_e/q değerleri göz önünde tutularak bir grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası $1/q_{maks}$ ve $1/q_{maks} \cdot b$ değerlerini verir. Langmuir adsorpsiyon entalpi sabitinin (b) düşük bir değere sahip olması, adsorbanın adsorplanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}), adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleşebileceği bağlanma bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (q_e) ise katı yüzeyinde bulunan ve adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir (Sarıkaya, 1997; Gürboğa, 2004).

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.3)$$

Buradaki C_0 başlangıç konsantrasyonudur. B (L/mg) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir (Sarıkaya, 1993). R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1977):

$0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.

$R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.

$R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich İzotermi

1906 yılında Freundlich bilinen en eski sorpsiyon izoterm denklemini sunmuştur (Freundlich, 1906). Bu deneysel modelle heterojen yüzeyler üzerine çok tabakalı sorpsiyon aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

bu eşitlik lineerleştirildiğinde ise (2.5) eşitliği elde edilir.

$$\text{Log} q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte ;

q_e : adsorbatın adsorbana oranı (mg/g)

C_e : adsorbatın ana çözeltide ki derişimi (mg/L)

k_f ve n : adsorban, adsorbat ve sıcaklığa bağılı değışen sabitleri ($0 < a < 1$) ifade etmektedir.

Bu eşitliğe göre $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden a ve $\log k_f$ ifadeleri bulunabilir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin ve Radushkevich mikropor hacimlerinin dolması ile meydana gelen adsorpsiyonu açıklamak için bir teori ileri sürmüştür. Bu yaklaşım çıkış noktasını Eucken ve Polonyi tarafından öne sürülen adsorpsiyon potansiyel teorisinden almaktadır. Dubinin adsorpsiyon potansiyelini negatif yönde bir iş olarak, $A = -\Delta G$, ele almış ve adsorpsiyon ile termodinamik arasında bir ilişki kurmuştur. Geliştirdikleri kurama göre adsorbe olan katman çok tabakalıdır o yüzden Langmuir gibi iki boyutlu olarak ele alınmaz. Yüzey homojen değildir ve sorpsiyon potansiyeli sabit kabul edilmez.

D-R İzoterm eşitliği,

$$X = X_m \exp (-KC^2) \quad (2.6)$$

şeklinde verilir.

Bu eşitliği doğru denklemi haline getirmek için logaritmasını alırsak,

$$\ln X = \ln X_m - K\epsilon^2 \quad (2.7)$$

şekline dönüşür. Bu denklemde,

X : adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mol/g)

X_m : Adsorpsiyon kapasitesini (mol/g)

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

C : Polanyi Potansiyeli C : $RT \ln (1+1/C)$

C : Maddenin çözeltideki derişimi (mol/L)

R : Gaz sabiti (8.13 10⁻³ kJ/(molK))

T : Sıcaklığı (K) ifade eder.

$\ln X$ ile ϵ^2 arasında çizilen grafiğin eğiminden K sabiti elde edilir. Ortalama Sorpsiyon Enerjisi (E): bir mol maddenin çözeltiden katı yüzey üzerine tutunduğunda serbest enerji değişimidir. Ortalama sorpsiyon enerjisi,

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

eşitliği ile hesaplanır.

E değeri adsorpsiyon olayında etkin olan reaksiyon mekanizması ile ilgili fikir verir. Eğer E değeri 8–16 kJ/mol aralığında ise iyon değişimi söz konusudur. Eğer E değeri $E < 8$ kJ/mol ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetler etkindir, $E > 16$ kJ/mol durumunda adsorpsiyona etki eden mekanizma partikül difüzyonudur (Sarıkaya, 1997).

2.9 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Aktif Karbon/PAN küreleri üzerine uranyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH^0), standart entropi değişimi (ΔS^0), ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.10)$$

Eşitliklerde, R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T, mutlak sıcaklıktır (K). Dağılma katsayısı, K_d , katı fazdaki madde miktarının sıvı fazdaki madde miktarına oranı olarak tanımlanır. Bu eşitliklerde ki C_i ve C_e sırasıyla uranyumun başlangıç ve denge derişimi (mg L^{-1}), V çözelti hacmi (mL) ve m ise adsorbanın kütlesidir (g). $\ln K_d$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve eksen kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. ΔG^0 değeri ise yukarıdaki eşitlikten bulunmuştur.

3- MATERYAL VE METOD

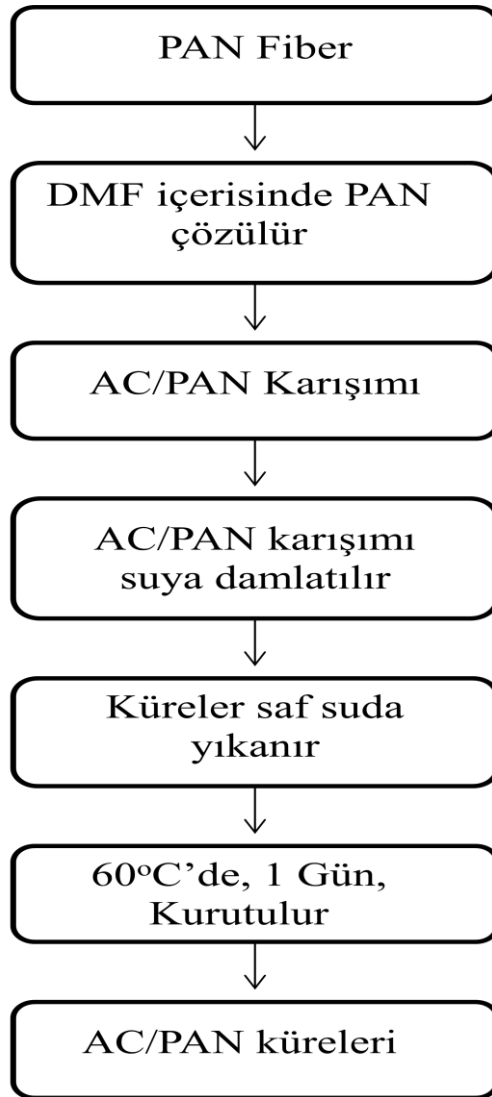
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

- Uranyum, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Aktif Karbon, Merck
- Amonyak, NH_3 , M:17 g/mol, Merck
- N, N-Dimetilformamit (DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, d:0,94 g cm⁻³, M:73.10 g/mol, Merck
- Poliakrilonitril Fiber (PAN), kimyasal bileşimi akrilonitril-vinilasetat kopolimeri olup, vinil asetat içeriği % 7.87 olarak saptanmıştır (Altaş, 1988), Yalova-Aksa Akrilik Sanayi A.Ş.
- Polioksietilen sorbitan monooleat (Tween-80), $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$, d:1.07 g cm⁻³, M:1310 g/mol, Merck
- Hidroklorik Asit, HCl, M:36.5 g/mol, Merck
- Sodyum karbonat, Na_2CO_3 , M:106 g/mol, Merck
- Nitrik asit, HNO_3 , % 65, d:1.39 g cm⁻³, M:63 g/mol, Merck
- Filtre kâğıdı, (Whatman No. 41)
- Damlatma ucu ve Mikropipet
- Analitik Hassas Terazî (Sartorius marka, CPS 224)
- Metrohm 645 pH metre
- IKA Kontakt Termometre ve Manyetik Karıştırıcı
- Termostatlı çalkalayıcılı su banyosu (GFL 1086)
- İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 2000DV)
- Taramalı Elektron mikroskopu (SEM, Phillips XL-30S FEG)
- Yüzey alanı ve Porozite cihazı (Micromeritics ASAP 2020)
- Fırın (NÜVE Marka MF 120)

3.2 AC/PAN Kompozit Kürelerinin Hazırlanması

3.2.1 Uygulanan genel proses

Farklı tip sıvı radyoaktif atıkların yönetiminde çeşitli kompozit adsorbanlar uygulama alanı bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacına bağlı olarak AC/PAN kompozit küreleri sulu nükleer atıklardan uranyumun adsorpsiyonu için üretilmiştir. AC/PAN kompozit kürelerinin üretim aşaması çizelge 3.1 deki gibidir.



Çizelge 3.1 AC/PAN Kürelerinin Hazırlanması

İlk olarak DMF (N, N-Dimetilformamit) içerisinde çözünen PAN'ın üzerine aktif karbon ilave edilerek homojen bir görünüm olana kadar manyetik karıştırıcı

ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım pipet yardımıyla deiyonize saf su içerisinde dikey olarak damlatılmıştır. Oluşan küreler çözgenler uzaklaşmaya kadar deiyonize su ile yıkanarak kurutulduktan sonra uranyum alım denemeleri için kullanıma hazır hale gelmiştir. Şekil 3.1 de AC/PAN kompozitinin suya damlatılması, şekil 3.2 de ise AC/PAN kompozit küreleri görülmektedir.



Şekil 3.1 AC/PAN Kürelerinin suya damlatılması



Şekil 3.2 AC/PAN Küreleri

3.3 AC/PAN Kompozit Kürelerinin Karakterizasyonu

Nükleer Bilimler Enstitüsünde bulunan Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı cihazı, adsorbanların BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımının incelenmesi için kullanılmıştır.

Sentezlenen kompozit adsorbanların yapılarını aydınlatmak için SEM analizi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan Philips XL-30S FEG marka cihaz kullanılmıştır.

3.3.1 BET yöntemi ile adsorbanın yüzey alanı ve porozite analizi

Yüzey alanı ölçümü bir adsorbanın karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Yüzey alanı temelde, BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir.

Branauer, Emmett ve Teller' in türettiği BET izoterm eşitliği,

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(C-1)P}{V_m c P_0} \quad (3.1)$$

şeklindedir. Bu bağtıda,

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hacmi (mL),

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış olan maddenin doymuş buhar basıncı (atm),

V_m : Yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki hacmi (mL),

c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabittir.

Yatay eksene P/P_o değerleri, dikey eksene $P/V(P_o-P)$ değerleri yerleştirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m$ c' yi, ordinatı kestiği nokta da $1/V_m$ c' yi verir. Bu iki eşitlikten yararlanarak V_m ,

$$V_m = \frac{1}{\text{eğim} + \text{kesişme}} \quad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bir molekül gaz tarafından kaplanan S_o yüzeyi bilinirse adsorbanın toplam yüzeyi hesaplanabilir. V_m hacmindeki molekül sayısı,

$$n = N \frac{V_m}{22400} \quad (3.3)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada,

N : Avogadro sayısı,

V_m : 0°C' de 760 mmHg basıncında ölçülen hacimdir (cm^3).

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunur. Elde edilen bütün numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenir. Gazların adsorpsiyon işlemi yaklaşık 0.1-0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 200°C sıcaklığında ve 10-3 mmHg vakum altında 2 saat süre ile degaz işlemine tabi tutularak yapılır. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam sıcaklığı ayarlanır (azot gazı için -196°C ve karbondioksit gazı için 0°C). Ölçülecek gazın cinsine göre, uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanarak işlem tamamlanır (Akyıldız, 2007).

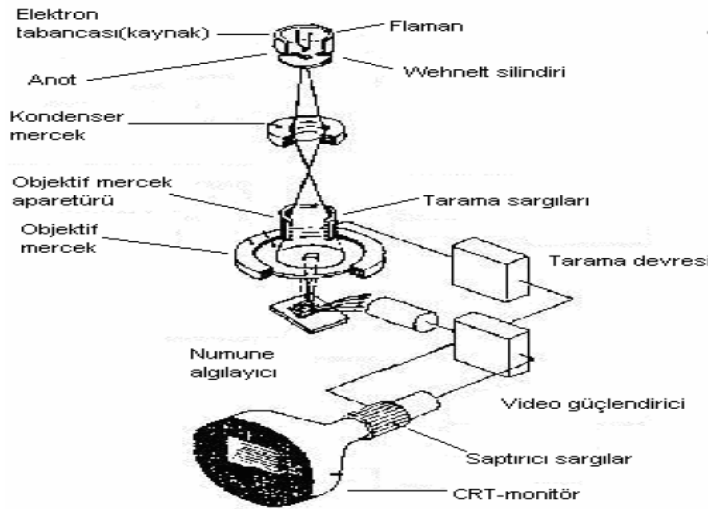
3.3.2 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) (Gündoğdu, 2010)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin

birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu, bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımının yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965’de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

SEM’de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (şekil 3.5). Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000 kat büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm ’dir (Scanning Electron Microscopy (SEM), 2011).



Şekil 3.3.SEM’ in şematik yapısı.

3.4 AC/PAN Kompozit Adsorbanları ile Uranyum Alım Denemeleri

Uranyum alım denemeleri için 5 farklı parametre seçilmiştir. Bunlar; pH, çalkalama süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık ve katı-sıvı oranıdır. Parametrelerin incelenmesinde alım denemeleri batch (kesikli) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan uranyum çözeltilerinin pH'ları HNO_3 ve Na_2CO_3 ile ayarlanmıştır. Batch yöntemi termostat kontrollü çalkalayıcıda 115 devir/dak.'da gerçekleştirilmiştir. Deneylerde AC/PAN küreleri (0.1 g) uranyum çözeltilisinin değişen konsantrasyonlarında çalkalanmışlardır. Katı-sıvı ayrımı filtrasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Alım denemeleri sonrası çözeltilerdeki uranyum değişimleri indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi Perkin-Elmer Optima 2000DV marka ICP-OES ile ölçülmüştür. Yüzde uranyum adsorpsiyon verimleri ve uranyum katı ve sıvı faz arasındaki değişim katsayıları K_d (mL g^{-1}), aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3.4)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (3.5)$$

K_d = Dağılım Katsayısı (mL/g)

C_i = Başlangıç uranyum derişimi (mg/L)

C_e = Dengedeki uranyumderişimi (mg/L)

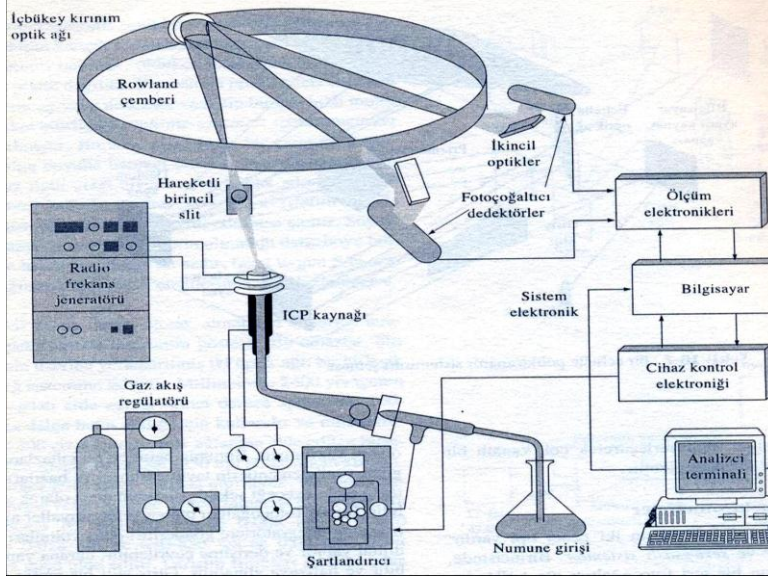
V = Çözelti hacmi (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

3.5 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) (Skoog et. Al., 1998).

Günümüzde ppm veya ppb mertebesinde olan elementlerin saptanması için temelde iki analitik metot uygulanır. Bu metotlardan biri atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), diğeri ise plazmanın söz konusu olduğu spektroskopi yöntemidir.

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer), birçok elementin aynı anda hem nitel hem de nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir.



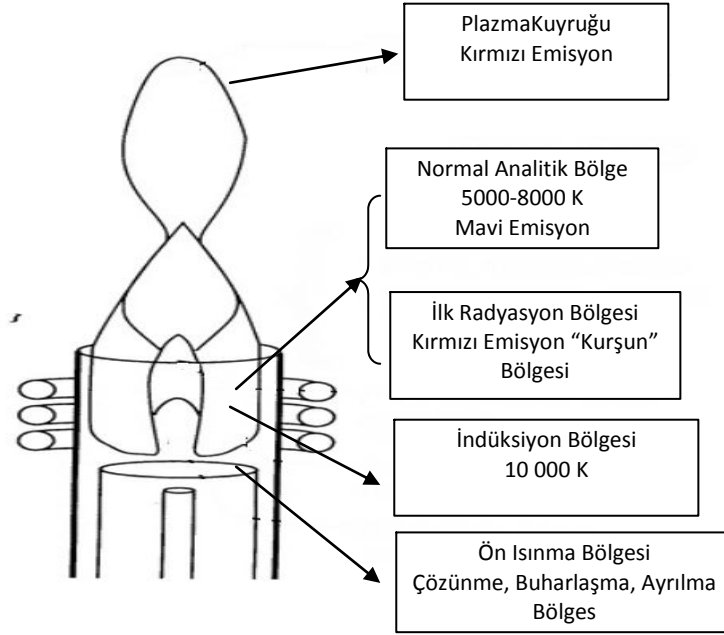
Şekil 3.4. ICP-OES cihazı

Şekil 3.3'te ICP-OES cihazının şematik görünümü verilmiştir. Buna göre; ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

ICP-OES cihazı ile yapılan analizlerin bazı avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

Bir radyo frekans yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini, içerisinde argon bulunan oldukça küçük bir hacimde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar (Skoog et al., 1998). Plazmada dört sıcaklık bölgesi bulunur; uyarılma, iyonizasyon, elektron ve gaz sıcaklıkları. Her durumda tipik olarak Plazma sıcaklık aralığı 7000–10000 K arasında değişir (Perkin Elmer, 2000).



Şekil 3.5 Plazma şematik gösterimi (icp-oes.com, 2010).

Plazmaya giren örnekte önce çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra parçacıklar buharlaşır ve gaz fazındaki moleküler türler meydana gelir. Moleküler türler yeterli iyonlaşma enerjisi alarak atom veya iyonları oluştururlar. Atom, plazmadan gelen yüksek enerjiyi absorplayarak uyarılmış seviyeye geçer. Emisyon, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

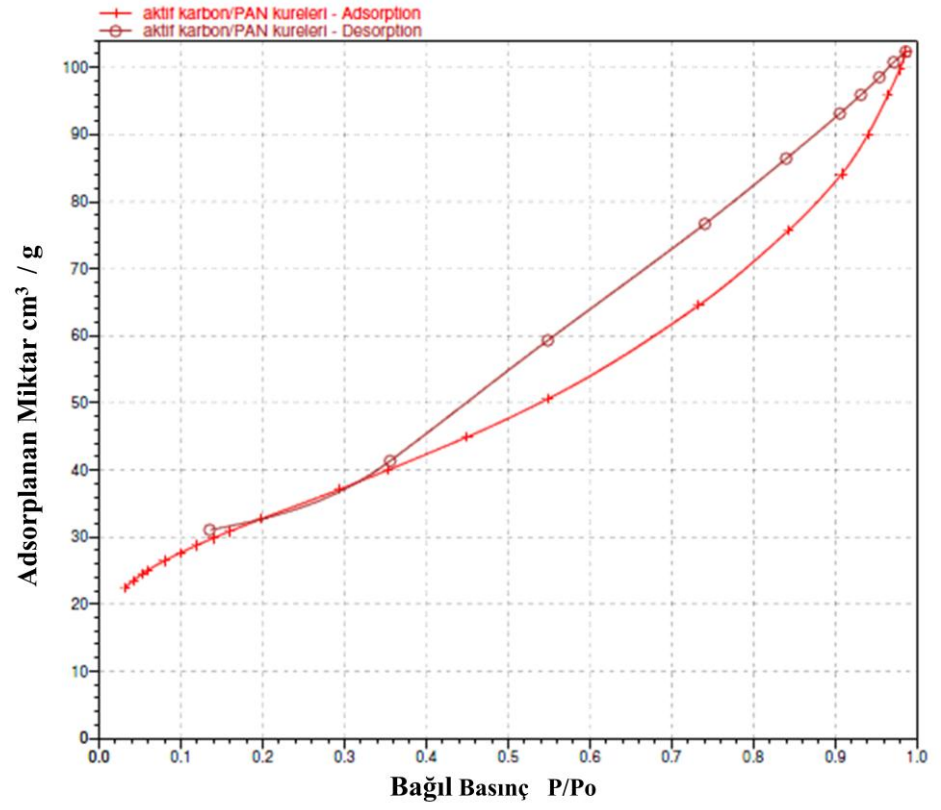
4.1 AC/PAN Kompozit Adsorbanının Hazırlanması

0.25 g PAN üzerine, 5 mL DMF (N, N-Dimetilformamit) ilave edilerek yaklaşık 50°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak çözünmüştür. Oluşan çözelti üzerine 1 g aktif karbon eklenerek homojen bir görünüm elde edilinceye kadar yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Çözelti, istenilen viskozite değerine geldiği anda mikro pipet yardımı ile içinde 50 mL deiyonize su bulunan mezür içerisine belirli bir mesafeden damlatılarak (bkz. Şekil 3.1) AC/PAN kompozit küreleri elde edilmiştir. Elde edilen küreler süzgeç kağıdı ile süzülerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan AC/PAN kompozit küreleri çözgeni uzaklaşmıca kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra küreler 60°C de 1 gün boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır. 1 günün sonunda etüvden alınan küreler uranyum alım denemeleri için kullanıma hazır hale gelmiştir (bkz. Şekil 3.2).

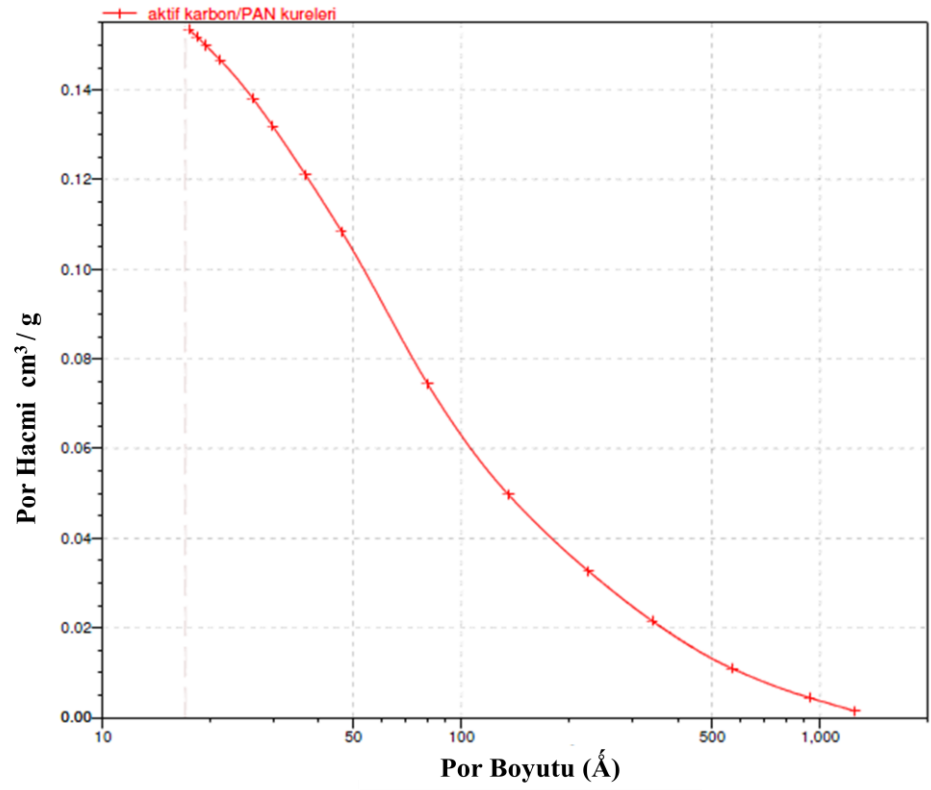
4.2 AC/PAN Kompozit Adsorbanının Karakterizasyonu

4.2.1 Yüzey alanı ve por analizi

AC/PAN kompozit adsorbanlarının yüzey alanı ve por analizi, yüksek hızlı Yüzey Alanı Analizörü (Micromeritics ASAP 2020 model) ile yapılmıştır. Adsorbanın yüzey alanı $118.7184 \pm 0.2294 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. AC/PAN kompozit adsorbanının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini şekil 4.1 'de görülmektedir.



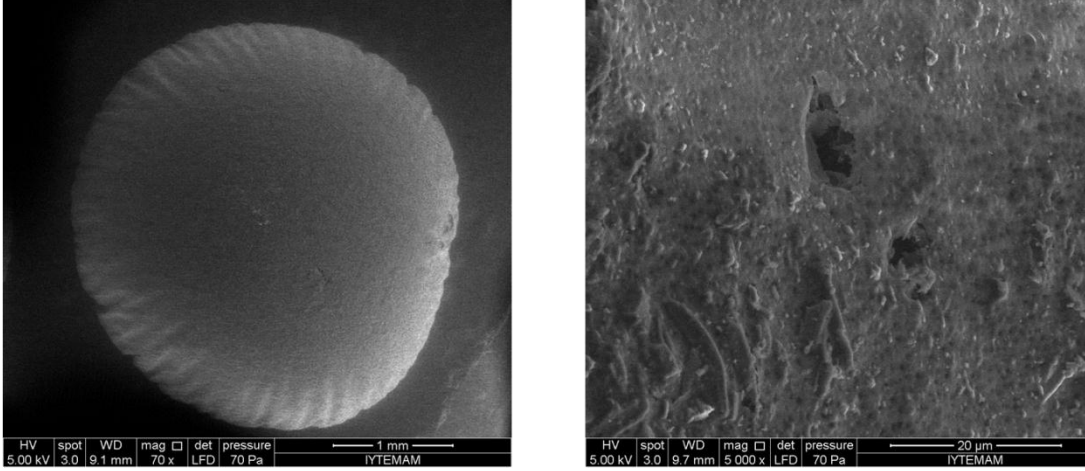
Şekil 4.1 AC/PAN Kompozit Adsorbanının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.2 AC/PAN Kompozit Adsorbanının por boyutu dağılım eğrisi

4.2.2 SEM Analizi

AC/PAN Kompozit Adsorbanının yapılan SEM analizi sonucu elde edilen görüntüleri şekil 4.3 te görülmektedir. Şekiller incelendiği zaman üretilmiş olan AC/PAN Kompozit kürelerinin yüzeylerinin düzensiz por yapısına sahip başka bir ifade ile heterojen yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 AC/PAN Kompozit Adsorbanının SEM görüntüleri

4.3 U-Th-Sr ile alım denemeleri

AC/PAN kompozit küreleri sulu çözeltilerden inorganik maddelerin alınması için hazırlanmıştır. Bu amaçla sulu çözeltilerden uranyum, toryum ve stronsiyum gibi inorganik maddelerin alım denemeleri 10 mL, 100 ppm konsantrasyonda 0.1 g adsorban kullanılarak 30°C sıcaklıkta 1 saat çalkalanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda düşük pH'larda dahi AC/PAN kompozit kürelerinin uranyuma karşı daha seçici olduğu görülmüştür. Buna karşılık AC/PAN Kompozit kürelerinin toryum ve stronsiyuma karşı seçiciliği yadsınamaz derece olup ileride yapılacak çalışmalar için iyi bir referans noktası oluşturmuştur. Yapılan denemeler sonucunda elde edilen veriler çizelge 4.1 de görülmektedir.

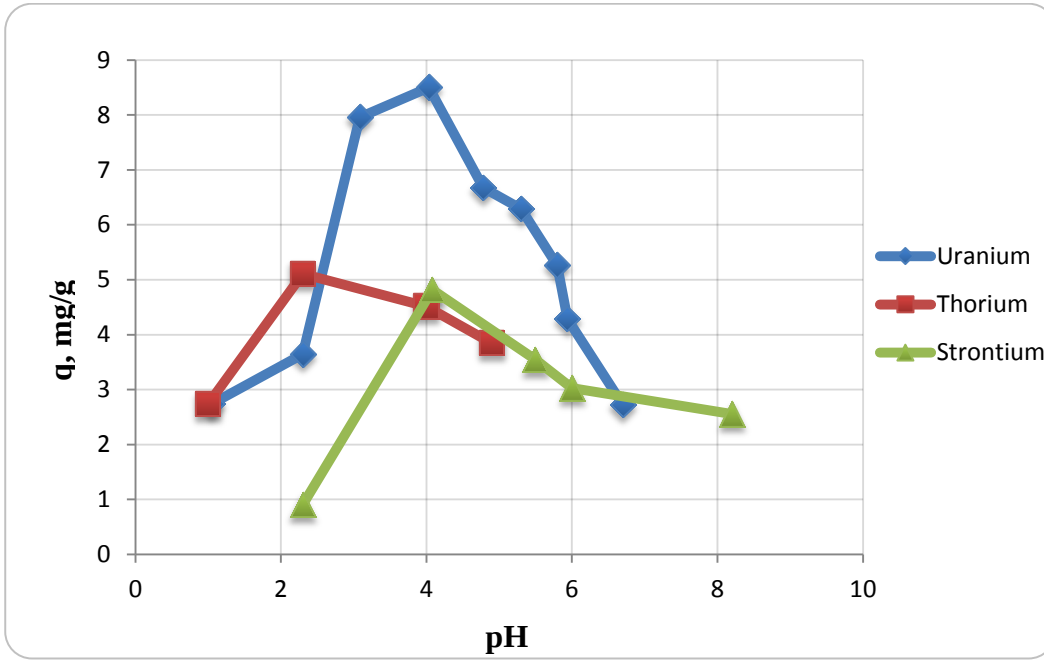
Çizelge 4.1 AC/PAN kompozit adsorbanlarının Uranyum, Toryum ve Stronsiyum için sulu çözeltilerden alım denemeleri ($m=0.1$ g, $V=10$ mL, $C_0=100$ mg L⁻¹ $t=60$ dak, $T=30$ °C).

Element	pH	Verim (%)	q (mg/g)	K _d (mL/g)
U	1.05	26.50	2.74	36.21
	2.3	38.29	3.64	58.50
	3.082	78.11	7.96	354.11
	4.035	84.21	8.50	518.76
	4.78	73.90	6.68	274.82
	5.3	63.59	6.29	170.98
	5.8	52.61	5.26	107.54
	5.94	47.63	4.28	93.89
	6.7	25.92	2.72	33.14
Th	0.997	32.26	2.73	46.95
	2.3	68.04	5.11	191.24
	4	55.99	4.51	122.71
	4.9	49.84	3.84	91.67
Sr	2.3	10.02	0.90	11.01
	4.083	46.91	4.82	87.30
	5.5	41.23	3.55	66.27
	6.002	29.78	3.03	42.26
	8.2	29.14	2.55	39.55

Nükleer endüstri faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atık sular asidik bölgeden bazik bölgeye kadar pek çok pH değeri gösterebilmektedir (Bhat et al., 2008). Ayrıca sorpsiyon çalışmaları sırasında çözeltinin pH değeri önemli bir faktör olarak kabul edilmelidir. pH'ın metal sorpsiyonu üzerinde iki tür etkisi vardır: birinci etkisi çözelti içerisinde metal iyonlarının çözünürlüğü ve çeşitliliği, ikincisi ise sorbent üzerindeki genel etkisidir. Çözeltinin bileşimi ve pH'ın güçlü

fonksiyonu çeşitli uranyum(VI) türlerinin göreceli bolluğudur. (R.P. Han et al., 2007).

Yukarıda yapılan sulu çözeltilerden inorganik maddelerin alım denemeleri için U - Th - Sr kullanılmış pH'ları incelenmiş en iyi verimin uranyum için elde edildiği görülmüş ve çalışmanın uranyum üzerinden en iyi pH derecesi olan pH 4'te yapılması uygun bulunmuştur. Şekil 4.4 te AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum, toryum ve stronsiyum adsorpsiyonunda pH etkisi görülmektedir.



Şekil 4.4 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine Uranyum, Toryum ve Stronsiyum adsorpsiyonunda pH etkisi.

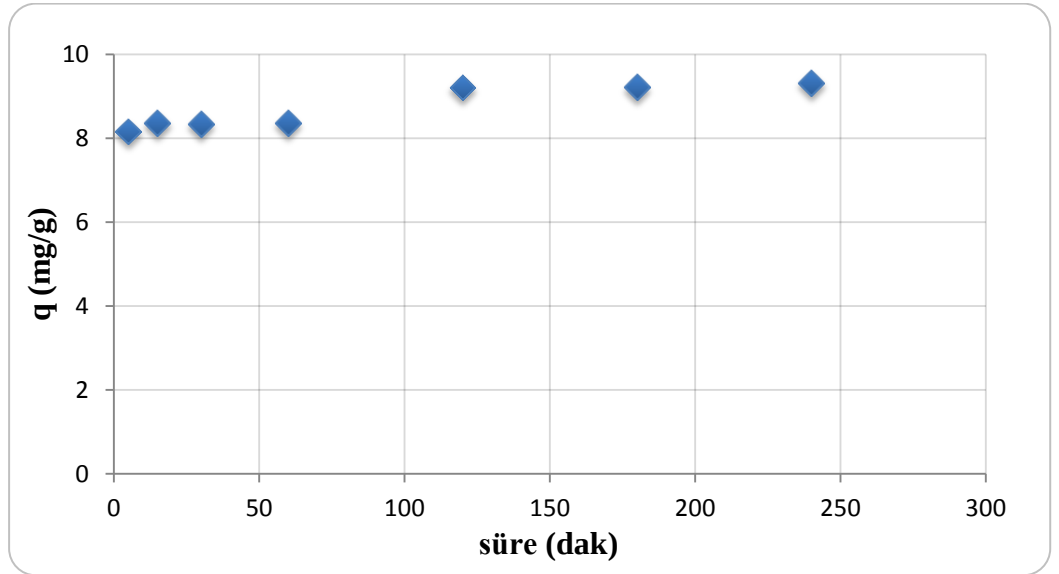
4.4 Kesikli Yöntem ile Uranyum Alım Denemeleri

4.4.1 Uranyum adsorpsiyonuna sürenin etkisi

AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisinin incelenmesi amacıyla sulu çözeltilerden uranyum alım denemeleri yapılmıştır. 10 mL, 100 ppm uranyum konsantrasyonundaki çözeltiler, 0,1 g adsorban ile pH 4'te, 30°C sıcaklıkta 5-240 dakika arasındaki sürelerde çalkalanmıştır. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.2 ve şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisi (pH=4, m=0.1 g, V=10 mL, $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, T=30 °C).

Süre (dak)	Verim (%)	q (mg/g)	K_d (mL/g)
5	83.41	8.47	502.61
15	84.28	8.56	536.19
30	86.51	8.79	641.06
60	85.20	8.66	575.53
120	96.93	9.85	3153.28
180	93.09	9.46	1348.12
240	94.96	9.65	1883.99



Şekil 4.5 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisi.

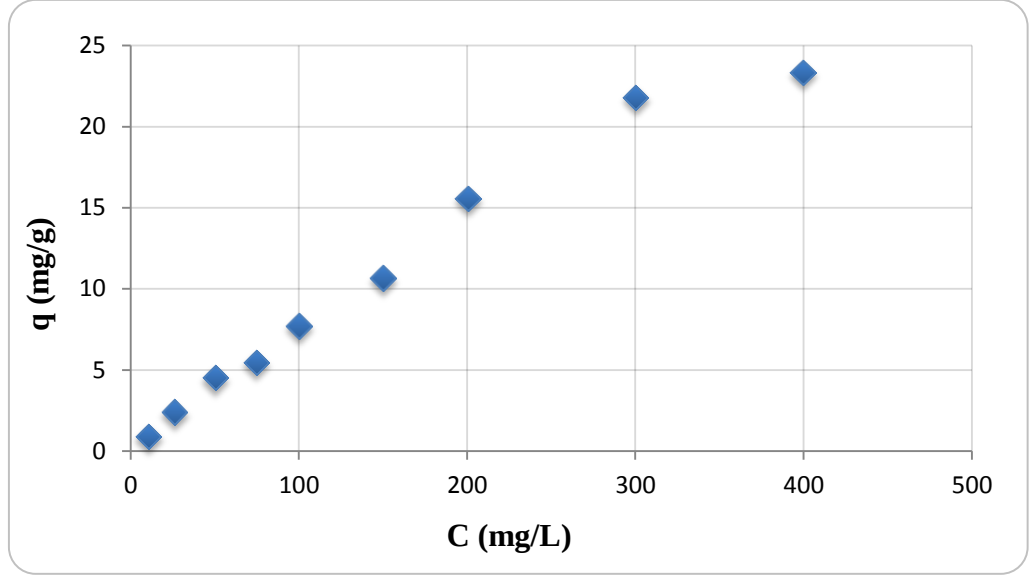
Şekil 4.5'teki sonuçlara göre çalkalama süresi 5 dakikadan 120 dakikaya artarken verim % 83.41'den, % 96.93'e artmaktadır. Aradaki % 13.52'lik fark bulunmaktadır. 120 dak'lık çalkalama süresinden sonra 240 dak'lık çalkalama süresinde ise verim % 1,97 azalmaktadır. Bu sonuçlara göre AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda 120 dak'lık çalkalama süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.

4.4.2 Uranyum Konsantrasyonunun Etkisi

AC/PAN Kompozit adsorbanı ile uranyum sorpsiyonu, uranyumun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak 10-400 ppm aralığında incelenmiştir. AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, uranyumun başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla, pH'si 4 olan, 0.1 g adsorbanla 30°C'lik sıcaklıkta 120 dak süreyle çalkalanmıştır. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3 ve şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, uranyumun başlangıç derişiminin etkisi (pH=4, m=0.1 g, V=10 mL, T=30 °C, t= 120 dak).

C _o (ppm)	Verim (%)	q (mg/g)	K _d (mL/g)
10	86.12	0.89	607.36
25	93.33	2.41	1384.73
50	91.66	4.52	1076.42
75	75.24	5.45	294.56
100	77.83	7.70	346.49
150	72.81	10.65	261.49
200	79.77	15.56	383.89
300	74.86	21.79	288.77
400	58.23	23.32	139.67



Şekil 4.6 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, uranyumun başlangıç derişiminin etkisi

Çizelge 4.3 ve şekil 4.6'dan da görüldüğü üzere 25 ppm uranyum derişiminde, AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerinde uranyumun dağılma katsayısı 1384.73 mL/g olarak saptanmıştır. Uranyum derişiminin artmasıyla uranyumun AC/PAN üzerinde uranyumun dağılma katsayısı azalmış ve 400 ppm uranyum derişiminde 139.67 mL/g'a düşmüştür. q değeri yani katıdaki adsorpsiyon miktarı giderek artmıştır. Bunun nedeni konsantrasyon arttığında katıda adsorplanan miktarın doğal olarak artmasıdır. Adsorpsiyon verimlerine bakıldığında, en yüksek verim yüzdesi % 93,33 ile 25 ppm uranyum çözeltisinin kullanıldığı denemede elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda verimin düşmesinin nedeni adsorpsiyonun, çözelti ve adsorban arasında denge kurulana kadar devam etmekte oluşu ve bu yüzden konsantrasyon arttıkça denge durumunun aşılması sonucu adsorbanın daha fazla adsorplayamaması olarak düşünülebilir. Çalışmalar sonucunda optimum konsantrasyon değeri 25 ppm olarak belirlenmiştir.

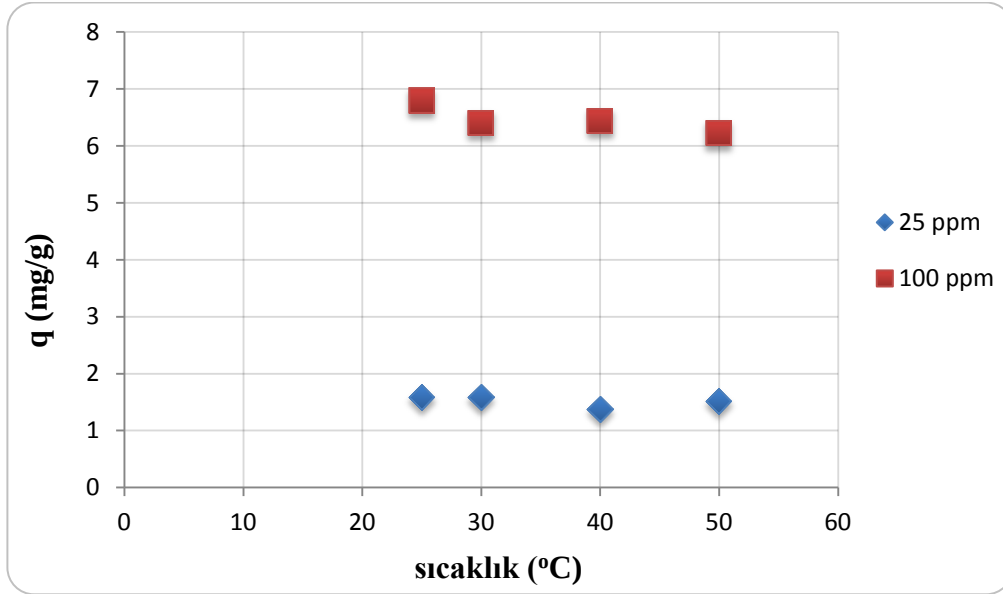
4.4.3 Sıcaklık etkisi

Sıcaklık ile adsorpsiyon arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalırken, kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon artmaktadır. (Suzuki, 1989).

AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda, sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, pH'si 4 olan, 25 ve 100 ppm'lik uranyum çözeltileri, 0.1 g adsorbanla 25, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklıklarda 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.4 ve şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi (pH=4, m=0.1 g, v=10 mL, q=0.1 g, t=120 dak).

Sıcaklık (°C)	% verim	q (mg/g)	K _d (mL/g)
25	88.78	1.59	753.84
30	86.99	1.59	648.90
40	75.03	1.37	292.20
50	80.89	1.51	420.65



Şekil 4.7 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi.

Çizelge 4.4 ve şekil 4.7'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uranyum adsorpsiyon veriminde düşme gözlenmektedir. En yüksek adsorpsiyon veriminin

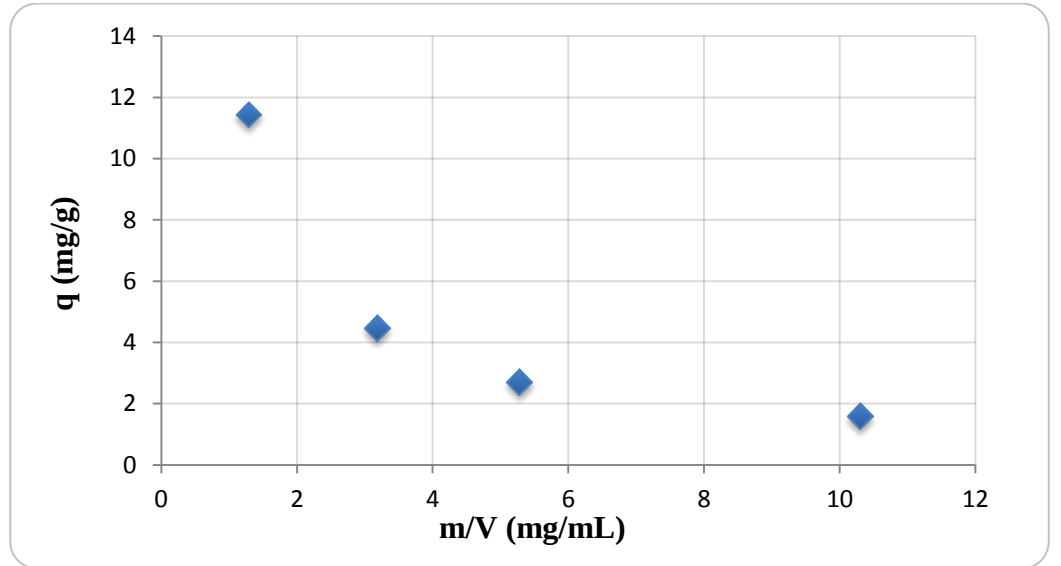
25°C’de gözlenmiş olması nedeniyle bu sıcaklık AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.

4.4.4 katı–sıvı oranı etkisi

Kullanılan adsorban miktarına bağlı olarak uranyum adsorpsiyonunun derişimi çizelge 4.5 ve şekil 4.8 te gösterilmektedir. Uranyum derişimi 25 ppm olan pH 4’e ayarlanmış 10 mL’lik çözeltilere 0.01 - 0.03 - 0.05 ve 0.1 g’lık adsorbanlar ilave edilerek 25 °C’de 120 dak’lık sürelerle çalkalandı. Uranyum adsorpsiyonunun adsorban miktarı ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.5 AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH=4, m=0.1 g, v=10 mL, T=25 °C, t=120 dak.)

Adsorban miktarı	m/V (mg/mL)	Verim (%)	q, mg/g	K _d (mL/g)
0,0129	1.29	78.60	11.44	2849.76
0,0318	3.18	75.66	4.47	978.17
0,053	5.28	75.84	2.70	594.62
0,1032	10.30	86.99	1.59	648.90



Şekil 4.8 uranyum adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

4.4.5 Optimum Uranyum Adsorpsiyon Koşulları

Uranyum alım denemelerinde elde edilen optimum koşullar şöyledir:

pH : 4

Uranyum Konsantrasyonu : 25 ppm

Çalkalama Süresi : 120 dakika

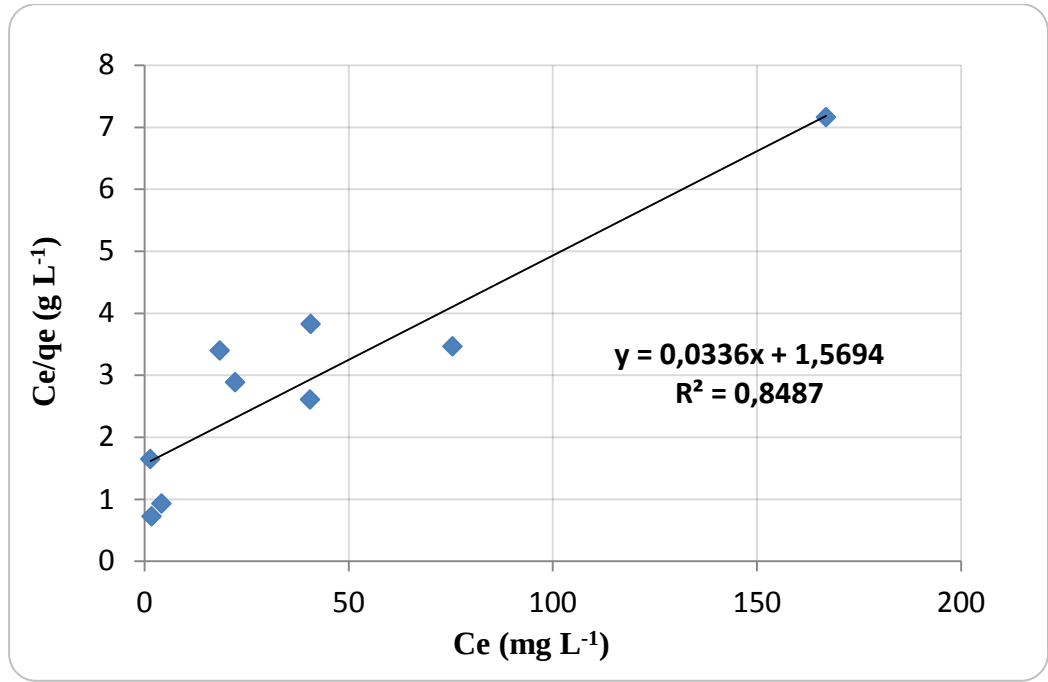
Sıcaklık : 25°C

Denemelerin sonucunda AC/PAN Kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda 5 denemenin sonucuna bağlı olarak ortalama verim % $81,4 \pm 1,6$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.6 Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

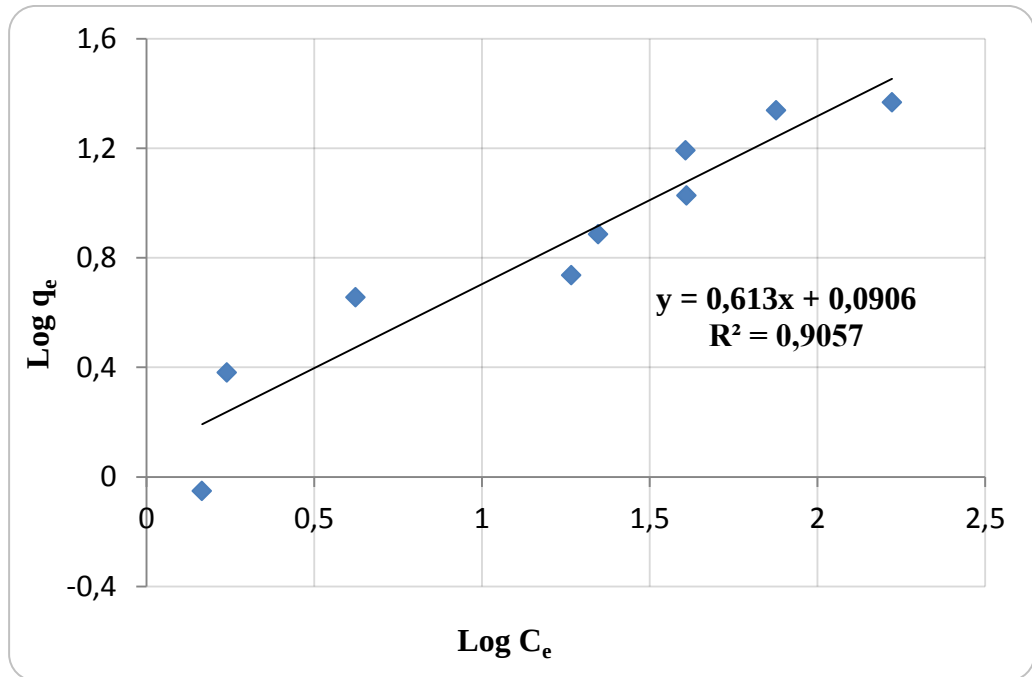
Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (Kütahyalı, 2002).

Çalışmada, adsorpsiyonu karakterize etmek amacıyla uranyum için 10 – 400 mg/L derişim aralığında 0.01 gr AC/PAN kompozit adsorbanı ile 120 dakika boyunca çalkalanması sonucu Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve bu izotermi incelenmiştir. Çizelge 4.6’ da bu denemelerin q ve Kd değerleri ile adsorpsiyon verimlerini göstermektedir. Uranyum adsorpsiyonuna ilişkin izotermi sırası ile Şekil 4.9, Şekil 4.10, şekil 4.11 ve çizelge 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.9 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin.

Bu çalışmada Langmuir sabiti b , 0.0466 L/mg, bağlanma bölgelerinin toplam sayısı (n_m) ise 26.8097 mg/g bulunmuştur. Langmuir sabitinin düşük bir değere sahip olması, adsorbanın maddeyi adsorplama eğilimi olduğu anlamına gelmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi de n_m yüksek bir değere sahiptir. R^2 değeri 0.8487 olarak hesaplanmıştır. Bu değer nispeten düşük bir değerdir.

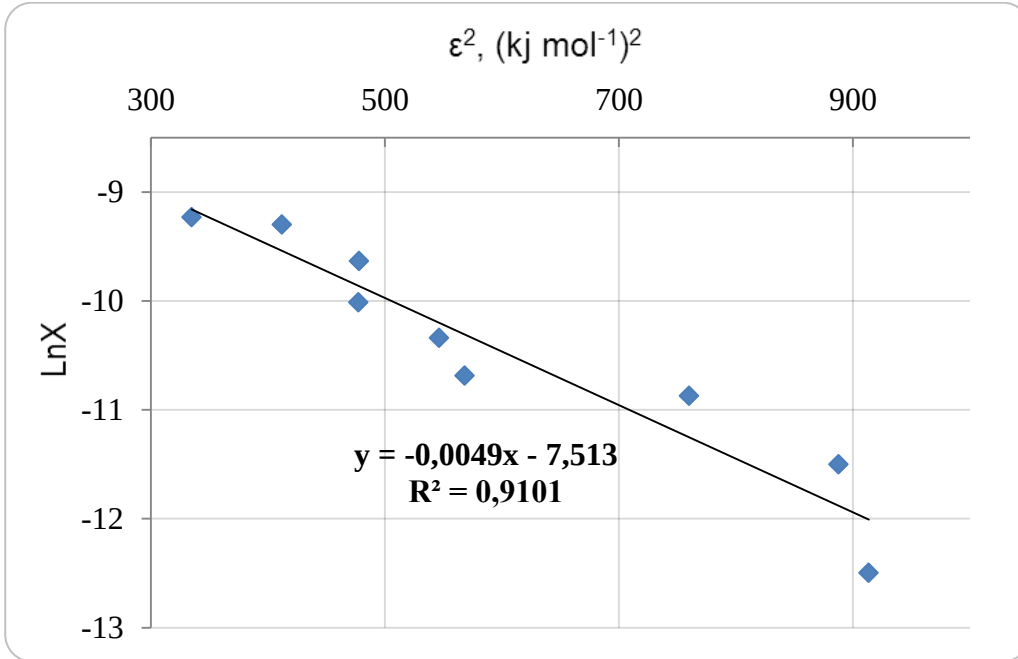


Şekil 4.10 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonunda Freundlich izoterminin.

Bu çalışmada R^2 değerinin Freundlich izotermine göre daha yüksek olması (0.9057) nedeniyle adsorpsiyon Freundlich izotermi ile açıklanabilir. Yani adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olma olasılığı söz konusudur.

Her iki izotermde de iyi korelasyon katsayılarına ulaşılma nedeni muhtemelen kullanılan materyalin yüksek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Eral ve Kütahyalı'nın (2004) aktif karbon üzerinde uranyum adsorpsiyonunu incelediği çalışmada Langmuir izotermine ilişkin korelasyon katsayısı 0.9702, Freundlich izotermine ilişkin korelasyon katsayısı 0.9546 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu görülmekle birlikte Freundlich izotermi ile ilgili hesaplamalar sonucunda da iyi bir korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Buna göre aktif karbon üzerine uranyum adsorpsiyonunda kapasite 28.49 mg/g bulunmuştur. Bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasitesi de aktif karbondakine benzer bulunduğu için AC/PAN kompozit adsorbanının da, aktif karbon gibi yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.11 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunda D-R izotermi

Çizelge 4.6 AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine Uranyum adsorpsiyonu izotermlerine ait parametreler.

Langmuir izotermi	n_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
	26.81	0.05	0.85
Freundlich izotermi	k_f (mg/g)	N	R^2
	1.92	1.76	0.91
D-R Parametreleri	E (kJ mol⁻¹)		R^2
	10.10		0.91

D-R verileri incelendiğinde uranyum için hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri 10.10 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu enerji değerinin iyon değişimi enerji aralığına ($8 < E < 16$ kJ/mol) girdiği görülmektedir.

4.4.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Birçok heterojen sistem için adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonun önemli olduğu bilinir ve pek çok durumda bu işlemler araştırılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon zamana bağlı işlemlerdir. Adsorbanın değeri ve dizaynı için adsorpsiyon oranını bilmemiz gereklidir. Ayrıca adsorbanın yeniden üretimi ve dizaynı için de desorpsiyon oranı önemlidir (Azizian, 2004).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerini doğru anlamak için iki temel bileşen; denge ve kinetik unutulmamalıdır. Adsorpsiyon/desorpsiyon işlemleri ile ilgili, termodinamik veriler, sadece bir sistemin son durumu hakkında bilgi verir fakat zaman içinde kimyasal özellikler içindeki değişiklikler, özellikle de değişimlerin oranları kinetik ile ilgilidir. Adsorpsiyon kinetiğinin gelişimi pek çok açıdan yüzey kimyası, adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmasının anlaşılması, kataliz, korozyon ve çözeltideki kirletici bileşenlerin giderimi gibi daha gerçekçi sorunlarla ilgilidir (Azizian, 2004).

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorbat-adsorban temas süresi yani tutulma süresi bulunur ve adsorpsiyonun hızına etki eden adsorpsiyon parametrelerinin anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho and McKay, 1999).

Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Adsorpsiyon mekanizmasında hareketlilik olduğu için çoğu zaman bu basamak ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen adsorbat bu alandaki durgun bölgeden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
- Adsorbat adsorbanın gözenek boşlukları boyunca ilerleyerek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareket eder.
- Son olarak da adsorbatın adsorbanın gözeneklerine tutunması gerçekleşir (sorpsiyon) (Sawyer, 1978; Keskinhan vd., 2003).

Adsorbanın içinde bulunduğu faz hareketsiz ise, en yavaş olan dolayısıyla adsorpsiyonun hızını belirleyen basamak 1. basamaktır. Akışkanın hareketi ile yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı azalacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı ve ilk basamakta iyi bir karıştırılma olduğu düşünülürse adsorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacakları için adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirleyecektir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını belirleyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Başibüyük ve Forster., 2003; Chu at al.,2002; Keskinhan vd., 2003).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler aşağıdaki gibi yazılabilir.

Birinci derece Lagergren eşitliği :

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (4.1)$$

Psuedo ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (4.2)$$

Yukarıda ki eşitliklerde

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabitini (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Psuedo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

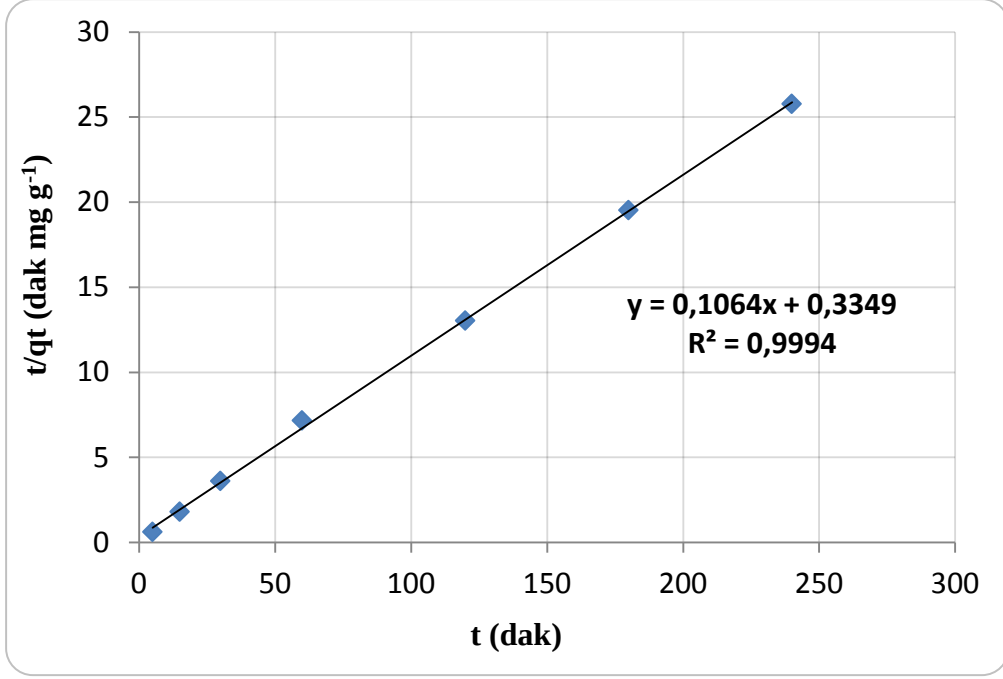
q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşılık ayrı ayrı grafiğe aktarılmasıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanabilir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar grafikler ile birlikte değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyonun hız basamağı bulunur. AC/PAN kompozit adsorbanı üzerine uranyum adsorpsiyonunun kinetiğini incelemek üzere, t/q_t 'ye karşı t 'nin grafiğinin çizilmesiyle elde edilen grafiğin eğiminden $1/q_e$ ve y eksenini kesitiği noktadan da $1/k^2 q_e^2$ bulunmuştur. Böylece dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (q_e) ve sorpsiyon hız sabiti (k_2) eğimden ve eğrinin eksenini kestiği noktadan hesaplanabilir.

Şekil 4.12'de t/q_t değeri ile t arasındaki ilişki görülmektedir. Çizelge 4.7 ise ikinci dereceden hız eşitliği ile ilgili verileri göstermektedir.



Şekil 4.12 Uranyumun AC/PAN kompozit adsorbanı ile adsorpsiyonunda t/q_t değerinin t değerine karşı grafiği

Çizelge 4.7 Psuedo ikinci derecede hız eşitliği ile ilgili sayısal değerler

q_e (mg/g)	k_2 (g/mg dakika)	R^2
9.3985	0.0338	0.9994

Pseudo ikinci derece hız eşitliği düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyon davranışlarının açıklanmasında kullanılmaktadır. Şekil 4.12 ve Çizelge 4.7’den de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının (R^2) 1’e çok yakın değeri adsorpsiyonun bu sisteme uyduğunu göstermektedir.

4.4.8 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

AC/PAN kompozit adsorban küreleri üzerine uranyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

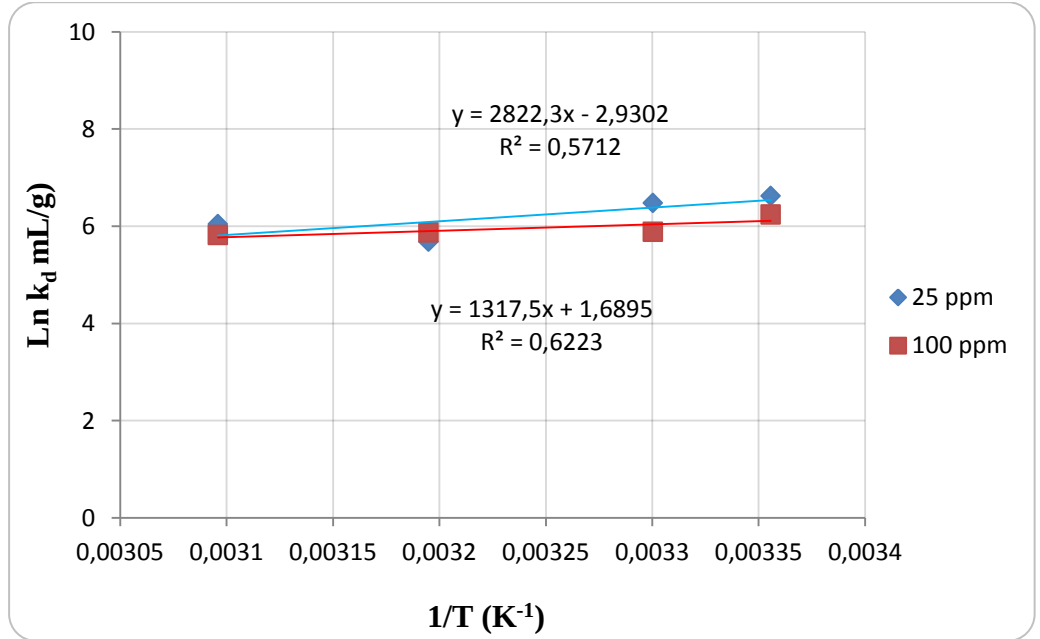
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.4)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (4.5)$$

Eşitliklerde, R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T, mutlak sıcaklıktır (K). Dağılıma katsayısı, K_d , katı fazdaki adsorbat derişiminin sıvı fazdaki adsorbat oranı olarak tanımlanır. Bu eşitliklerde ki C_i ve C_e sırasıyla uranyumun başlangıç ve denge derişimi (mg L^{-1}), V çözelti hacmi (mL) ve m ise adsorbanın kütlesidir (g). $\ln K_d$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve eksen kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. ΔG^0 değeri ise yukarıdaki eşitlikten bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda AC/PAN küreleri üzerine uranyum adsorpsiyonuna ilişkin $\ln K_d$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 4.13'te termodinamik parametreler ise Çizelge 4.8' de verilmiştir.



Şekil. 4.13 AC/PAN kompozit küreleri üzerine Uranyum adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ve $1/T$ arasındaki değişim.

Çizelge 4.8 AC/PAN kompozit küreleri üzerine uranyum adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.

Konsantrasyon (ppm)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			293	303	313	323
25	-23,46	0,02	-30,60	-30,85	-31,09	-31,334
100	-10,95	0,01	-10,52	-10,52	-10,52	-10,51

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi incelenen sıcaklık aralığında ΔH° ’ın negatif değeri uranyumun AC/PAN kompozit küreleri üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. ΔG° ’nin sıfırdan küçük olması ise prosesin kendiliğinden geliştiğini göstermektedir. ΔS° ’nin pozitif değeri katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığını göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada özellikle Nükleer Yakıt Çevrimi prosesinin her aşamasında değişik pH ve konsantrasyonlarda açığa çıkan uranyum atıklarının güvenli şekilde bertaraf edilebilmesine yönelik olarak asidik çözeltilerden uranyum iyonlarını ayırabilecek yüksek kapasiteli ve kararlı bir adsorban elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, organik bir bağlayıcı olan PAN fiberin kullanılması ile AC/PAN kompozit küreleri üretilmiştir.

Çalışmada, sulu çözeltilerden uranyumu uzaklaştırmak amacıyla sentezlenen küreselliği iyi, yüksek kapasiteli AC/PAN kompozit kürelerinin nükleer atık yönetiminde kullanımı ile ilgili çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar özet biçiminde aşağıda verilmeye çalışılmıştır.

Sulu çözeltilerden iz miktardaki elementlerin ayrılabilmesi amacı ile adsorpsiyon kapasitesi yüksek kompozitler üretilmeye çalışılmıştır. Üretilen kompozitlerin uranyum, toryum ve stronsiyum gibi farklı inorganik maddelerin çözeltilerden geri alım denemeleri yapılmış denemeler sonucunda AC/PAN Kompozit adsorbanlarının uranyuma karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. AC/PAN Kompozit adsorbanlarının uranyum alım denemelerinde kullanımına karar verilmiştir.

AC/PAN Kompozitlerinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve por analizleri ile yapılmıştır. Adsorbana ait SEM görüntüleri alınmıştır.

AC/PAN Kompozitlerinin uranyum alımında etkili olan pH, temas süresi, konsantrasyon, sıcaklık ve katı-sıvı oranı gibi parametreler incelenmiştir. pH etkisi 1-7, temas süresi 5-240 dakika, konsantrasyon 10-400 mg/L, sıcaklık 25-50 °C, katı-sıvı oranı 0.01-0.1 g aralığında incelenmiştir.

Uranyum adsorpsiyonunda, pH 1-4 aralığında adsorpsiyon veriminde artış gözlenirken (% 26' dan %84'e), pH 4-7 aralığında azalma gözlemlenmiştir (%84'den %25'e). Bu sonuçlar AC/PAN kompozit adsorbanının pH 4 de yani asidik bölgede bile yüksek verimle kullanılabileceğini göstermektedir. Temas süresinin artmasıyla, adsorpsiyon verimi artmaktadır. 5 dakika gibi kısa bir sürede %83 verime ulaşılırken, 120 dakikalık temas süresinde %96'lık uranyum

adsorpsiyon verime ulaşılmıştır. Sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye artışı ile uranyum adsorpsiyon verimi %88'den %80'e kadar düşüş göstermiştir. Katı-sıvı oranının 0.01 g'dan 0.1 g'a çıkmasıyla uranyum adsorpsiyon verimi %78'den %87'lere kadar artmıştır.

Adsorpsiyon işlemini karakterize etmek amacı ile Freundlich, Langmuir ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan korelasyon katsayısı en yüksek olan ($R^2=0.9057$) Freundlich izoterminin model olarak uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu da çok tabakalı adsorpsiyon olduğunu doğrulamaktadır.

D-R verileri incelendiğinde uranyum için hesaplanan ortalama serbest enerji $E=10.10$ kJ/mol bulunmuştur. Bulunan bu değer 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasında olduğu için; etkin adsorpsiyon mekanizmasının 'iyon değişimi' olabileceği sonucuna varılmıştır.

Hesaplanan termodinamik değerler sonucunda; adsorpsiyonun ekzotermik olduğu (negatif ΔH°), uranyumun kendiliğinden ve istemli olarak adsorbana tutunduğu (negatif ΔG°), bulunan pozitif entropi ΔS° değeri, ise; katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığı, sonucunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aksu, Z.**, 2001 Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7:79-84 pp.
- Akyıldız, H.**, 2007, H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 115.
- Altaş, Y.**, 1988, Mn-Fiber Yöntemi ile Sularda Radyum Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi ve Doğal Sularda Radyum Ölçümü, YL., E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü , İzmir, 51s.
- Annadurai, A., Juang, R. S. and Lee, DJ.**, 2002, “Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels”, *Water Science and Technology*, 47, 1, 185 –90 pp.
- Aslantaş, N.**, 2007, Demir, Bakır, Krom, Nikel ve Stronsiyumun Sulu Çözeltilerinde Aktif Karbonlarla Kompleksleştiriciler Varlığında Zenginleştirilmesi, Giderilmesi ve ICP-OES ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üni. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 68s
- Akyıl, S.**, 1996, Uranyumun Ayrılmasında Kompozit İyon Değiştiricilerin Geliştirilmesi ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi, PhD., E.Ü Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 104s.
- Aytekin, Y., Lübiç, C. ve Yamık, A.**, 1988, Kırka Tinkal Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması, 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 267-280s.
- Atık, E.**, 1994, Yaşlandırılabilir Bir Al-Al₂O₃ Kompozitinde Aşınma Dayanımı Açısından Optimum Mekanik Özelliklerin ve Üretim Şartlarının Belirlenmesi, (Bursa).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Azizian S.**, 2004 Kinetic models of sorption: a theoretical analysis Journal of Colloid and Interface Science 276, 47–52 pp.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F.**, 2003 An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, Process Biochem., 38:1311-1316 pp.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S.**, 1977, Fizikokimya, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 787s.
- Bhat, S.V., Melloa, J.S., Chaugule, B.B. and D’Souza, S.F.**, 2008, Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga, *Journal of Hazardous Materials* 158 628–635 pp.
- Bilim ve Teknik Yeni Ufaklara Dergisi**, 2006, İyonlayıcı Radyasyon, Nisan.
- Çakır, P.**, 2013, Zr-Sb Oksit/PAN Kompozit Küreciklerinin Sentezlenmesi ve Asidik Çözeltilerden Stronsiyum Alımının İncelenmesi, YL., Ege Üniversitesi.
- ÇAKMAK, M.E.**, 2006, Adsorpsiyon teorisi [online], Cornell University
- Çeçen, F., ve Aktaş, Ö.**, 2003, İlaç Endüstrisi Atık Sularının Arıtımında Aktif Çamur Toz Aktif Karbon İlavesinin Etkisi, SKKD Cilt 13 sayı 2 sh. 19-26 (2003)
- Çevre ve Orman Bakanlığı**, “ İklim Değişikliği”, <http://www.iklim.cevreorman.gov.tr/makale1.htm> (Erişim Tarihi: 10 Ağustos 2014)
- Chawla, K.K.**, 1987, Composite Materials, (Springer-Verlag, New York), 3-5p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chu, H. C. and Chen, K. M.,** 2002 Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass, *Process Bio.*, 37 : 1129-1134 pp.
- Chu, K. H. and Hashim, M. A.,** 2003, “Modeling Batch Equilibrium and Kinetics of Copper Removal by Crab Shell”, *Separation Science And Technology*, 38, 16, 3927–3950 pp.
- Dogan, M., Ozdemir, Y., Alkan, M.,** 2007, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methylviolet and Methylene blue dyes onto sepiolite Dyes and Pigments 75, 701-713 pp.
- Devlet Planlama Teşkilatı,** 1996, Nükleer Enerji Hammaddeleri Uranyum – Toriyum, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Jeotermal Enerji Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- EIA,** 2004, “World Energy and Economic Outlook” *International Energy Outlook 2004*, Energy Information Administration, Washington DC.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı,** “Nükleer Güç Santralleri Ve Türkiye”, http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Nukleer_Guc_Santralleri_ve_Turkiye.pdf (Erişim Tarihi: 8 Ekim 2013)
- Eral, M., Aslan, A.A., ve Akyıl, S.,** 1997, “Nükleer Enerji ve Çevre”, *Ekoloji Çevre Dergisi*, sayı:24,.25-27 pp.
- Erkurt, F.E.,** 2006 Radyoaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Adana
- Feng, N., Guo, X., Liang, S.,** 2009, ”Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164,.1286-1292 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J.,** 2003, “Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents”, *Environmental Chemistry Letters*, 1, 135–139 pp.
- Freundlich, H.M.F.,** 1906, Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57A, 385-470 pp.
- Gelişim Hachette.,** 1993, (c. 12, ss. 4538)
- Gök C., Turkozu D.A., Aytas S.,** 2011, Removal of Th(IV) ions from aqueous solution using bi-functionalized algae-yeast biosorbent *J Radioanal Nucl Chem*, 287:.,533–541 pp.
- Gregg, J., Sing, K. S. W.,** 1982, Adsorption surface area and porosity, *Academic Press*, London, Newyork., 45-65 pp.
- Gündoğdu, A.,** 2010, Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 198.
- Gürboğa, G.,** 2004, Sezyum ve Stronsiyum Adsorpsiyonu İçin TiO_2-SiO_2 Jel Küreciklerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi, Dotor Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 184s.
- Han J. S.,** 1999, “Stormwater Filtration Of Toxic Heavy Metal Ions Using Lignocellulosic Materials Selection Process, Fiberization, Chemical Modification, And Mat Formation, U.S. Department of Agriculture, Forest Service. Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, U.S.A, 2nd Inter-Regional Conference on Environment-Water 99, Emerging Technologies for Sustainable Land Use and Water Management.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ho, Y. S., McKay, G.**, 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34:,.451-465 pp.
- Hoshikawa T., Kawamura1 F., Sawaa T., Suzuoki A., Kumagai M., Takashima Y., Asou M., Namba T., Kinumaki H. and Ohe S.**, 1998, A new concept of nuclear fuel reprocessing by applying ion-exchange technology, *Progress in Nuclear Energy*, 32(3-4):,.365-371 pp.
- Hull D.**, 1988, *An Introduction to Composite Materials*, (Chambiridge University Press, Chambridge) 1-4.
- IAEA Power Reactors Information System**, April 2013
- IAEA, International Atomic Energy Agency**, 2009, *Nuclear Technology Review*.
- ICP-OES**, www.icp-oes.com, (Erişim tarihi: 15 Ekim 2013).
- ICPR**, 1991, 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 60, Ann. ICRP 21 (1-3).
- ICRP**, 2011, Radiological Protection in Geological Disposal of Long-Lived Solid Radioactive Waste, July 21, 2011
- Inglezakis, V. and Poulopoulos, S.**, 2006, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, Athens, 614 pp.
- International Atomic Energy Agency**, 2009, *Safety Standards for protecting people and the environment, Classification of Radioactive Waste, General Safety Guide, No. GSG-1*, Vienna.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

International Atomic Energy Agency, 2013, Getting to the Core of Radioactive Waste

International Adsorption Society, “What is adsorption?”, <http://ias.vub.ac.be/What%20is%20adsorption.html> (Erişim tarihi: 7 Ağustos 2014)

İnan, S., 2009, Zirkonyum-Mangan Oksit/PAN Kompozit Kürelerinin Hazırlanması ve Stronsiyum Sorpsiyonunun İncelenmesi, Ege Üniversitesi.

İstanbul Ticaret Odası, “Kompozit Sektör Raporu”, <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-57.pdf> (Erişim Tarihi: 8 Ekim 2013)

Kaçan, E., 2011, Stronsiyum Adsorpsiyonunun Tekstil Atık Su Arıtma Çamurundan Üretilen Aktif Karbon İle İncelenmesi, Ege Üniversitesi.

Kaplan, U., 2008, Sıvı Nükleer Atıklardan Stronsiyumun Uzaklaştırılmasında Hidrolizlenmiş Poliakrilonitril Fiberin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, YL., Ege Üniversitesi.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, *Bioresource Techno.*, 70:, .95-104 pp.

Kaygun, A. K., S. Akyil., 2007, Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent *Journal of Hazardous Materials* 147, .357–362 pp.

Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2):, 179-183 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kirk , Othmer**, 1992, Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley&Sons*, Vol:4,.1015-1035 pp, New York
- Kirk, Othmer**, 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, A John Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, V.24 1039 pp.
- Küçükgül, Y.E.**, Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi DEÜ. Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Sayı :3, 41-56s.
- Kütahyalı C.**, 2002, Mangan Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uranyumun Selektif Adsorpsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi, Ege Üniversitesi.
- Kütahyalı C. and Eral M.**, 2004, Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, 40(2),. 109-114 pp.
- Langmuir, I.**, 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40(9),. 1361-1403 pp.
- Lee, B.-G.**, 2001, “Heavy metal ions sorption of unmodified and modified lignocellulosic fibers”, PHP, University of Wisconsin-Madison.
- Levine, I. N.**, 2009, Physical Chemistry, Mc Graw Hill, Sixth Edition, New York, 988p.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H.**, 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Industrial Crops and Products*, 28,. 190 – 198 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, D and Xing, B.**, 2008, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environmental Science and Technology*, 42,. 7254-7259 pp.
- Low, K. S., Lee, C. K., Mak, S. M.**, 2004, “Sorption of copper and lead by citric acid modified wood”, *Wood Science and Technology*, 38,. 629–640 pp.
- Mckay, G.**, 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186p.
- McNeill, J.R.**, 2001. Something new under the sun: An environmental history of the twentieth-century world, W. W. Norton & Company Inc., 421p.
- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., Hulea, V.**, 2008. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere*, 73, 1499–1504 pp.
- Namasivayam C., Jeyakumar R., Yamuna N.T.**, 1994. Dye removal from wastewater by adsorption on ‘waste’ Fe(III)/Cr(III) hydroxide, *Waste Management*, 14 (7),. 643-648 pp.
- Obrak, İ.**, 2002, Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, İstanbul.
- Orhan, Y. and Büyükgüngör., H.**, 1993, “The removal of heavy metals by using agricultural wastes”, *Water Science and Technology*, 28, 2,. 247-255 pp.
- Özçimen, D.**, 2007, Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, PhD, İstanbul Teknik Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Peehs, M., Walter, T., Walter, S. (Eds.), VHC Company, Weinheim, 728p.

Perkin Elmer, 2000, Optima 2000 DV User's Guide, Perkin Elmer Inc., Federal Republic of Germany.

R.P. Han, W.H. Zou, Y. Wang, L. Zhu, 2007, Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *J. Environ. Radioact.*, 93,. 127–143pp.

Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1151s.

Sawyer, C. N. and McCarty P. L., 1978, Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519p.
(<http://www.iklim.cevreorman.gov.tr>)

Scanning Electron Microscopy (SEM), “How Does SEM Work” Section, Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezi, <http://teknopark.erciyes.edu.tr/teknotr2.htm>, Erişim Tarihi: 25 Eylül 2013

Shoutens J.E., 1982, Introduction to Metal Matrix Composite Materials, MMCIAC Tutorial Series, No. 272.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s.230-251.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Slater , S.A., Raraz A.G., Willit J.L. and Gay E.C., 1999, Electrochemical separation of aluminum from uranium for research reactor spent nuclear fuel applications, *Separation and Purification Technology*, 15(3),197-205 pp.

Sözen, A., 2012, “Türkiye İçin Enerji Ve Çevre Modeli Geliştirilmesinin Gerekliliği”,
http://www.enerjipostasi.com/makale_icerik_goster.aspx?makale_id=16
 (Erişim Tarihi: 8 Ekim 2013).

Srinivasa Rao, P., . Kalyani, S, Suresh Reddy, K. V. N., and Krishnaiah, A., 2005,“Comparison of Biosorption of Nickel (II) and Copper (II) Ions from Aqueous Solution by Sphaeroplea Algae and Acid Treated Sphaeroplea Algae”, *Separation Science and Technology*,40., 3149–3165 pp.

Suzuki, M., 1989, Adsorption Engineering, University of Tokyo, Elsevier, 275p.

T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Jeotermal Enerji Çalışma Grubu Raporu Mayıs 1996”
http://www.emo.org.tr/ekler/02a35b1563d0db5_ek.pdf?tipi=38&turu=X&su be=0 (Erişim Tarihi: 7 Ekim 2013)

Thcoboglanous W.M., 1991, “Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse” 3rd. Ed. McGraw-Hill Int., USA.

Türk Atom Enerji Kurumu, “Radyoaktif Atık Yönetimi”
<http://www.taek.gov.tr/nukleer-guvenlik/nukleer-enerji-ve-reaktorler/166-gunumuzde-nukleer-enerji-rapor/438-bolum-04-radyoaktif-atik-yonetimi.html> (Erişim Tarihi: 25 Ekim 2013)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, “Fisyon Nedir, Fisyonndan Elektrik Enerjisi Nasıl Elde Edilir”, <http://www.taek.gov.tr/nukleer-enerji-ve-nukleer-reaktorler/627-fisyon-nedir-fisyondan-elektrik-enerjisi-nasil-elde-edilir.html> (Erişim Tarihi: 8 Ekim 2013).

Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto Y.S., Campbell, T.F., Pfefferkorn, R. and Rouneville, J.F., 1995, Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry., 281-318 pp. Uranium, Uranium Alloys and Uranium Compounds,

Uyanık, A., “Aktif Karbonun Satışı ve Fiyatı”, <http://www.kimyafiyati.com/aktif-karbon-fiyati-ve-satisi.html> (Erişim Tarihi:8 Ekim 2013)

Weber J. Jr., Canale R. P., 1972, “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, USA <http://www.activated-carbon.com/carbon.html>

Yang, R.T., 2003, Adsorption: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, p.410.

Yavuzaslan, K., 2009, Türkiye’nin Enerji Politikaları ve Nükleer Enerji İhtiyacı, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü*, 161s

Yıldız Teknik Üniversitesi “Adsorpsiyon”
http://www.yarbis.yildiz.edu.tr/web/userCourseMaterials/apaydin_7ce458f71226bddfe346d69494bab2ad.pdf (Erişim Tarihi:29 Eylül 2013)

ÖZGEÇMİŞ

Onur AMİK, 20 Temmuz 1985'te Hatay' da doğdu. İlköğretime Samandağ'da başladıktan sonra ilkokul ve ortaokul eğitimine Antakya'da devam etti ve lise eğitimini 2003 yılında Hatay Osman Ötken Anadolu lisesinde tamamladı. Lisans eğitimi için Ege Üniversitesi; Fizik Bölümünü kazandı. 2004 yılında başladığı lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. 2011 yılında Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Lisans eğitim öğretim süreci boyunca Pianalitik Dershanesi'nde stajerlik yaparak çalışan AMİK, 2010-2011 yılları arasında Pianalitik Dershanesinde Fizik öğretmeni olarak çalıştıktan sonra 2011-2013 yılları arasında yine Pianalitik Dershanesinde eğitim koordinatörlüğü yapmıştır.