

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**MEZOPOR YAPILI SİLİKA SBA-15 SENTEZİ VE
URANYUM SORPSİYONUNUN KESİKLİ VE
DİNAMİK SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

Mehmet YILDIZ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 622.01.02

Sunuş Tarihi : 12.11.2014

Bornova-İZMİR

2014

Sayın Mehmet YILDIZ tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Mezopor Yapılı Silika SBA-15 Sentezi ve Uranyum Sorpsiyonunun Kesikli ve Dinamik Sistemlerde 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 12.11.2014 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Raportör Üye: Prof. Dr. Hüseyin TEL

Üye : Doç. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Mezopor Yapılı Silika SBA-15 Sentezi ve Uranyum Sorpsiyonunun Kesikli ve Dinamik Sistemlerde 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.

12 / 11 / 2014

İmzası

Adı-Soyadı

Mehmet YILDIZ

ÖZET**MEZOPOR YAPILI SİLİKA SBA-15 SENTEZİ VE
URANYUM SORPSİYONUNUN KESİKLİ VE
DİNAMİK SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

YILDIZ, Mehmet

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Kasım 2014, 91 sayfa

Bu çalışmada, oldukça düzenli hegzagonal yapıda, 5.83 nm çapında homojen gözenek boyut dağılımına ve 707.5 m²/g yüzey alanına sahip SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemenin karakterizasyonu XRD, SEM, yüzey alanı ve porozite analizleri ile yapılmıştır. Karakterizasyonu yapılan adsorbanın uranyum adsorpsiyonunda kullanımı, kesikli ve sürekli yöntemlerle incelenmiştir.

Kesikli yöntem için merkezi kompozit tasarım yöntemi ile deney tasarımı hazırlanmıştır. Hazırlanan tasarım modelinin ANOVA (analysis of variance) analizi yapılarak, model ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Modelin önemlilik değerinin $P < 0.05$ olması, modelin istatistiki olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısının (R²) %96 olması, deneysel verilerle, denklem sonucu elde edilen değerlerin yüksek uyumluluğa sahip olduğunu göstermektedir. Uygulanan modele göre optimum adsorpsiyon koşulları; pH= 5.0, başlangıç uranyum derişimi 50.6 mg/L ve adsorban miktarı 0.002 g olarak bulunmuştur. Bu koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 196.15 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uygunluğunun yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun kinetik incelemesinde, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden modelle uyumlu olduğu görülmüştür.

Sürekli yöntem için, laboratuvar ölçekli kolonlar yukarı akışlı olarak tasarlanmıştır. Kolon parametrelerinden kolon yüksekliğinin adsorpsiyona etkisi, 0.1 g ve 0.3 g SBA-15'e karşılık gelen 0.8 cm ve 2.4 cm yatak yükseklikleri, 0.250 ml/dak'lık akış hızı ve 50 mg/L'lik başlangıç uranyum derişimi ile incelenmiş ve kırılma eğrileri elde edilerek sızdırma kapasiteleri hesaplanmıştır. Akış hızının adsorpsiyona etkisi, 0.1 g SBA-15'e karşılık gelen 0.8 cm yatak yüksekliğinde ve 80 mg/L'lik başlangıç derişimi ile incelenmiş ve kırılma eğrileri elde edilerek sızdırma kapasiteleri hesaplanmıştır. Elde edilen kırılma eğrilerinin, yukarı akışlı sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta kullanılan Bohart-Adams, Yoon-Nelson ve Thomas modellerine uygunluğu incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: SBA-15, mezoporoz, uranyum sorpsiyonu, sabit yataklı kolon, deney tasarımı

ABSTRACT

**SYNTHESIS OF SILICA SBA-15
WITH MESOPOROUS STRUCTURE AND
INVESTIGATION OF ITS URANIUM SORPTION
IN BATCH AND DYNAMIC SYSTEMS**

YILDIZ, Mehmet

MSc Thesis, Department of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

November 2014, 91 pages

In this study, SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) has been synthesized which is in highly ordered hexagonal structure, with very high surface area (707.5 m²/g) and homogeneous pore size distribution (5.83 nm). The characterisation of the synthesized material was done by using XRD, SEM, surface area and porosity analysis. Characterized material SBA-15 was studied in the use of uranium adsorption with batch and fixed bed column methods.

For batch studies, an experimental design was prepared with central composite design method. The ANOVA (analysis of variance) analysis for prepared experimental design was made to check experimental values and predicted values. The significant value of the model was $P < 0.05$ which revealed that the model is statistically significant. The correlation coefficient value (R^2) was %96, which indicates compability between experimental and predicted values. According to the model, the optimal conditions for adsorption were with pH= 5.0, initial uranium concentration= 50.6 mg/L ve adsorbent dosage= 0.002 g. The maximum adsorption capacity at this conditions was 196.15 mg/g. Adsorption process is compatible with Langmuir isotherm. According to the adsorption kinetics study, the pseudo second-order equation was found to better explain the adsorption kinetics.

For fixed bed column studies, the columns were prepared in laboratory scale with continuous upflow. The effects of the bed height (0.8 cm and 2.4 cm), the inlet uranium concentration (50 mg/L and 80 mg/L) and the feed flow rate (0.25 mL/min and 1.00 mL/min) on the breakthrough characteristics of the fixed bed adsorption system at pH 6 were studied. Through the breakthrough curves, the breakthrough capacities were calculated. Modelling of the dynamics of the fixed bed adsorption process was studied. To describe the breakthrough curves, Bohart-Adams, Yoon-Nelson and Thomas models were applied.

Key Words: SBA-15, mesoporous, uranium sorption, fixed bed column, experimental design

TEŞEKKÜR

Yaptığım çalışmamın her aşamasında, önerilerinden, bilgi birikiminden tecrübelerinden yararlandığım ve her türlü çalışma kolaylığını sağlayan çok değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ' a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Gülyüzlerini ve bilgilerini esirgemeyen Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Hüseyin TEL, Sayın Prof.Dr. Meral ERAL ve Sayın Prof.Dr. Şule AYTAS' a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve önerilerinden yararlanma fırsatı bulduğum ve desteklerini esirgemeyen çok değerli hocalarım Sayın Ar. Gör. Dr. Süleyman İNAN' a, Sayın Ar. Gör. Emine NOSTAR' a, Sayın Ar. Gör. Dr. Berkan ÇETİNKAYA' ya, Sayın Uzman Dr. Şenol SERT ve Sayın Doç. Dr. Sabriye YUŞAN' a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı ve destek olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sunduğu imkanlar ve çalışma ortamı için Enstitü Müdürü Sayın Prof.Dr. Perihan ÜNAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili öğretmenimiz Seçim OKUT' a ilgi ve sevgisini esirgemediği için sonsuz teşekkürler.

Çalışmalarım süresince kendilerine fazla zaman ayıramadığım eşim Şule Yeşim YILDIZ ve oğlum Bilgi Görkem YILDIZ' a bütün içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 SBA-15 (Santa Barbara Amorph)	5
2.1.1 SBA-15 sentezi	6
2.2 Uranyum ve Özellikleri	10
2.2.1 Uranyum izotopları	12
2.2.2 Uranyumun doğada bulunuşu	12
2.2.3 Uranyumun kimyasal özellikleri	13
2.2.4 Uranyumun çözelti kimyası	14
2.3 Adsorpsiyon	16
2.3.1 Adsorpsiyon türleri	18
2.3.2 Adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler	20
2.3.3 Katı-Sıvı sisteminde adsorpsiyon mekanizması	21
2.3.4 Adsorpsiyon izotermi	21
2.3.5 Adsorpsiyon kinetiği	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.6 Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	35
3.2 SBA-15 Sentezi	36
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.3.1 X-Işını kırınım yöntemi (XRD, X-Ray Diffraction)	37
3.3.2 Yüzey alanı ve gözenek analizi	38
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	42
3.3.4 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi	44
3.4 Deneysel Tasarım Metodu	46
3.4.1 Merkezi kompozit tasarımı ve cevap yüzeyi metodu	48
3.5 Uranyum Adsorpsiyon Denemeleri	49
3.5.1 Kesikli yöntem	50
3.5.2 Sabit yataklı sürekli yöntem	53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1 SBA-15 Sentezi	54
4.2 SBA-15' in Karakterizasyon Çalışmaları	54
4.2.1 XRD analizi	54
4.2.2 Yüzey alanı ve gözenek analizi	55
4.2.3 SEM analizi	58
4.3 Deneysel Tasarım Sonuçları	59
4.3.1 Uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi	62

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.2 Uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi	63
4.3.3 Uranyum adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	64
4.4 Değişkenlerin Birleşik Etkisi	65
4.4.1 pH-başlangıç derişimi birleşik etkisi	65
4.4.2 pH-adsorban miktarı birleşik etkisi	66
4.4.3 Başlangıç derişimi- adsorban miktarı birleşik etkisi	67
4.5 Adsorpsiyon İzotermelerinin Oluşturulması	68
4.6 Sabit Yataklı Kolon Çalışmaları	70
4.6.1 Başlangıç derişimi etkisi	70
4.6.2 Akış hızı etkisi	71
4.6.3 Yatak yüksekliği etkisi	72
4.7 Dinamik Koşulların İncelenmesi	73
4.7.1 Bohart- Adams modeli sonuçları	73
4.7.2 Yoon- Nelson modeli sonuçları	74
4.7.3 Thomas modeli sonuçları	74
4.8 Adsorpsiyon Kinetiği	75
4.8.1 Adsorpsiyon hızını etkileyen basamaklar	75
4.8.2 Kinetik modellerin sonuçları	76
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR DİZİNİ	83
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1a SBA-15 karakteristik XRD pikleri	5
2.1b SBA-15 şematik gösterimi	5
2.2a Kalsinasyon öncesi SBA-15 şematik gösterimi	6
2.2a Kalsinasyon sonrası SBA-15 şematik gösterimi	6
2.3 SBA-15 malzemesinin sentez aşamaları	7
2.4 Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi	16
2.5 Adsorpsiyon mekanizması	26
2.6 Kırılma eğrisi ve adsorpsiyon bölgeleri	30
2.7 Kırılma eğrisi ve adsorbent verimliliği	30
3.1 SBA-15 sentezinin şematik gösterimi	37
3.2a Adsorpsiyon izotermi	39
3.2b Histerisis tipleri	39
3.3 SEM' in şematik gösterimi	43
3.4 ICP-OES' in şematik gösterimi	45
3.5 Deney modeli şematik gösterimi	47
3.6a İki değişkenli CCD	49
3.6b Üç değişkenli CCD	49
3.7 Sabit yataklı kolon sisteminin şematik gösterimi	53
4.1 SBA-15 örneğine ait XRD diyagramı	55
4.2 SBA-15 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	56
4.3 SBA-15 örneğine ait BJH por boyutu dağılımı	57
4.4 SBA-15' in SEM görüntüsü	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 SBA-15' in SEM görüntüsü	58
4.6 Deneysel karşılık denklem veriler grafiği	61
4.7 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi	62
4.8 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi	63
4.9 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	64
4.10 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH-başlangıç derişimi etkisi	65
4.11 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkisi	66
4.12 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi-adsorban miktarı etkisi	67
4.13 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	68
4.14 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	68
4.15 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için Dubinin- Radushkevich izotermi	69
4.16 50 ppm ve 80 ppm için kırılma eğrileri	70
4.17 0.25 mL/dk ve 1mL/dk için kırılma eğrileri	71
4.18 0.8 cm ve 2.4 cm için kırılma eğrileri	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Doğal uranyum izotoplarının yarı ömür ve radyoaktivite değerleri	12
2.2 Uranyumun Doğada Bulunuşu	13
2.3 Uranil Kompleksleri ve Kompleks Oluşturma Sabitleri	16
2.4 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	19
3.1 Değişkenlerin seviye ve aralıkları	51
3.2 Üç değişkenli merkezi kompozit tasarıma göre deney tasarımı	51
4.1 SBA-15 örneğine ait BET yüzey alanı ve porozite değerleri	56
4.2 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin seviye ve aralıkları	59
4.3 Üç değişkenli CCD modeline göre hazırlanan deney tasarımı ve sonuçları...	59
4.4 Modelin ANOVA tablosu	60
4.5 Etkenlerin katsayıları, F ve p değerleri	61
4.6 İzotermelere ait katsayılar	69
4.7 Bohart- Adams modeline ait katsayılar	73
4.8 Yoon- Nelson modeline ait katsayılar	74
4.9 Thomas modeline ait katsayılar	74
4.10 Adsorpsiyon kinetiği için deney seti sonuçları.....	75
4.11 Film difüzyonu katsayıları	75
4.12 Parçacık içi difüzyonu katsayıları	77
4.13 Birinci dereceden kinetik katsayıları	77
4.14 Pseudo ikinci dereceden kinetik katsayıları	77
4.15 İkinci dereceden kinetik katsayıları	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
IAEA	Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (International Atomic Energy Agency)
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi (X-Ray Diffraction)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)
PEO-PPO-PEO	polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol
HCl	Hidroklorik asit
TEOS	Tetraetilortosilikat
D-R	Dubinini- Radushkevich
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTC	Sızdırma Kapasitesi (Breakthrough Capacity)
ANOVA	Varyans Analizi (Analysis of Variance)
CCD	Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design)
SAXS	Küçük Açılı X-ışını Saçılması (Small Angle X-ray Scattering)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans (Electron Paramagnetic Resonance)

1. GİRİŞ

Enerji, gelişmiş ve gelişmekte olan bütün ülkelerde ekonominin ana koşullarından biridir. Gelişmekte olan ülkelerde, elektrik enerjisi ihtiyacı hızla artmaktadır. Günümüzde, enerji çoğunlukla fosil kaynaklardan üretilmektedir. Tükenmekte olan ve çevreye olumsuz etkileri yüzünden, fosil kaynaklara alternatif yeni enerji kaynakları arayışları sürekli devam etmektedir.

Dünyada nükleer enerjinin, özellikle elektrik üretimi amacıyla, ilk kullanımından bu yana yaklaşık 60 yıl geçmiştir. Fosil enerji kaynağı konusunda sıkıntı yaşayan birçok ülke, sanayileşme süreçlerinde, elektrik üretimi için, nükleer santraller kurulmasına ve işletilmesine, özellikle 1973'teki petrol krizinden sonra büyük önem vermişlerdir.

Ülkemizde artan enerji ihtiyacının karşılanmasında nükleer enerji, alternatif enerji kaynaklarından biri durumundadır. Baz enerji santrali olan nükleer enerji santrali ile elektrik üretimi, enerji temin güvenliği ve ekonomisi açısından önemli bir seçenektir.

Nükleer teknolojinin, en önemli uygulama alanı kuşkusuz nükleer güç santrallerinde enerji üretimidir. Aynı zamanda nükleer teknoloji, tıp, sanayi, tarım, gıda güvenliği, bilimsel araştırmalar, uzay çalışmaları ve askeri alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nükleer teknolojinin en önemli problemi ise nükleer atıklardır. Nükleer reaktörlerde, tıbbi ve endüstriyel alanlarda nükleer maddelerin kullanımı sonucunda radyoaktif atıklar oluşur. Ortaya çıkan bu radyoaktif atıklar güvenli, ekonomik, çevrenin ve insanların kabul edebileceği bir şekilde yönetilmek zorundadır.

Nükleer yakıt çevrimi, uranyumun cevherden çıkarılmasından, nihai depolanmasına kadar yapılan işlemlerin tümünü içermektedir. Nükleer yakıt çevriminin her aşamasında farklı özelliklere sahip katı ve sıvı radyoaktif atıklar oluşmaktadır. Ortaya çıkan atıkların içinde bulunan uranyumun, uygun şartlarda geri kazanımı, hem çevrenin korunması açısından hemde tekrar kullanılarak ekonomik kazanç sağlanması açısından önemlidir.

Nükleer atık yönetiminde kullanılan radyokimyasal ayırma teknikleri arasında; çöktürme, ters osmoz, solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme, sorpsiyon, membran prosesleri, buharlaştırma yer alır. İyon değişimi ve sorpsiyon prosesleri sıvı radyoaktif atıkların tabii tutulduğu en yaygın ve en etkin işlemlerin başında yer alırlar.

Sıvı atıklardan uzaklaştırılmak istenen iyonlar, genellikle çok düşük derişimlerde, diğer iyonlarla birlikte bulunurlar. İstenen iyonları seçici olarak ayırabilecek ve immobilize edebilecek, yüksek kapasiteli, kimyasallara ve radyasyona karşı kararlılığı yüksek ve kinetiği hızlı adsorbanlara gereksinim vardır (IAEA, 2003; IAEA,1996). Bu özelliklerin yanısıra, adsorbannın immobilizasyon veya geri kazanım işlemlerine uygunluğu da önemlidir. Günümüze kadar zeolit, diatomit, kil, aktif karbon, sepiolit, akajenit gibi çok sayıda adsorban üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu adsorbanların çoğunun küçük ve düzensiz gözenek boyutlarına ve düşük yüzey alanına sahip olması, söz konusu iyonlar için kullanımını sınırlandırmaktadır.

Nanoteknolojideki araştırmaların artmasıyla, nano yapıya sahip inorganik malzemeler sentezlenerek, farklı alanlarda kullanılması konusundaki araştırmalara hız verilmiştir.

Katı bir malzemenin, adsorpsiyon, iyon değişimi, kataliz, ayırma, saflaştırma gibi işlemlerde kullanılabilmesi için gerekli önemli özelliklerden biri gözenekliliktir. Malzemeye yüksek bir yüzey alanı sağlar.

Nano yapılı malzemelerin, sentez aşamasında kontrol edilebilen kristal boyutuna, gözenek boyut ve dağılımına ve bunun sonucunda yüksek yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin kullanım alanlarını genişletmektedir. Nanogözenekli malzemeler, IUPAC tarafından sınıflandırılmış, buna göre; 2 nm' den küçük gözenek yapısına sahip gözenekli malzemeler mikrogözenekli, 2-50 nm arasındakiler mezogözenekli, 50 nm' den büyük gözenek boyutlu malzemeler makrogözenekli olarak belirtilmiştir (Ying, 2006).

1992 yılında, M41S olarak adlandırılan nano yapılı mezogözenekli malzemelerin keşfedilmesinden sonra, daha yüksek termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığa sahip mezogözenek yapılı malzemeler üzerine araştırmalar hız kazanmıştır (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992; Sert, 2009).

1998 yılında SBA-15, Stucky' nin önderliğindeki bir araştırma grubu tarafından keşfedilmiştir (Zhao et al., 1998). Son yıllarda, SBA-15 mükemmel termal kararlılığı, değişken gözenek boyutları ve uyarlanmış parçacık morfolojisi ile çok dikkat çekmektedir. Mikrogözenekli zeolitlerle karşılaştırıldığında, SBA-15 mikrogözeneklere sahip yeni bir mezogözenekli malzemedir. Zeolitler kristal yapıdadır. SBA-15' in duvarı amorf yapıdadır. Ancak, SBA-15' in mezogözenekleri, şablonu (template) oluşturan sıvı kristal misel düzenlenmesinden dolayı, homojen gözenek boyutlarına sahiptir (Ryoo et al., 2000).

İlginç yapısal özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle, sentez koşullarını optimize edebilmek için, yapısal özelliklerini araştırmak ve düzenlemek üzerine çalışmalar yapılmaktadır. SAXS (Khodakov, 2005) , XRD (Alfredsson et al., 2005), zamana bağlı NMR ve TEM (Flodström et al., 2004) ve EPR (Ruthstein et al., 2003) çalışmalarında, altıgen yapının silika kaynağının eklenmesinden yaklaşık 2 saat sonra oluşmaya başladığı gözlenmiştir.

Flodström et al. (2004), farklı blok uzunluklarındaki Pluronic yüzey aktif maddelerin $((EO)_x-(PO)_y-(EO)_x)$, oluşan silika yapı üzerindeki etkisini incelemişlerdir.

Fulvio et al. (2005), farklı silika kaynaklarının SBA-15' in yapısındaki etkisini incelemişlerdir.

Bae et al. (2007), termal işlem ve yıkama işleminin, yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasındaki etkisini incelemişlerdir.

Newalkar and Komarneni (2002), karışımı mikrodalgalarla ısıtarak, mikrogözeneksiz SBA-15 sentezlemişlerdir. Miyazawa and Inagaki (2000), sentez sıcaklığını ve TEOS/(yüzey aktif madde) oranını değiştirerek, SBA-15 duvarındaki mikrogözenekliliğin kontrol edilebildiğini göstermişlerdir.

Brodie-Linder et al. (2008), SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında çökelmeden önce ve sonraki termal işlemin etkisini incelemişlerdir.

Aghayan et al. (2013), zirkonyumla modifiye edilmiş SBA-15' in, samaryum ve disprosiyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımını incelemişlerdir.

Wang et al. (2013), uranil iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında SBA-15' in kullanımını incelemişlerdir.

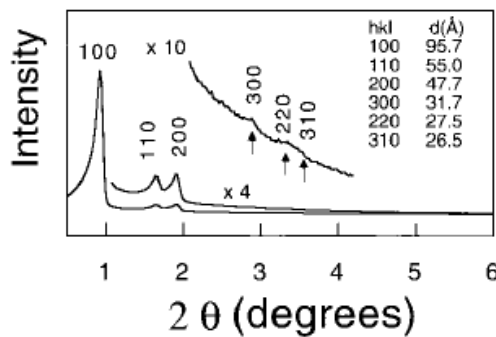
Bu tez çalışmasında, yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve termal kararlılığı ile araştırmacıların ilgisini çeken mikrogözeneklere sahip mezogözenekli SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) malzemesinin sentezi yapılmış ve uranyum adsorpsiyonunda kullanımı incelenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi batch yöntemi ile deneysel tasarım metodu ile yapılmıştır. Ana parametreler ve parametreler arası etkileşimler ve sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi yapılarak, adsorpsiyon için en uygun koşullarda kolon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

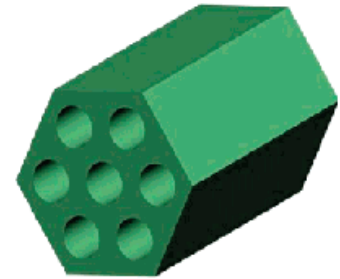
2.1 SBA-15 (Santa Barbara Amorphous)

Yeni bir malzeme olarak SBA-15, Stucky' nin önderliğindeki bir araştırma grubu tarafından 1998 yılında keşfedilmiştir (Zhao et al., 1998). Son yıllarda, SBA-15 mükemmel termal kararlılığı, değişken gözenek boyutları ve uyarlanmış parçacık morfolojisi ile çok dikkat çekmektedir. Mikrogözenekli zeolitlerle karşılaştırıldığında, SBA-15 mikrogözeneklere sahip yeni bir mezogözenekli malzemedir. Zeolitler kristal yapıdadır. SBA-15 in duvarı amorf yapıdadır. Ancak, SBA-15 in mezogözenekleri, şablonu oluşturan sıvı kristal misel düzenlenmesinden dolayı, homojen gözenek boyutlarına sahiptir (Ryoo et al., 2000).

SBA-15 oldukça düzenli, iki boyutlu altıgen silika yapıda bir malzemedir. Gözenek boyutu homojen bir şekilde, 4-30 nm arasında ayarlanabilir. Yaklaşık %85 gözenek hacmine sahip olan SBA-15, 3.1-6.4 nm arasında değişen silika duvar kalınlığı ile oldukça yüksek termal kararlılık göstermektedir. Fazla miktarda aktif metal yüklemesine izin veren SBA-15, yüksek yüzey alanı ($600-1000 m^2.g^{-1}$) ile ilgi çekmektedir. SBA-15'nin karakteristik XRD pikleri ve yapının şematik gösterimi Şekil 2.1' de verilmiştir.



(a)

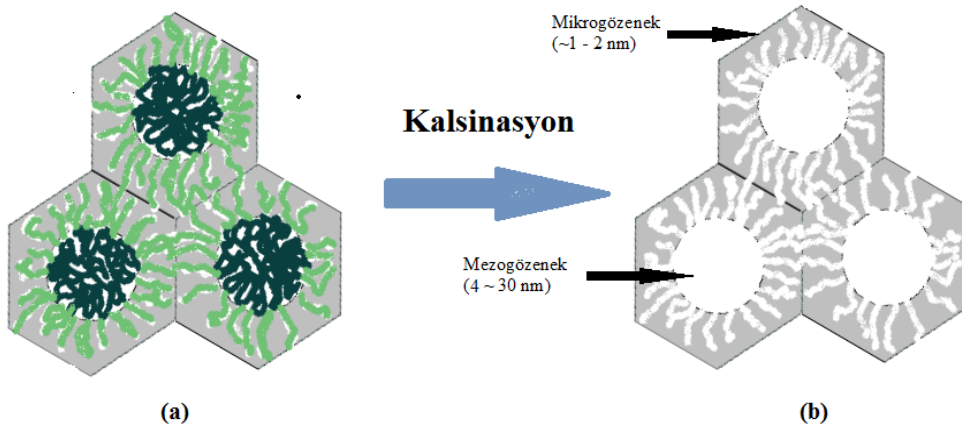


(b)

Şekil 2.1 (a) SBA-15 karakteristik XRD pikleri (Zhao 1998), (b) SBA-15 şematik gösterimi (Wan and Zhao, 2007).

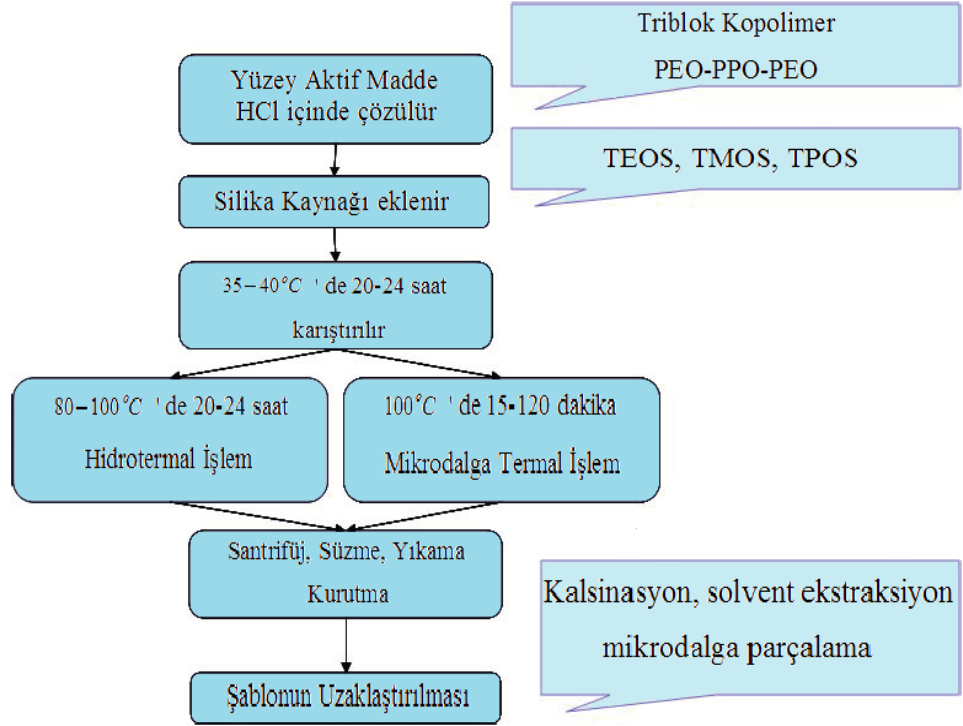
2.1.1 SBA-15 sentezi

SBA-15 amfifilik triblok kopolimerlerinin kullanımı ile sentezlenir. Organik yapı yönetici malzeme PEO-PPO-PEO (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol) yüzey aktif madde olarak kullanılır. PEO blokları hidrofilik, PPO blokları hidrofobiktir. Böylece sulu çözeltilerde, PEO bloklarının dış tarafta olduğu silindirik misellerin oluşumu sağlanır. Sulu çözeltideki silika katyonları kendiliğinden hidrofilik bölgelerde yerleşerek, özellikle PEO blokları ile etkileşime girerler. Polimerin uzaklaştırılması sonucunda, oluşan silindirik misellerin altıgen olarak düzenlenmesinden dolayı mezogözenekli katı malzeme elde edilir. Katı malzemede, PEO bloklarından kaynaklanan mikrogözenekler de bulunmaktadır (Ryoo et al., 2000; Imperor-Clerc et al., 2000). Altıgen düzenlenmiş SBA-15' in, kalsinasyondan öncesi ve sonrası durumu Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2 SBA-15 şematik gösterimleri, (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası.

SBA-15 malzemesinin katı olarak elde edilmesi için gereken işlemler şu şekilde sıralanabilir. Organik şablon asidik çözeltide çözülerek, silika kaynağı eklenir. Elde edilen karışım, oda sıcaklığının biraz üzerinde, 20-24 saat kadar karıştırılır. Sıcaklık $80-100^{\circ}C$ ' ye ayarlanarak, karışım hidrotermal sentez kabın içerisinde 20-24 saat kadar bekletilir. Oluşan katı madde, süzülür, yıkanır ve kurumaya bırakılır. Son olarak, organik şablonu uzaklaştırmak için $550^{\circ}C$ ' de 6 saat kalsinasyon (Zhao, 1998), solvent ekstraksiyon (Van Grieken, 2003) veya mikrodalga parçalama (Tian, 2002) yöntemleri uygulanır. SBA-15 malzemesinin sentez aşamaları genel hatları ile Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 SBA-15 malzemesinin sentez aşamaları.

2.1.1.1 SBA-15 sentezi ve oluşum mekanizması çalışmaları

SBA-15 ilk olarak 1998 yılında, silika yapıyı polimerleştirerek düzenleyen, amfifilik triblok kopolimer kullanılarak sentezlenmiştir. 4-30 nm aralığında homojen gözenek boyutuna ve altıgen mezogözenekli yapıya sahiptir. SBA-15 malzemesinin düzenli iki boyutlu altıgen yapıdaki sentezi, asidik ortamda gerçekleşmektedir. HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 gibi asitler kullanılarak, gerekli asidik ortam elde edilir. Silikanın izoelektrik noktası yaklaşık $pH \sim 2$ civarındadır. Bu değer üstündeki pH değerlerinde, çökelme veya silika jel oluşumu gerçekleşmemektedir. Nötr $pH \sim 7$ değerinde ise sadece düzensiz veya amorf silika oluşumu elde edilmektedir. Yüzey aktif madde olarak PEO-PPO-PEO, amfifilik karakteri, düşük maliyeti, çevresel etkilerinin azlığı ve mezo yapıyı düzenleyici özellikleri ile uygun bir maddedir. Blok kopolimerin karışım içindeki miktarının ağırlıkça % 0.5-6 arasında olması, altıgen yapıda SBA-15' in elde edilmesini sağlar. Miktarın daha yüksek olması durumunda silika jel oluşumu, % 0.5' den daha az olması durumunda ise amorf silika oluşumu gözlemlenmiştir. Altıgen yapıdaki SBA-15, $35^\circ C - 80^\circ C$ arasındaki reaksiyon

sıcaklıklarında elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığında tutulması amorf silika veya zayıf düzenli bir ürüne yol açmaktadır. $80^{\circ}C$ ' nin üstündeki reaksiyon sıcaklıklarında ise silika jel oluşumu meydana gelmektedir. Uygulanan hidrotermal işlemin sıcaklık değeri ($80^{\circ}C-140^{\circ}C$) ve süresi (11-72 saat), farklı gözenek boyutuna (4.0 nm – 8.9 nm) ve farklı silika duvar kalınlığına (3.1 nm – 6.4 nm) yol açmaktadır. Ayarlanabilir kalın duvar kalınlığı ile SBA-15' in, benzer yapıdaki MCM-41' den daha kararlı olduğu görülmüştür (Zhao et al., 1998).

İlginç yapısal özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle, sentez koşullarını optimize edebilmek için, yapısal özelliklerini araştırmak ve düzenlemek üzerine çalışmalar yapılmaktadır. SAXS (Khodakov, 2005) , XRD (Alfredsson et al., 2005), zamana bağlı NMR ve TEM (Flodström et al., 2004) ve EPR (Ruthstein et al., 2003) çalışmalarında, altıgen yapının silika kaynağının eklenmesinden yaklaşık 2 saat sonra oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Flodström et al. (2004) yaptıkları çalışmada, yüzey aktif madde olarak Pluronic P123 kullanıldığı durumlarda, silikanın polimerizasyonunun, miseller arasında bir çekim kuvveti oluşmasına yol açtığı ve bu çekim kuvvetinin misellerin bir araya gelerek çökmesine sebep olduğu sonucuna varmışlardır.

Flodström et al. (2004), farklı blok uzunluklarındaki Pluronic yüzey aktif maddelerin $((EO)_x-(PO)_y-(EO)_x)$, oluşan silika yapı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, sabit PO blok uzunluğuna sahip L101, P103, P104, P105 ve F108 ile sabit EO blok uzunluğuna sahip P65, P84, P103 ve P123 triblok kopolimerler kullanılmıştır. Oluşan altıgen yapıdaki SBA-15' in, duvar kalınlığına polimerin EO blok uzunluğunun, mezogözenek çapına ise PO blok uzunluğunun etkisi olduğu saptanmıştır. Ayrıca, daha uzun PO bloklulu polimerlerin, daha yüksek düzenlenmiş alanlı ve düzenli partiküllerin oluşmasını sağladığı görülmüştür. Yüzey alanlarında ise belirgin bir değişim saptanmamıştır.

Fulvio et al. (2005), farklı silika kaynaklarının SBA-15' in yapısındaki etkisini incelemişlerdir. Silika kaynağı olarak TEOS (Tetraetilortosilikat) ve sodyum metasilikat kullanarak, karıştırma süresini 2 saat, termal işlem sıcaklığını $100^{\circ}C$ ve süresini 12-48 saat belirlemişlerdir. Oluşan iki malzeme de altıgen yapıya ve benzer yüzey alanına sahiptir. Ancak, TEOS kullanılarak yapılan örneğin, biraz daha büyük gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Metasilikat ile hazırlanan örnekte ise daha kalın duvar kalınlığı ve daha yüksek mikrogözenek hacmi saptanmıştır.

Bae et al. (2007), termal işlem ve yıkama işleminin, yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasındaki etkisini incelemişlerdir. $^1H MAS NMR$ analiz yöntemini kullanarak, yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaşan miktarını belirlemişlerdir. Termal işlem sırasında yüzey hidroksil gruplarının su ile yer değiştirerek azaldığı ve ayrılmış silanol gruplarının arttığı saptanmıştır. Etanol ile yıkamanın, P123' ün uzaklaştırılmasında, su ile yıkamadan daha etkili olduğu görülmüştür. SBA-15' in kimyasal bağ düzeninin, termal işlem sıcaklık ve süresinin artması ile azaldığı saptanmıştır.

2.1.1.2 Mikrogözenekliliğin kontrolü

SBA-15' in ilk kez sentezlendiği dönemlerde, araştırma grupları arasında, gözenek yapısıyla ilgili karşıt görüşler bulunmaktaydı. Ryoo et al. (2000), Pluronic P123 ile sentezlenen SBA-15' in yapısının sadece mezogözenekli olmadığını, aynı zamanda mikrogözeneklere de sahip olduğunu ilk olarak bulmuşlardır. Daha sonra yapılan çalışmalarda, gaz adsorpsiyonu, SAXS ve HRTEM analiz yöntemleri kullanılarak, mikrogözeneklerin silika duvarın içinde olduğu bulunmuştur (Ryoo et al., 2000; Imperor-Clerc et al., 2000; Kruk et al., 2000; Ravikovitch et al., 2001; Choi et al., 2003; Galarneau et al., 2003). Günümüzde, SBA-15, sentez koşulları ayarlanarak, mikrogözenekli veya mikrogözeneksiz olarak sentezlenebilmektedir (Hung et al., 2003; Newalkar et al., 2002).

SBA-15' in mikrogözenekliliği, birçok değişik faktörlerle ayarlanabilir:

- Silika kaynağı (TEOS, TMOS, sodyum silikat, sodyum metasilikat),
- Yüzey aktif maddenin polimer blok uzunlukları (Kipkemboi et al., 2001),
- Termal işlem metodu (hidrotermal işlem veya mikrodalga ısıtma),
- Sentez sıcaklığı ve süresi (Galameau et al., 2001, 2003),
- H^{+1} / Si molar oranı (pH değeri) (Hung et al., 2003),
- Silika kaynağın yüzey aktif maddeye oranı (Miyazawa et al., 2000),
- Kosolvent veya tuz eklenmesi (Newalkar et al., 2002).

Newalkar and Komarneni (2002), karışımı mikrodalgalarla ısıtarak, mikrogözeneksiz SBA-15 sentezlemişlerdir. Miyazawa and Inagaki (2000), sentez sıcaklığını ve TEOS/(yüzey aktif madde) oranını değiştirerek, SBA-15 duvarındaki mikrogözenekliliğin kontrol edilebildiğini göstermişlerdir. Sentez sıcaklığı $100^{\circ}C$ ' den $80^{\circ}C$ ' ye indirildiğinde mikrogözenek hacmi düşmekte ve TEOS/P104 oranı arttırıldıkça mikrogözenek hacmi artmaktadır (Miyazawa and Inagaki, 2000; Jönsson et al., 1998).

2.2 Uranyum ve Özellikleri

Uranyum, atom numarası 92 ve atom ağırlığı 238.03 olan radyoaktif bir elementtir. 1789 yılında M.H. Klaproth tarafından keşfedilmiştir. 1841 yılında E.M. Peligot, metalik uranyumu elde etmiştir.

1896 yılında A.H. Becquerel uranyumun radyoaktif olduğunu keşfetmiştir. A.H. Becquerel, uranyum bileşiklerinin o güne kadar bilinmeyen bir ışınım yaptığını, uranyum tuzlarının fluoresans özellikleri üzerinde çalışırken bulmuştur. O. Hahn ve F. Strassman' ın 1938 yılında, ^{235}U izotopunun fisyon yaptığını

keşfetmesiyle hızlanan bilimsel araştırmalar, E. Fermi' nin 1942 yılında ilk nükleer zincir reaksiyonunu gerçekleştirmesini sağlamıştır.

İkinci Dünya Savaşı yıllarından itibaren oluşturulan nükleer politikalar sonucunda, uranyum rezervleri keşfedilmiş, uranyum zenginleştirme tesisleri yapılmış ve nükleer enerji barışçıl amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Uranyum halen nükleer santrallerin ana yakıtı olmaya devam etmektedir (Ullmann's, 1986).

Uranyum periyodik tabloda aktinit serisinin (5f) dördüncü elementidir. Dört oksidasyon (III, IV, V, VI) durumu vardır. Bunlardan sadece IV ve VI kararlıdır ve ekonomik olarak değer taşır. Volkanik kayalarda yaygın olarak uraninit olarak kararlı halde bulunur. Yükseltgenmesi halinde, VI oksidasyon basamağına geçebilir. Uranyumun VI hali, suda yüksek çözünlüğe sahiptir, bu yüzden yeraltı, deniz, içme suları veya hidrotermal kaynak sularında yaygın bir şekilde dağılmıştır (Kirk-Othmer, 1997).

- Uranyum Özellikleri

Atom numarası:	92
Simge:	U
Kütle numarası:	238.0289
Kaynama Noktası (°C):	3818
Erime Noktası (°C):	1132
Yoğunluk ($gr.cm^{-3}$) :	19.07
Buharlaşma Isısı ($kcal.g-atom^{-1}$) :	110
Kaynaşma (Füzyon) Isısı ($kcal.g-atom^{-1}$) :	2.7
Elektriksel iletkenlik (ohm^{-1}) :	0.034
Isıl iletkenlik ($cal/(s/cm/°C)$):	0.064
Özgöl Isı Kapasitesi ($cal.g^{-1}$) :	0.028

2.2.1 Uranyumun izotopları

Tabiatta üç uranyum izotopu vardır. Bunlar ^{238}U (% 99.2762), ^{235}U (% 0.7182) ve ^{234}U (% 0.0056) tür. Bu izotopların hepsi radyoaktif olup alfa ışınması yaparlar. İzotopların yarılanma ömürleri sırası ile 4.468×10^9 yıl, 7.08×10^8 yıl ve 2.45×10^5 yıldır. Suni olarak elde edilen diğer izotopların yarılanma süreleri oldukça kısadır. ^{238}U doğal uranyum radyoaktif bozunma serisinin ana elementidir. ^{235}U ' den ise aktinyum bozunma serisi doğar.

Çizelge 2.1 Doğal uranyum izotoplarının yarı ömür ve radyoaktivite değerleri.

İzotoplar	Yarı Ömür	Radyoaktivite
^{238}U	4.468×10^9	α - 4.15 MeV
^{235}U	7.08×10^8	α - 4.29 MeV
^{234}U	2.45×10^5	α - 4.78 MeV

2.2.2 Uranyumun doğada bulunuşu

Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. En kolay oksijenle birleşir. Hemen her tip kayaç içerisinde ve sulara eser miktarda da olsa bulunabilir. Uygun oksidasyon şartlarında VI değerlikli uranyum içeren ikincil uranyum mineralleri, suda kolayca eriyebilirler ve uranil iyonları halinde solüsyona geçerek yeraltı suları vasıtasıyla uzun mesafelere taşınırlar. Taşınma sırasında uygun indirgeme şartlarıyla karşılaştıklarında IV değerlikli uranyuma indirgenerek, uraninit ve pitchblend (uranyum oksit içeren maden cevheri) halinde çökelir ve böylece uranyum yatakları oluşur.

Uranyum doğada yaygın olarak dağılmıştır. Kayalarda, okyanuslarda ve meteoritlerde önemli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Çizelge 2.2' de, uranyumun doğadaki konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Uranyumun doğada bulunuşu (Kirk-Othmer, 1997).

Yer	Uranyum konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)
<i><u>Volkanik Kayalar</u></i>	
Basalt	0.6
Granit (normal)	4.8
Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı	1.2-1.3
Yer kabuğu	2.1
Deniz suyu	0.002-0.003
Meteoritler	0.05
<i><u>Uranyum içeren materyaller</u></i>	
Yüksek tenörlü damarlar	$3-8.5 \times 10^5$
Kumtaşı cevherleri	$0.5-4 \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

2.2.3 Uranyumun kimyasal özellikleri

Doğada bulunan en ağır element olan uranyum, kimyasal olarak aktif bir elementtir. Asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyona girer. Uranyum metali, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü renktedir. Hava ile olan reaksiyonu nedeniyle hızla okside olur. İnce bir oksit tabakasıyla kaplanır ve rengi en sonunda siyah olur.

Toz halindeki uranyum metali piroforiktir, bu nedenle oda sıcaklığında hava ile kendiliğinden yanar. Kütle halindeki uranyum ise, $700^{\circ}C$ 'de U_3O_8 oluşturarak devamlı yanar. Kütle halindeki uranyum, su ile oda sıcaklığında

yavaş, yüksek sıcaklıklarda hızlı reaksiyon verir. Toz halindeki uranyum, seyreltik asitler ile çok kuvvetli reaksiyona girerek tuz bileşiklerini oluşturur. Kuvvetli bazik çözeltilerde uranyumun metal formları ile uranatları oluşur.

Uranyum, halojenlerle ve hidrojen halojenürlerle kuvvetli reaksiyona girer. Flor gazı ile UF_6 , HF gazı ile UF_4 oluşur. Sulu HF çözeltisinde hidrate UF_4 oluşur. Klor gazı içinde yanması ile UCl_6 ve UCl_4 formları oluşur.

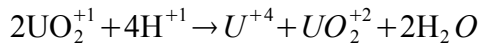
2.2.4 Uranyumun çözelti kimyası

Birçok uranyum bileşiği, suda ve sulu kimyasallarda çözünür. Uranyum tuzlarının çoğu, alkoller, eterler, ketonlar ve esterler gibi oksijenli organik sıvılarda yüksek çözünürlük gösterir. Bu yüksek çözünürlük, uranyumun ekstrakte edilmesinde ve saflaştırılmasında önemli derecede etkilidir. Uranyum sulu çözeltilerde, 3 değerlikli U^{+3} , 4 değerlikli U^{+4} , 5 değerlikli UO_2^{+1} ya da 6 değerlikli UO_2^{+2} iyonları olarak bulunurlar. U^{+3} ve UO_2^{+1} iyonları kararlı değildir.

U^{+3} suyu indirger ve hidrojen açığa çıkararak bozunur:

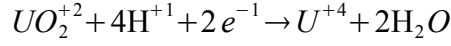


UO_2^{+1} ise orantısız olarak U^{+4} ve UO_2^{+2} iyonlarına dönüşür:



Bu sebeple, uranyumun çözelti kimyasında yalnızca U^{+4} (uranous) ve UO_2^{+2} (uranil) iyonları önemlidir.

U^{+4} katyonu yeşil renktedir. 4 değerlikli uranyum bileşikleri havada karardır (Busev et al., 1981). 4 değerlikli uranyum tuzlarının çözeltileri uygun uranil bileşiklerinin indirgenmesi ile hazırlanır. İndirgenme metalik çinko ile ya da elektrolitik hücrenin katodunun etkisi ile yapılabilir.



Saf uranous bileşikleri, amonyum hidroksit ile sulu fazda $U(OH)_4$ çöktürülerek, uygun asitte bu çökeleğin çözülmesi ile elde edilebilir. Uranous sülfat, klorür, bromür, iyodür gibi bir çok tuzu suda çözünür. Uranous nitrat kararlı değildir. Uranil nitrata yükseltgenir ve bu sırada azot oksit çıkar.

Uranil tuzlarının çözeltileri, UO_3' in uygun asitlerde çözülmesi ile hazırlanır. Uranil nitrat, asetat, sülfat, florür, klorür, bromür ve iyodürün suda çözünürlükleri yüksektir ve her biri kendine özgü sarı-yeşil floresan renge sahiptir. Uranil nitrat, metal uranyumun veya bir uranyum oksidin nitrik asitte çözünmesiyle elde edilir. Sulu çözeltilerde uranil nitrat hekza hidrat $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ olarak sarı renkte kristalize olur ve UNH olarak adlandırılır. UNH çözeltilisine, hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum hidroksit (NaOH) veya amonyum hidroksit (NH_4OH) eklenmesiyle sırasıyla uranil peroksit $[UO_2(O_2) \cdot 2H_2O]$, sodyum diuranat ($Na_2U_2O_7$), amonyum diuranat $[(NH_4)_2U_2O_7]$ çökelekleri elde edilir.

Uranil iyonu, birçok anyonla kompleks oluşturur. Derişik uranil sülfat, florür ve karbonat komplekslerinin organik çözücülerle ekstraksiyonu, uranil nitrata göre daha zayıftır. Kararlı olan bu kompleksler, iyon değiştirici reçinelerde kuvvetle tutulduklarından, liç çözeltilerinden uranyumun saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Uranil karbonat anyon kompleksi, sodyum karbonat ve amonyum karbonat çözeltilerinde çözünürlüğünün yüksek olması aracılığıyla, radyum, demir ve kurşun karbonatlarının çözünürlüğünün düşük olması, bu metal çökeleklerinden ayrılmasında kullanılmaktadır (Eral, 2011).

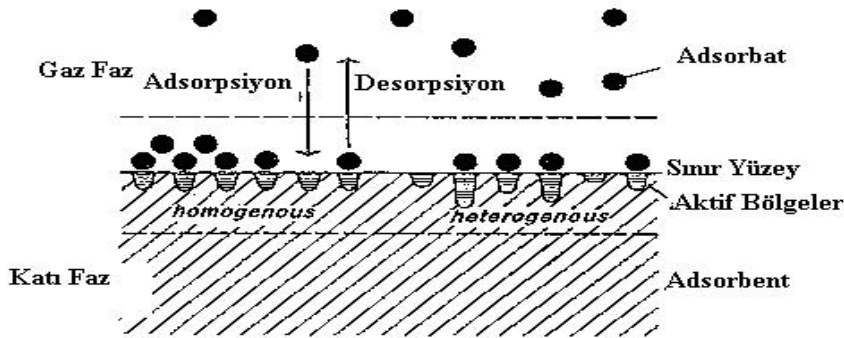
Uranil kompleksleri ve oluşma sabitleri Çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Uranil kompleksleri ve kompleks oluşturma sabitleri (Benedict et al., 1981).

Reaksiyon	Kompleks Oluşma Sabiti
$UO_2^{+2} + NO_3^{-1} \rightarrow UO_2 NO_3^{+1}$	0.5
$UO_2^{+2} + Cl^{-1} \rightarrow UO_2 Cl^{+1}$	0.8
$UO_2^{+2} + HF \rightarrow UO_2 F^{+1} + H^{+1}$	27
$UO_2^{+2} + SO_4^{-2} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{-2}$	50
$UO_2^{+2} + 2SO_4^{-2} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{-2}$	350
$UO_2^{+2} + 3SO_4^{-2} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_3^{-4}$	2500
$UO_2^{+2} + 2CO_3^{-2} \leftrightarrow UO_2(CO_3)_2^{-2}$	4.10^{14}
$UO_2^{+2} + 3CO_3^{-2} \leftrightarrow UO_2(CO_3)_3^{-4}$	2.10^{18}

2.3 Adsorpsiyon

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay iki faz arasındaki sınırdaki gerçekleşir. Bir maddenin derişimi ara yüzeyde değişiyorsa bu bir adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini belirtir. Derişimi değişen maddeye “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvıya da “adsorban” denir. Birbirleriyle etkileşen fazlara bağlı olarak adsorpsiyon sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı sistemlerinde görülebilir. Adsorpsiyon sisteminin özellikleri, adsorban ve adsorplanan maddelerin miktarına ve cinsine, ortamın şartlarına (sıcaklık, pH, süre vb.), adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenir (Kirk-Othmer, 1997).



Şekil 2.4 Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi.

İlk kantitatif gözlemler, 1773 yılında Scheele ve 1776 yılında Fontana tarafından bazı gazların odunkömürü ve kil üzerine adsorpsiyonu üzerine yapılmıştır. Modern adsorpsiyon uygulamaları, Lowitz' in odunkömürü kullanarak, tartarik asit çözeltisini inorganik safsızlıkları gidererek renksizleştirme deneyleri ile ilişkilendirilir. 1814 yılında Saussure ile sistematik adsorpsiyon çalışmaları başlamıştır. Saussure, her türlü gözenekli malzemelerin (mantar, odunkömürü, asbest vb.) bütün gazları adsorbe ettiği ve bu işlem sırasında ısı değişiminin olduğu sonucunu çıkartmıştır. Adsorpsiyon işleminin egzotermik özelliğini ilk keşfeden kişidir. Yoğunlaşmaya uğrayan gazın, gözenekli malzemeler tarafından daha kolay adsorbe edildiğini de gözlemlemiştir.

19.yüzyılda Chappuis, amonyağın, sabit sıcaklıkta, odunkömürü ve asbest üzerine adsorpsiyonunu ölçmüştür. Sülfür dioksit, karbon dioksit ve havanın odunkömürü üzerine alımının, gazların basıncına bağlı olduğunu bulmuştur. Ayrıca, adsorbanların sıvı ile etkileşimi sırasındaki ısı değişiminin kalorimetrik ölçümlerini ilk kez yapmıştır.

Adsorpsiyon terimi ilk kez du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olmasına rağmen, literatüre Kayser tarafından yerleştirilmiştir. Sonraki yıllarda, "izoterm" ve "izoterm eğrisi" gibi terimler, adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklamakta kullanılmaya başlanmıştır. Kayser, tek tabaka adsorpsiyon teorisine temel oluşturan bazı teorik fikirler geliştirmiştir.

1903 yılında Tswett, klorofil ve diğer bitki pigmentlerini silika bazlı malzemelerle ayırması sırasında, seçici adsorpsiyon olayını bulmuş ve bu teknik için "katı-sıvı adsorpsiyon kolon kromatografisi" terimini önermiştir. Bu yalnızca yeni bir analitik teknik olarak kalmamış, yüzey bilimlerinde yeni bir alanın doğmasına yol açmıştır.

1909 yılında, McBain tarafından, "absorpsiyon" terimi, hidrojenin karbon tarafından adsorpsiyondan çok daha yavaş alımını açıklamak için sunulmuştur. "Sorspsiyon" terimini, hem adsorpsiyon hemde absorpsiyon olayları için sunmuştur. Bu iki olayın her zaman birbirinden ayırdedilmesi ve kesin olarak

belirlenmesi mümkün olmadığı durumlarda, sorpsiyon teriminin kullanılması tercih edilmiştir (Dabrowski, 2001).

Gazların fiziksel adsorpsiyonu ile ilgili izoterm denklemleri, endüstriyel sorbentlerin, gözenek hacmi ve boyutu, yüzel alanı gibi önemli özelliklerini verir. Bu kendine özgü izoterm eğrileri, adsorban ve adsorblanan arasındaki etkileşimin mekanizması hakkında bilgi sağlar ve bu bilgilerle adsorbanın ayırma, saflaştırma ve bunun gibi işlemlerdeki verimliliği konusunda fikir verir. 1914 yılına kadar, izoterm eğrilerini açıklayan matematiksel bir teori yoktu. Freundlich denklemi kullanılıyor olsada henüz teorik olarak doğrulanmamıştı. 1888 yılında ilk olarak van Bemmelen tarafından ortaya konan denklem, Freundlich adsorpsiyon izotermi adıyla popüler hale gelmiştir. 1918 yılında, Langmuir kimyasal adsorpsiyon ve bazı şartlarla fiziksel adsorpsiyon için tek tabakalı adsorpsiyon izoterm denklemi geliştirmiştir. 1938 yılında, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından, çok tabakalı izoterm denklemi geliştirilmiştir. 1946 yılında, Dubinin-Radushkevich, mikro gözenek hacimlerinin dolması ile oluşan adsorpsiyonu açıklamak için bir teori geliştirmişlerdir (Dabrowski, 2001).

2.3.1 Adsorpsiyon türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak iki değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, van der Waals kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde, hemen hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen hemen tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler. Bağ kuvvetleri nispeten zayıftır ve adsorpsiyon işlemi genelde tersinirdir. Bu prosesin gerçekleşebilmesi için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Aktivasyon enerjisi düşüktür (Ross and Oliver, 1964; Satterfield, 1980; Smith, 1981).

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kemisorpsiyon olarak da bilinen bu tür adsorpsiyon işlemi, elektron değişimi veya paylaşımı, moleküllerin atom ya da radikallere ayrılmasını içeren kimyasal bağlanma sonucunda gerçekleşir. Kemisorpsiyonda tersinirlik fiziksel adsorpsiyondakinden daha zordur. Kemisorpsiyonda yüzeyde tek tabakalı birikme olur. Biriken ilk tabakanın üzerine ikinci ve üçüncü tabakalar fiziksel adsorpsiyonla oluşur. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifiktir, bazı katılar adsorplayan, bazı gaz veya sıvılarda adsorplanan olabilmektedirler. Genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Adsorpsiyon sırasında ortaya çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür ($20-100 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Aktivasyon enerjisi de yüksektir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir (Hayward, 1964; Satterfield, 1980; Smith, 1981)

Çizelge 2.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Kirk-Othmer, 1991).

Parametreler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayan	Tüm katı maddelerde gerçekleşir.	Bazı katı maddelerde gerçekleşir.
Adsorplananın yapısı	Tek veya çok tabakalı, adsorplanan türler dissosiyasyona uğramaz.	Yalnızca tek tabakalı, adsorplanan türler dissosiyasyona uğrayabilir.
Adsorpsiyon ısısı (ΔH)	Düşüktür. Daima ekzotermiktir.	Yüksektir. Çoğunlukla ekzotermiktir, bazen endotermik olabilir.
Sıcaklık aralığı	Yalnızca adsorplanan maddenin kaynama noktasının altında belirgindir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Adsorpsiyon kuvvetleri	Adsorplanan türlerde polarizasyon oluşabildiği halde elektron transferi gerçekleşmez.	Elektron transferi ile adsorplanan türlerle yüzey arasında bağlar oluşur.
Tersinirlik	Hızlı ve tersinirdir.	Hızlı veya yavaş olabilir, genellikle tersinmezdir.

2.3.2 Adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler (Kirk-Othmer,1997)

2.3.2.1 Adsorban yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır, dolayısıyla adsorbanın spesifik yüzey alanı adsorpsiyon miktarı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanabilir. Adsorbanın yüzey alanını arttırmak için bir takım işlemlerde yapılmaktadır.

2.3.2.2 Adsorbanın yapısı

Adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Adsorban içinde bulunan safsızlıklar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

2.3.2.3 Adsorplanan maddenin yapısı

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyona etki eden önemli bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon azalır.

2.3.2.4 Adsorpsiyon sisteminin pH değeri

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çözeltinin pH değeri, adsorpsiyonu etkiler. Özellikle fiziksel ve iyonik adsorpsiyon işleminde önemlidir. Çünkü hidrojen ve hidroksil iyonlarının hızlı bir şekilde adsorbe edilmeleri, adsorbe edilecek diğer iyonların adsorpsiyonunu doğrudan etkiler.

2.3.2.5 Adsorpsiyon sisteminin sıcaklığı

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle, sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Sıcaklıktaki küçük değişmeler adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkilemez. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, yoğuşma veya kristalizasyon, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısısı mertebelerindedir.

2.3.3 Katı-Sıvı sisteminde adsorpsiyon mekanizması

Çözünmüş bir maddenin çözeltiden katı yüzey üzerine adsorpsiyonu, gaz veya buharın katı yüzey üzerine adsorpsiyonundan daha karışık bir olaydır. Katı adsorbanlar kabaca polar ve apolar olarak ikiye ayrılırlar. Polar katı yüzeyler ile çözünenler arasındaki iyon-dipol yada dipol-dipol etkileşimleri, dispersiyon kuvvetlerine göre daha baskındır. Apolar yüzeylerde ise tam tersi durum söz konusudur. Alümina, baryum sülfat, cam, iyon değiştirici reçineler, silika jel, kuartz, metalik oksitlerin çoğu ve zeolitler, polar yüzeylere sahiptirler. Odunkömürü, grafit, organik reçineler, plastikler, parafin, metalik sülfatların çoğu, apolar yüzeylere sahiptirler. Adsorplanan maddeler de polar ve apolar olarak sınıflandırılabilirler. Polar moleküller polar yüzeylere, apolar moleküller de apolar yüzeylere adsorplanmayı tercih eder. Çözelti içinde çözünlüğü düşük olan moleküller, katı yüzey üzerine daha çok adsorplanırlar (Kirk-Othmer, 1997).

2.3.4 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemi bir süre sonra tamamlanır ve adsorban yüzeyinde biriken ve çözeltide kalan madde derişimi arasında denge oluşur. Bu denge, matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon izotermi, sadece adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan maddenin derişimi arasındaki ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerini değerlendirmek ve adsorpsiyon

izotermi çizmek için geliştirilmiş çok sayıda denklem vardır. Bir adsorpsiyon için adsorplanan madde veya adsorbanın özelliklerine göre bu denklemlerden biri veya bir kaç daha uygun olabilir (Sarıkaya, 1997).

2.3.4.1 Langmuir izotermi

1916 yılında, Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından türetilen, daha çok kimyasal adsorpsiyon için doğru olan çok basit bir izoterm denklemdir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Langmuir modeli; "Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur." varsayımına dayanır. Langmuir izotermi aşağıdaki durumları varsaymaktadır.

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşmektedir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir.
- Adsorpsiyon hızı, madde miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise tek tabaka halinde örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir;

$$C_e/q = C_e/q_s + 1/q_s b \quad 2.1$$

C_e : Çözültide kalan maddenin derişimi ($mg.L^{-1}$)

q : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

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

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

C_e değerlerine karşı, C_e/q değerlerine karşı çizilen doğrunun eğimi $1/q_s$ ve y eksenini kestiği nokta ise $1/q_s b$ değerlerini verir. Langmuir sabiti b' nin düşük bir değere sahip olması, adsorbanın adsorplaması istenen maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesi, yüzeyde yer alan bağlanma bölgelerinin toplam sayısını, q ise adsorplanan maddenin yüzeyde bağlandığı bölge sayısını verir (Sarıkaya, 1977).

2.3.4.2 Freundlich izotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından, heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyonlar için türetilmiş olan denklem, adsorpsiyon potansiyel enerjilerinin üstel olarak dağıldığını kabul eder. Adsorbanın doygunluk kapasitesi hakkında bilgi vermeyen denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q = kC^{(1/n)} \quad 2.2$$

q : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

C : Çözeltide kalan maddenin derişimi ($mg.L^{-1}$)

n, k : Freundlich sabitleri

Eşitlik (2.2)' nin logaritması alınarak aşağıdaki bağıntı elde edilir;

$$\log q = \log k + (1/n) \log C \quad 2.3$$

Eşitlik (2.3) kullanılarak, $\log q'$ ya karşılık $\log C$ grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi $(1/n)$ değerini, y-ksenini kestiği nokta ise $\log k'$ yı verir. k değeri, adsorbanın adsorplanan maddelere karşı ilgisi hakkında bilgi verir. $(1/n)$ değeri, adsorpsiyon kuvvetleri ve yüzeydeki aktif bölgelerin dağılımı ile ilgili bilgi verir (Sarıkaya, 1997).

2.3.4.3 D- R (Dubinin- Radushkevich) izoterminin

Dubinin ve Radushkevich, Eucken ve Polanyi tarafından oluşturulan adsorpsiyon potansiyel teorisinden yola çıkarak, yüzeydeki gözeneklerdeki adsorpsiyonu da hesaba katarak, oluşan adsorpsiyon için bir teori geliştirmişlerdir. Teoriye göre, yüzey homojen değildir ve adsorpsiyon birden fazla tabakalı olarak gerçekleşmektedir. D- R izoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$X = X_m \exp(-K \epsilon^2) \quad 2.4$$

X : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ($mol.g^{-1}$)

X_m : Adsorpsiyon kapasitesi ($mol.g^{-1}$)

K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($mol^2.kJ^{-2}$)

ϵ : Polanyi potansiyeli $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C)$

C : Çözeltide kalan maddenin derişimi ($mol.L^{-1}$)

R : Gaz sabiti ($8,13.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : Sıcaklık (K)

Eşitlik (2.4)' nin doğal logaritması alınarak aşağıdaki bağıntı elde edilir;

$$\ln X = \ln X_m - K \epsilon^2 \quad 2.5$$

Eşitlik (2.5) kullanılarak, $\ln X$ e karşılık ϵ^2 grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi K değerini verir. Ortalama sorpsiyon enerjisi (E), bir mol maddenin çözüldüden katı yüzey üzerine tutunduğundaki serbest enerji değişimidir. Ortalama sorpsiyon enerjisi şu şekilde hesaplanır:

$$E = (-2K)^{(-1/2)} \quad 2.6$$

E değeri $8 kJ.mol^{-1} < E < 16 kJ.mol^{-1}$ aralığında iyon değiştirme etkindir.

E değeri $E < 8 kJ.mol^{-1}$ ise fiziksel kuvvetler etkindir.

E değeri $E > 16 kJ.mol^{-1}$ ise kimyasal sorpsiyon etkindir (Sarıkaya, 1997).

2.3.4.4 BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için geliştirilmiştir. Bu model, adsorbe olan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır. Moleküllerin, önceden adsorbe olan moleküllerin üzerine adsorbe olduklarını kabul eden BET adsorpsiyon modelinde, her bir tabaka Langmuir modeline uygun olarak adsorbe olur. BET izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m c)} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad 2.7$$

V : Adsorplanmış gazın standart koşullardaki hacmi (mL),

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

V_m : Yüzeyin tek tabaka gaz tabakası ile kaplandığındaki gaz hacmi (mL)

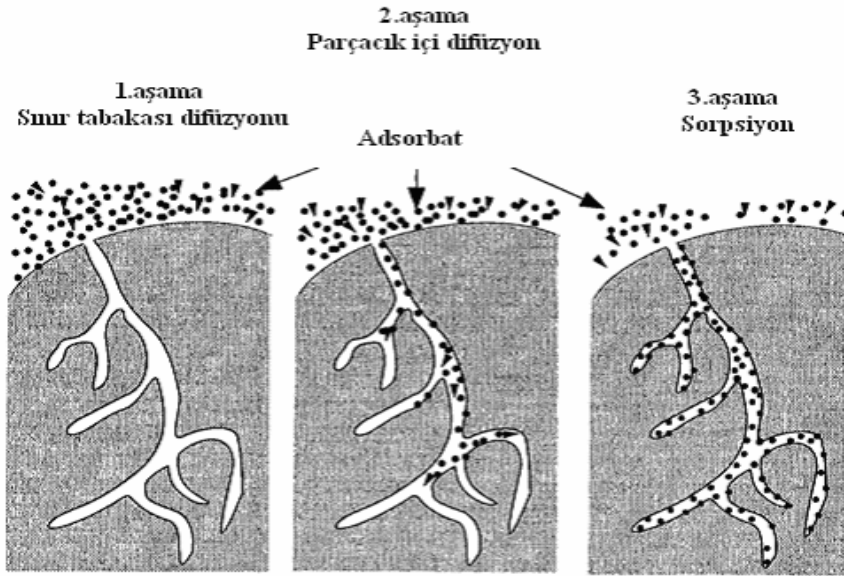
c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit.

Eşitlik (2.7)'ye göre, adsorban yüzeyini kaplayan tek moleküler adsorpsiyon tabakasını oluşturmak için gerekli olan gazın hacmi bilindiğinde, adsorbanın yüzey alanını hesaplamak mümkündür. Yüzeyi kaplayan tek moleküllü filmin yoğunluğu, aynı sıcaklıkta yüzeyde adsorplanan sıvının yoğunluğuna eşit ise adsorplanan her molekülün yüzeyde bir hacim kapladığı kabul edilmiştir (Berkem ve Baykut, 1977).

2.3.5 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorban ile adsorbatın temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi açıklanabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önemlidir (Ho and McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması dört temel aşamada gerçekleşir:

1. Adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.
2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın por yapısına doğru nüfuz eder.
3. Parçacık içi difüzyon: Bu aşamada adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur (Sawyer ve McCarty, 1978).



Şekil 2.5 Adsorpsiyon mekanizması (Aeresol & Particulate Research Lab.).

Eğer adsorban hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu and Chen, 2002). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen

basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisini araştırmak için ilk 5-10 dk'lık bölge için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çizilir (Eşitlik 2.8). Oluşan eğrinin doğrusallığının 1'e yakınlık derecesi film difüzyonunun eksininin bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisi ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek anlaşılır (Eşitlik 2.9). Eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul et al., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad 2.8$$

C_t : t zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi ($mg.L^{-1}$)

k : Sınır tabakası difüzyon sabiti (dak^{-1})

t : Zaman (dak)

$$k_p = \frac{q_t}{\sqrt{t}} \quad 2.9$$

q_t : t anında birim adsorban üzerine adsorplanan miktar ($mg.g^{-1}$)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($mg.g.dak^{-0.5}$)

t : Zaman (dak)

2.3.5.1 Kinetik modeller

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede bir çok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Ho and Wang, 2004). Reaksiyon denklemi (Eşitlik 2.10) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = \frac{-k_{(1,ad)} t}{2.303} \quad 2.10$$

q_t : t anında adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_e : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

$k_{(1,ad)}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

1995 yılında, Ho tarafından geliştirilen pseudo ikinci dereceden hız denkleminde (Eşitlik 2.11) göre, hız adsorbat derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır. Eşitlik 2.12 ise ikinci derece hız eşitliğidir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{(2,ad)} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad 2.11$$

$k_{(2,ad)}$: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g.mg^{-1}.dak^{-1}$)

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad 2.12$$

q_t : t anında adsorbe edilmiş olan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_e : Denge anındaki adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g.mg^{-1}.dak^{-1}$)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerine karşılık zaman grafikleri ayrı ayrı çizilir ve $k_{(1,ad)}$, $k_{(2,ad)}$ ve k değerleri hesaplanır. Bu değerler üzerinden yapılan incelemeyle, adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

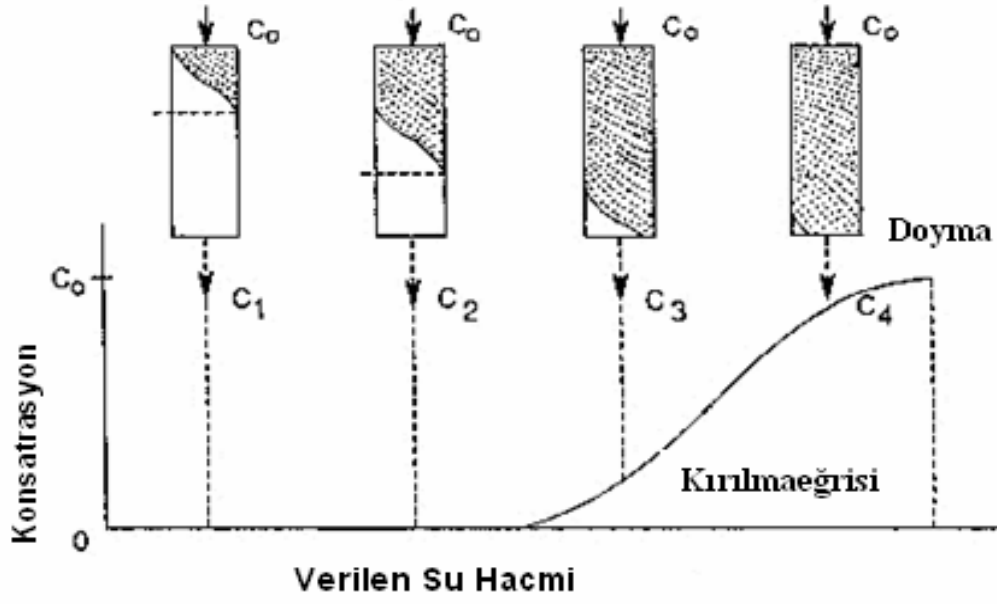
2.3.6 Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, küçük hacimli atık işlemleri için laboratuvarlarda kolayca uygulanmakta ve adsorpsiyon ile giderme işlemi için kullanışlı bilgiler sağlamaktadır. Ancak, endüstriyel ölçekte sürekli üretilen büyük hacimli atık işlemlerinde kullanım için pek uygun değildir. Bu sebeple, sürekli kolon sistemleri atıklardan ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla en uygun ve ekonomik yollar olarak kullanılmaktadır (Bielicka-Daszkievicz and Voelkel 2009; Naja and Volesky 2006; Chu, 2004).

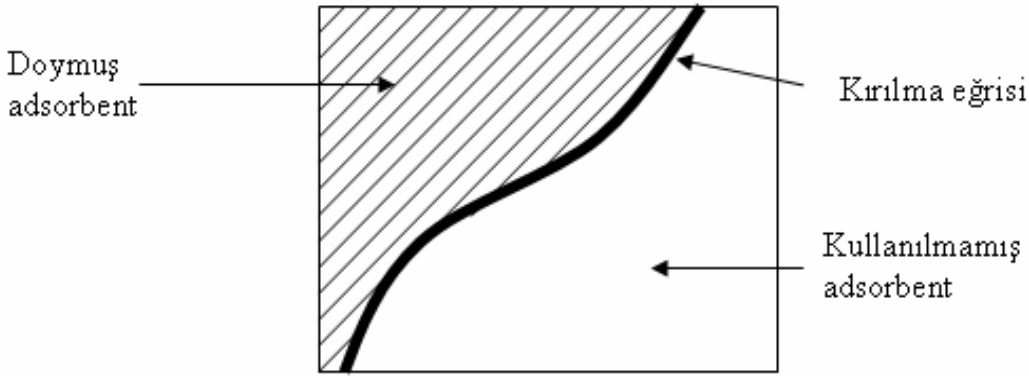
Sürekli kolon sistemlerinde, kolona beslenen çözeltideki uzaklaştırılması istenen madde derişimi, artan bir şekilde giderilir. Aşağı akışlı kolonlar ele alınırsa, kolona beslenen çözelti, ilk olarak kolon yatağının üst tabakası ile temas girer, kolon içerisinde ilerleyen çözeltideki madde derişimi sürekli artarak giderilir ve kolondan çıkan çözeltide madde derişimi sıfır olur. Akış ile kolondaki adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru inmeye başlar. Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kolonun alt kısmına doğru yaklaşmasıyla çıkış çözeltisinde belirli bir derişim oluşur. Bu noktaya sızdırma noktası denir. Adsorpsiyon bölgesinin kolonun en alt kısmında gerçekleşmesiyle çıkış derişimi giriş derişimine ulaşana kadar yükselir. Bu noktaya doyma noktası denir. Sızdırma noktasına ulaşılması için geçen süre;

1. Yatak yüksekliğinin azalması ile düşer,
2. Adsorbanın partikül çapının artmasıyla düşer,
3. Akış hızının artmasıyla düşer,
4. Giriş derişiminin artmasıyla düşer.

Şekil 2.6' da, kırılma eğrisi ve adsorpsiyon bölgeleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Kırılma eğrisi ve adsorpsiyon bölgeleri.



Şekil 2.7 Kırılma eğrisi ve adsorbent verimliliği.

Sürekli kolon sistemlerinde, işletme veya sızdırma kapasitesi (BTC breakthrough capacity), sistemin dizaynına ve işletme parametrelerine, uzaklaşan maddenin derişimine ve diğer maddelerin girişim etkilerine bağlıdır. Sürekli kolonlarda tasarım ve teori, kırılma eğrisi üzerine kurulur. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi, kırılma eğrisinin üzerindeki bölge kullanılmış adsorbent, altında kalan bölge ise henüz kullanılmamış adsorbent gösterir (Droste, 1997).

$$BTC = \frac{C_0 V_{(10)}}{m} \quad 2.13$$

C_0 : Giriş derişimi ($mg.L^{-1}$)

m : Kolondaki adsorban miktarı (g)

$V_{(10)}$: Çıkış çözelti derişiminin, giriş derişiminin %10' u olana kadar geçen toplam çözelti hacmi (mL)

Yukarı akışlı sabit yataklı kolonlarda kullanılan adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta, Bohart-Adams, Yoon- Nelson ve Thomas Modelleri kullanılmaktadır.

2.3.6.1 Bohart- Adams modeli

Bohart ve Adams' ın geliştirdiği teori, yüzey reaksiyon teorisi üzerine kuruludur ve sistemin dengeye gelmesi için belli bir zaman geçmesi gerektiğini varsaymaktadır. Bu model, (C_t/C_0) ile zaman arasındaki ilişkiyi ele alarak, temel olarak kırılma eğrisinin ilk bölgesini açıklamaya çalışmaktadır (Bohart and Adams, 1920).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \frac{D}{V} \quad 2.14$$

N_0 : Birim yatak hacmi başına ortalama adsorpsiyon kapasitesi ($mg.L^{-1}$)

D : Yatak yüksekliği (cm)

C_0 : Giriş derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_t : t anındaki derişim ($mg.L^{-1}$)

V : Lineer akım hızı ($cm.dak^{-1}$)

K_{BA} : Kinetik sabit ($L.mg^{-1}.dak^{-1}$)

D_{min} , sıfır anında çıkış derişiminin, istenilen sızdırma noktası derişimini aşmaması için gereken minimum yatak yüksekliği olarak ifade edilir. Eşitlik 2.14'ün sıfıra eşitlenmesi ile bulunur (Netpradit et al., 2004).

$$D_{min} = \frac{V}{K_{BA} N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad 2.15$$

Kolon sistemlerinde, akış hızı ve kolon hacmi ile belirlenen EBCT (boş yatak temas süresi- empty bed contact time), sızdırma noktasında arıtılan çözelti hacmini ve kırılma eğrisinin şeklini belirler. EBCT arttıkça sızdırma noktasında arıtılan çözelti hacmi de artar (Panswad and Luangdilok, 2000).

Sızdırma noktasına kadar olan sürenin (T_b) D' ye karşı çizilen grafiğinde oluşan eğriye BDST (yatak yüksekliğine bağlı servis zamanı- bed depth service time) eğrisi denir. Eğrinin eğimi $N_0/C_0 V'$ yi ve y-eksenini kesim noktası da

$\frac{1}{K_{BA} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right)$ i verecektir. Böylece N_0 ve K_{BA} değerleri hesaplanarak bulunur (Vlesky and Prastyo, 1994).

2.3.6.2 Yoon- Nelson modeli

Yoon ve Nelson, her bir adsorbat molekülünün adsorplanma olasılığındaki azalma hızının, adsorbat molekülünün adsorplanma ve adsorplanmama olasılıkları ile orantılı olduğunu varsayarak bir teori geliştirmişlerdir.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad 2.16$$

C_0 : Giriş derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_t : t anındaki derişim ($mg.L^{-1}$)

K_{YN} : Hız sabiti (dak^{-1})

τ : Çıkış derişiminin, giriş derişiminin %50' sine ulaştığı süre (dak)

Eşitlik (2.16) kullanılarak, farklı koşullarda (akış hızı, giriş derişimi ve yatak yüksekliği) $\ln\left(\frac{C_t}{C_0-C_t}\right)$ ' nin zamana karşı grafiği çizilir. Eğer teorik model, deneysel verileri doğru olarak tanımlıyorsa, bu grafik düzgün bir doğru oluşturur ve doğrunun eğimi K_{YN} değerini, y-eksenini kestiği nokta τK_{YN} değerini verir (Yoon and Nelson, 1984).

2.3.6.3 Thomas modeli

1944 yılında, kolon performansını tanımlamak için Thomas tarafından geliştirilen bu model yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model, Langmuir ikinci derece kinetik modelini temel alarak geliştirilmiştir (Thomas, 1944).

$$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C_t}\right)-1\right]=\left(\frac{k_{Th}q_0m}{Q}\right)-\left(\frac{k_{Th}C_0V_{eff}}{Q}\right) \quad 2.17$$

C_0 : Giriş derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_t : t anındaki derişim ($mg.L^{-1}$)

K_{Th} : Thomas hız sabiti ($mL.mg^{-1}.dak^{-1}$)

q_0 : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

m : Kolondaki adsorban miktarı (g)

Q : Akış hızı ($mL.dak^{-1}$)

V_{eff} : Çıkış çözelti hacmi (mL)

Eşitlik (2.17) kullanılarak, farklı koşullarda (akış hızı, giriş derişimi ve

yatak yüksekliği) $\ln\left[\left(\frac{C_0}{C_t}\right)-1\right]$ in V_{eff}' e karşı grafiği çizilir. Eğer teorik model, deneysel verileri doğru olarak tanımlıyorsa, bu grafik düzgün bir doğru oluşturur ve doğrunun eğiminden K_{th} değerini, y-eksenini kestiği noktadan da q_0 değerini bulunur (Thomas, 1944).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

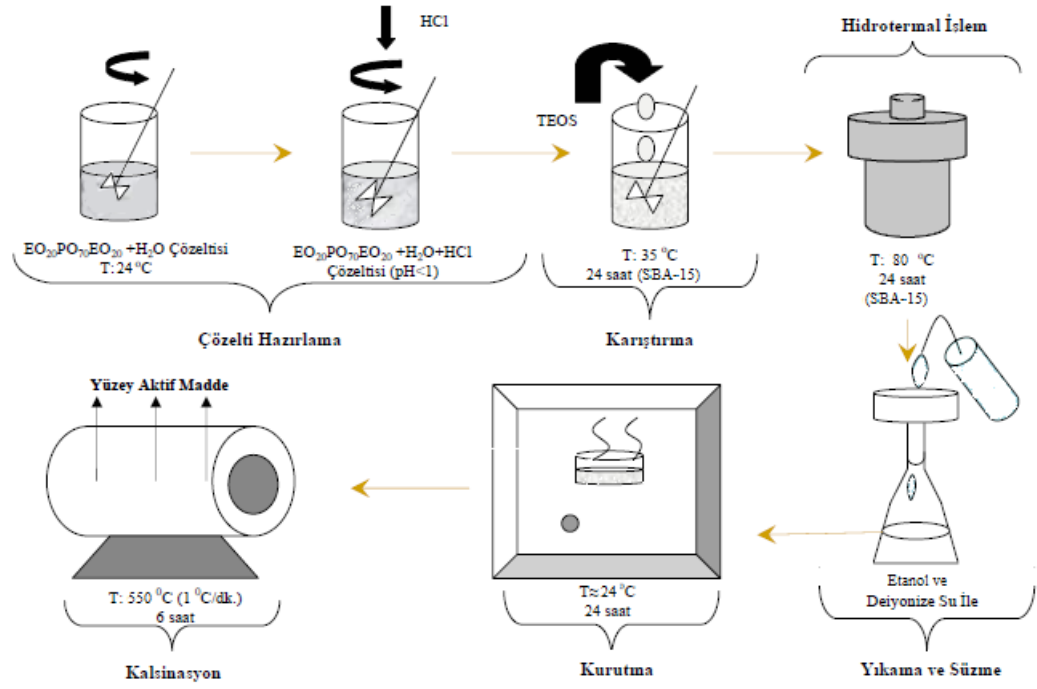
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

- Pluronic 123, triblok kopolimer ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) (Sigma Aldrich)
- Tetraetilortosilikat (TEOS, %99, Merck)
- HCl asit (%37, Merck)
- Deiyonize su (18 Mohm, TOC 1-5 ppb)
- Sodyum hidroksit, ($NaOH$, $M = 40.00 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck)
- Nitrik asit, (HNO_3 , %65, $d = 1.39 \text{ g.cm}^{-3}$, $M = 63 \text{ g.mol}^{-1}$, Merck)
- Uranil nitrat heksahidrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, item no.8476, Merck)
- Etanol, (C_2H_6O)
- Filtre kağıdı (Whatman No. 41)
- Sartorius CPS 224 Analitik Terazî
- pH metre (Metrohm 654)
- Termometre ve Manyetik Karıştırıcı (IKA Kontakt)
- Termostatlı Çalkalayıcı (GFL-1083)
- Hidrotermal Sentez Kabı (Parr In.Co. PTFE kaplı, paslanmaz metal ceketli)
- Vakum Etüvü (Nüve, EV018)
- Fırın (Protherm)
- Kolon Sistemleri
- Peristaltik Pompa (Atto SJ 1211H)
- Fraksiyon Kollektör Cihazı (Advantec)
- ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV)
- Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL JSM-6060)
- X Işını Kırınımı (XRD) (Rigaku D 2200/PC)
- Yüzey Alanı ve Porozite Cihazı (Micrometrics ASAP 2020)

3.2 SBA-15 Sentezi

SBA-15 sentezi, Zhao ve arkadaşlarının sentez yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde göre, yüzey aktif malzeme olarak triblok kopolimer (PEO-PPO-PEO ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)) polietilen glikol- blok- polipropilen glikol- blok- polietilen glikol, Pluronic123, Sigma Aldrich), silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS, %99, Merck), çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 2 M' lik hidroklorik asit (HCl %37, Merck) kullanılmıştır. Sentez basamakları, aşağıda sırası ile detaylı olarak verilmiş ve Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilmiştir.

- 2 g yüzey aktif maddeye ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) 14.22 g deiyonize su ilave edilerek, oda sıcaklığında homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır.
- Homojen karışıma, 57.08 g 2 M HCl eklenir. Elde edilen çözelti, manyetik ceketli ısıtıcıya yerleştirilerek, $35^{\circ}C$ ve 500 rpm de 1.5 saat boyunca karıştırılır.
- Çözeltiye, $35^{\circ}C$ ve 500 rpm de karıştırılmaya devam edilirken, 4.06 g TEOS damla damla ilave edilir ve 24 saat boyunca karıştırılır.
- Elde edilen çözelti, teflon kaba alınarak, hidrotermal sentez kabının içine yerleştirilir. Hidrotermal sentez kabı, $80^{\circ}C$ ' lik etüvde 24 saat bekletilir.
- Hidrotermal sentez kabından çıkarılan çözelti, vakumlu süzme aparatında filtre edilerek, bir miktar etanol ve deiyonize su ile yıkanır. Yıkama ve süzme işlemi ile kullanılan HCl' nin fazlası giderilmiş olur.
- Yıkama ve süzme işleminden sonra elde edilen katı ürün, oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.
- Sentezlenen toz ürün tüp fırın içine yerleştirilir. Tüp fırın, kuru hava atmosferinde, oda sıcaklığından $550^{\circ}C$ ' ye dakikada $1^{\circ}C$ ' lik artış hızıyla getirilir. Toz ürün, tüp fırında $550^{\circ}C$ ' de 6 saat boyunca kalsine edilir. Kalsinasyon işlemi ile, yüzey aktif madde olarak kullanılan triblok kopolimer, sentezlenen üründen uzaklaştırılmış olur.



Şekil 3.1 SBA-15 sentezinin şematik gösterimi.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen SBA-15 malzemesinin, fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapı analizleri için XRD (X-ışını kırınım difraktometresi), yüzey alanının belirlenmesi için BET, gözenek boyutlarının, gözenek hacimlerinin ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla BJH adsorpsiyon-desorpsiyon, morfolojik yapısının görülmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

3.3.1 X-Işını kırınım yöntemi (XRD, X-Ray Diffraction)

X-ışını kırınımı (XRD); gözenek ve parçacık yapısının tam olarak belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Katı maddelerin incelenmesinde, X-ışınları belirli bir θ açısıyla katı yüzeyine gönderilir. X-ışınları, katı yüzeyindeki atomlarla etkileşerek kırınıma uğrarlar. Her yöne doğru yayılan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyuna eşittir. Yayılan ışınlar kendi aralarında etkileşerek parlak ve siyah noktalar oluştururlar. Bu olaya ışığın girişimi denir. Işık elektromanyetik dalga olduğuna göre, aynı fazlı iki dalga girişim sonucunda

genliği iki katına çıkmış bir ışın gibi davranır. Böyle bir girişim, ekranda parlak leke oluşturur. Karşıt fazlı iki ışın da birbirini yok ederek siyah leke oluştururlar. Lekeler belirli bir düzen içinde sıralanmışlardır ve incelenen maddede atom veya moleküllerin dizilimi ve atomlar arasındaki uzaklıklar hakkında detaylı bilgiler verirler.

Işınlar, katı maddenin birbirini izleyen katmanlarındaki atomlarla etkileşerek kırınımına uğrarlar. Bu ışınlardan yüzeydeki atomla etkileşen ışınlar kısa bir yol, alt katmanlardaki atomlarla etkileşen ışınlar ise daha uzun yollar izlerler. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında Bragg Yasası adı verilen bir bağıntı vardır:

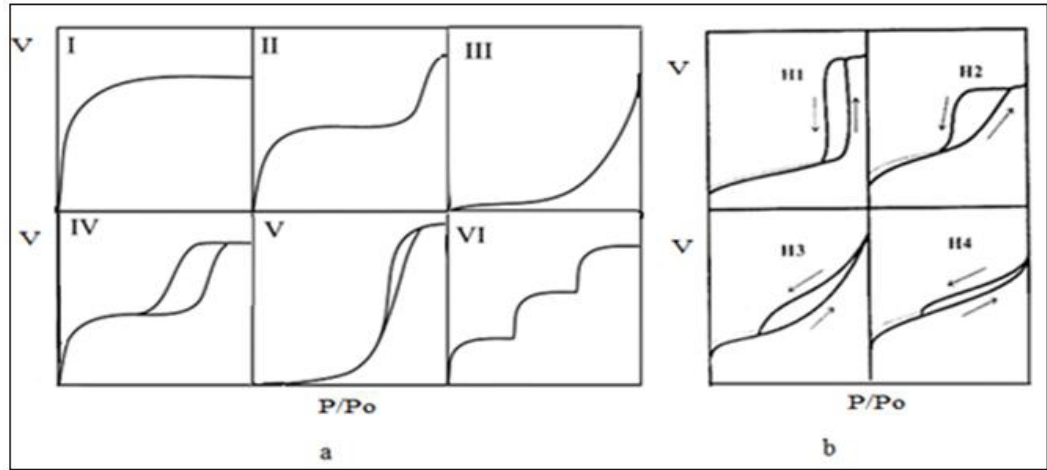
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad 3.1$$

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değerleri olarak isimlendirilen katmanlar arası uzaklıklar bulunur. Bir kristaldeki her d değerleri 2θ açısı ile orantılı olarak pik verir. Çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “ d değerleri serisi” ile karakterize edilir (Yalçın, 2005).

3.3.2 Yüzey alanı ve gözenek analizi

Yüzey alanı analizi, statik hacimsel prensiplere dayanarak, gaz adsorpsiyonu tekniği ile katı örnekleri karakterize etmek için kullanılır. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi olan azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile gözenekli malzemelerin, toplam yüzey alanı, spesifik yüzey alanları, gözenek yapıları ve gözeneklerin dağılımları hesaplanabilir.

Adsorpsiyon izotermi, farklı kısmi basına karşılığ, adsorplanan gaz miktarı verilerinden yararlanılarak elde edilir. Branauer, Deming ve Teller' in yapmış oldukları araştırmalarla 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır (şekil 3.2 a).



Şekil 3.2 a) Adsorpsiyon izotermi, b) Histerisis tipleri.

- Tip 1; Oldukça küçük gözenekli adsorbanların izotermidir. Adsorpsiyon birkaç moleküler tabakayla sınırlı kalır. Gözenek boyutu yüzeye tutunan molekülün çapını aşmayan mikro gözenekli tozlarda tip 1 adsorpsiyon izotermi gözlemlenir.
- Tip 2; Gözeneksiz ya da gözenek boyutu mikro gözenekten daha büyük adsorbanların izotermidir. İzotermin dönüm noktası genellikle ilk adsorplanan tabakanın tamamlanmasına yakın oluşur.
- Tip 3; Adsorplama kapasitesi çok düşük olan malzemelerin izotermidir. Adsorplanan maddelerin birbirleriyle etkileşimi, katı malzemeye oranla daha yüksektir.
- Tip 4; Kısmi basıncın artması ve gözeneklerin dolmaya başlamasıyla izoterm eğrisi artış gösterir. Tip 2 izoterminden en belirgin farkı, yarıçap aralığı 1.5 – 100 nm olan gözeneğe sahip adsorbanlarda gözlenmesidir
- Tip 5; Zayıf adsorban ve adsorbat etkileşim potansiyelleri sonucu oluşur ve tip 3 izotermiyle benzerlik gösterir. Ancak, tip 5 izotermilerinin gözenek aralıkları tip 4 izotermilerinin gözenek aralıkları ile aynıdır.
- Tip 6; Basamak izotermidir. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermelerini gösterir (Lowell and Shields, 1984).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarındaki farklılık, kısmi basınç değeri 0.3-0.8 aralığında net olarak gözlenen bir açıklığa neden olur. Bu açıklık histerisis olarak tanımlanır. Düşük kısmi basınç değerlerinde, adsorplanan gaz molekülleri, sahip oldukları küçük molekül çapları sayesinde önce mikro gözenekleri doldurur. Düşük kısmi basınç değerlerinde önce mikro gözenekler tamamen dolar. Kısmi basınç değeri arttıkça, mezo gözenekler tabakalar halinde dolmaya başlar ve kısmi basınç değeri 1'e ulaştığında gözenekli malzemenin tüm gözenekleri dolmuştur. Desorpsiyon işleminde adsorplanan gaz, kısmi basınç değerinin azalmaya başlaması ile öncelikle mezo gözeneklerden, gözenek açıklığından süpürülerek uzaklaştırılır. Histerisis, malzemede mezo gözeneklerin varlığını belirleyen ve gözenek şekli ile doğrudan ilişkili olan bir tanımdır. Gözenek şekilleri için de Boer, 4 tip histerisis tanımlamıştır (Şekil 3.2 b). Tip 1 histerisisi, her iki ucu açık silindirik gözenek şeklini, Tip 2 histerisisi dar ve uzun gözenekleri veya paralel tabakalar arasındaki boşluğu, Tip 3 histerisisi konik şeklinde sivrilen gözenekleri, Tip 4 histerisisi de konik şeklinde, bir veya daha fazla açık ucu bulunan gözenek şekillerini tanımlar (Dullien, 1991).

3.3.2.1 BET yöntemi ile yüzey alanı hesaplaması

Malzemelerin yüzey alanının belirlenmesinde BET teorisinden yararlanılır. BET yöntemi olarak bilinen bu yöntemin temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir ve kısmi basıncın $0.05 < P/P_0 < 0.35$ olduğu aralıkta tanımlanır. BET izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m c)} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad 3.2$$

V : Adsorplanmış gazın standart koşullardaki hacmi (mL),

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

V_m : Yüzeyin tek tabaka gaz tabakası ile kaplandığındaki gaz hacmi (mL)

c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit.

Eşitlik (3.2) kullanılarak, P/P_0' a karşılık $P/V(P_0-P)$ grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ değerini, y-eksenini kestiği nokta ise $1/(V_m c)'$ yi verir. Bulunan değerlerden V_m hesaplanır. Malzemenin toplam yüzey alanı ise, Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanır (Berkem ve Baykut, 1977).

$$S_t = V_m \frac{NS_0}{22400} \quad 3.3$$

N : Avogadro sayısı,

S_0 : Bir molekül gazın kapladığı yüzey alanı,

V_m : $0^\circ C$ ' de 760 mmHg basıncında ölçülen hacim (cm^3).

3.3.2.2 BJH yöntemi ile gözenek boyutu analizi

Gözenek çapının belirlenmesinde desorpsiyon verileri ve Kelvin denkleminde yararlanılır. Kelvin denklemi, adsorplanan gazın buhar basıncının azalması sonucu adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir. V-t grafiklerinin hesaplanmasında ilk olarak gözenek tabaka kalınlık değerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu değer "de Boer" eşitliği ile hesaplanır (Lowell and Shields, 1984).

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P_0/P)} \right)^{(1/2)} \quad 3.4$$

Gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde ise, Kelvin eşitliği ile geliştirilen ve mezo boyuttaki gözeneklere ait gözenek boyutu dağılımlarının belirlenebilmesi için desorpsiyon verileri kullanılarak geliştirilmiş Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılır. Kelvin eşitliği olarak kullanılan aşağıdaki eşitlikte, r_m yerine (r-t) konularak, gözenek yarıçapı r hesaplanır (Zhang et al., 2012).

$$\ln\left(\frac{P^x}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad 3.5$$

P^x : Adsorplanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı,

P_0 : Adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı,

R : Evrensel gaz sabiti $8.134 \times 10^7 \text{ erg.} (\text{°C mol})^{-1}$,

r_m : Gözenegin Kelvin yarıçapı (Å),

T : Sıvı azot sıcaklığı (77 K),

γ : Kaynama noktasındaki yüzey gerilimi 8.85 erg.cm^{-2} ,

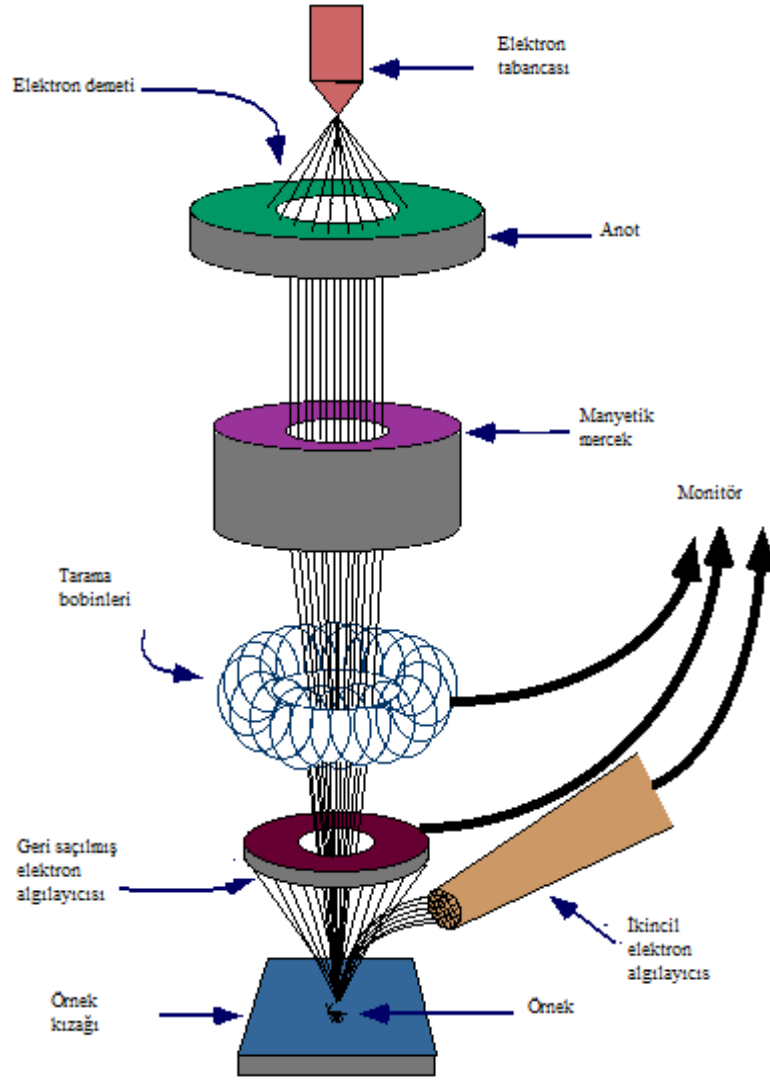
v : Sıvı azotün molar hacmi 34.7 cm^3 ,

θ : Azotün değme açısı, genellikle 0 olarak alınır.

3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM; Scanning Electron Microscope) katı örneklerin yüzey yapılarının karakterizasyonu ve analizlerinin yapılmasında kullanılan bir tür elektron mikroskobudur. SEM’de görüntü, örnek üzerine odaklanan yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demetinin, yüzeyde taratılması ve elektronlar ile örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler ile meydana gelen etkileşimlerin, uygun algılayıcılar ile toplanıp sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılması ile elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel bölümden oluşur.



Şekil 3.3 SEM' in şematik gösterimi.

SEM' de örnek üzerine hızlandırılarak gönderilen elektron demetinin, örnek ile etkileşmesi sonucu birçok sinyal oluşur. Bunlar; ikincil elektronlar, geri saçılma elektronları, soğurulan elektronlar, auger elektronları, iletken elektronlar, karakteristik ve sürekli X ışınlarıdır. SEM' de ikincil ve geri saçılma elektronları en çok ilgilenilen sinyallerdir. Çünkü bunlar, örnek boyunca elektron demeti tarafından taratılan, yüzey topografisindeki farklılıklardan dolayı değişir.

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta

aparaturler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Elektron mikroskopisi yüzey topografyası, yüzeyin kimyasal kompozisyonu, faz geçişleri, yabancı maddelerin tortulaşması hakkında bilgi verir. Elektron mikroskopisi çalışmalarında katının yüzey yapısı ölçüm için gerekli koşullar olan vakum, elektron bombardımanı ve ısıtma altında değişebilmektedir. Taramalı elektron mikroskopisinde örneğin yüzeyi 5-20 nm odaklanmış elektron ışını ile nokta nokta taranmaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşimler uygun dedektör kullanılarak görüntü üretmek için kullanılmaktadır. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi, elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır (Aycan, 2000).

3.3.4 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi

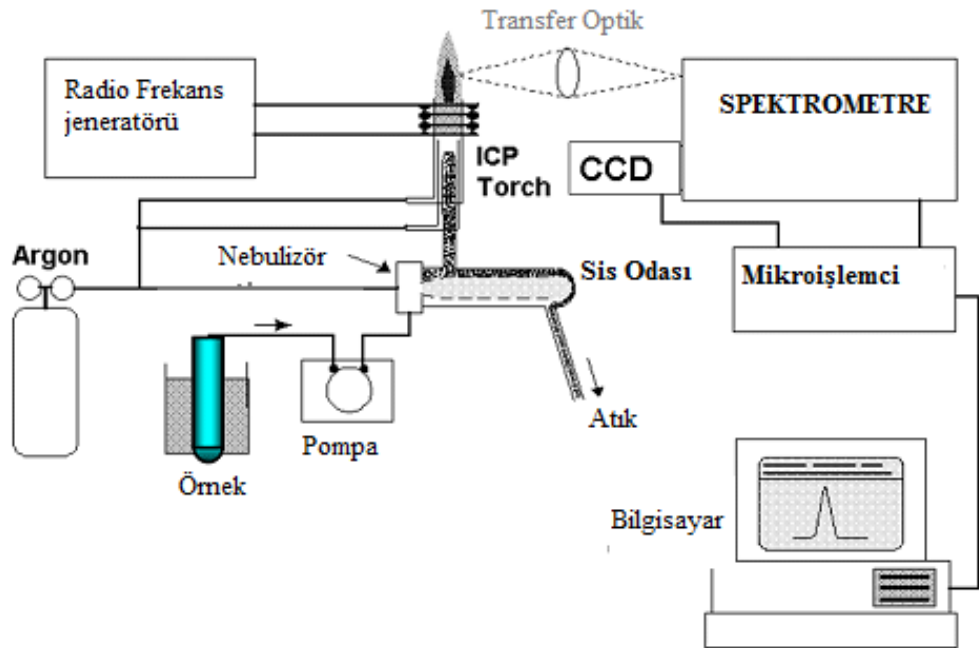
ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer), birçok elementin aynı anda hem nitel hem de nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Derişim değerleri iz (ppm) ve ultraiz (ppb ve daha düşük) düzeyde olan elementlerin saptanmasında atomik absorpsiyon spektroskopisine (AAS) alternatiftir. Atomik spektroskopi yöntemlerinde incelenecek madde, ısı ile bozundurulur sıcak gaz bulutuna dönüştürülürken, plazma spektroskopilerinde madde plazma ortamında bozundurulur.

Plazma, argon ya da helyum gibi kolayca iyonlaşabilen inert bir gazın katyon ve elektronlarından meydana gelen ve elektrik akımını ileten bir ortamdır. Plazma ortamında, gelen örneğin 10000 K' e ulaşan sıcaklıkta elementlerine ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesi sağlanır. Uyarılmış enerji düzeylerinde bulunan atom veya iyonlar, düşük enerji düzeylerine dönerken maddeyi oluşturan elementler kendilerine özgü frekansta ışık yayarlar. Bu ışık şiddeti, örnek 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' in bazı avantajları şunlardır;

- Geniş doğrusal çalışma aralığı,
- Düşük gözlenebilme sınırı,
- Kimyasal girişimin olmaması,
- Elementler arası en düşük etkileşim,
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk (Dean, 1992).

ICP-OES cihazı, ICP ve optik spektrometre kısımlarından oluşmaktadır. ICP, torch, 3 adet yoğunlaştırılmış kuvars cam tüp ve torch çevresinde radyo frekansı (RF) jeneratör bobini içerir. Torch'un açılmasıyla, su soğutmalı indüksiyon bobini içerisinde argon bulunan oldukça küçük bir hacimde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkar. 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. Plazma sıcaklığı 7000-10000 K arasındadır.



Şekil 3.4 ICP-OES' in şematik gösterimi.

İncelenen örneğin sisteme giriş yaptığı kısım bir peristaltik pompa, sisleştirici (nebulizer) ve sis odasından (spray chamber) oluşur. Peristaltik pompa sıvı veya organik bir örneği sisleştiriciye pompalar. Burada örnek, taşıyıcı gaz yardımıyla aerosol haline getirilir. Sisleştiricide kabaca aerosol haline gelmiş örneğin doğrudan plazmaya gönderilmesi bazı soğuma ve sönme sorunlarına yol açabildiğinden, sis odaları ile aerosol boyutları olabildiğince ideal boyuta indirgenir. Plazma içinde çözünme, iyonize ve uyarılma olabilmesi için belirlenen ideal boyut 10 mikrometredir. Aerosol damlacıkları halinde 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. Yayınlanan ışık, spektrometrede dalga boyu bileşenlerine ayrılmaktadır. Spektrometrelerde aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir element ölçülebilir veya çoklu dalga boyunda çoklu element belirlenebilir (Perkin Elmer, 2000).

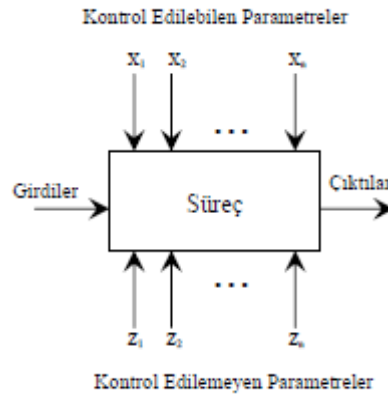
3.4 Deneysel Tasarım Metodu

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi yada belirli bir süreci tanımlamak ve anlamak için kullanılır. Deney, bir süreç yada sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktılarının gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir. Deney tasarımı ilk olarak 1920' lerde ünlü İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Fisher aynı zamanda, gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıkların olup olmadığının ölçülmesinde kullanılan varyans analizi (ANOVA) tekniğini de geliştirmiştir (Montgomery, 1996).

Genel olarak deneyler, sistemin yada sürecin performansını ölçmede kullanılır. Şekil 3.5' te bir deney modeli gösterilmiştir. Burada deneyin gerçekleştirilmesi sürecinde, deneyde kullanılacak parametreler, kullanılan cihazlar, yöntem ve deneyi yürüten kişiler olarak adlandırılabilir. Parametreler

deneye iki şekilde etki eder. Bunlar deneyi yürüten kişiler tarafından kontrol edilebilen parametreler; kullanılacak malzemelerin çeşitleri, sıcaklık farklılıkları, karışım oranları gibi parametrelerdir. Kontrol edilemeyen parametreler ise deneyi yürüten kişilerin müdahale edemediği çevre sıcaklığı, nem oranı, sıcaklık değişimi gibi birçok etkenlerdir. Bir deney tasarımında, kontrol edilemeyen parametreler göz önünde tutulmalıdır. Şekil 3.5' te $(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ kontrol edilebilen parametreler ve $(Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_n)$ ise kontrol edilemeyen parametrelerdir. Deney sonucunda elde edilen çıktılardan aşağıdaki bilgiler elde edilebilmelidir;

- Çıktıları, en fazla etkileyen değişkenler,
- Çıktıların, en düşük, en yüksek yada nominal değerlerde istendiği zaman X parametrelerinin sınırları,
- Kontrol edilemeyen parametrelerin etkilerinin minimum olması için gereken X parametrelerinin sınırları (Montgomery, 1996).



Şekil 3.5 Deney modeli şematik gösterimi.

Deney tasarımı, sebep ve etki ilişkisini belirlemek için planlanmış bir yaklaşımdır. Deney tasarımının amacı, doğru bir deney stratejisi belirlemek, toplam deney sayısını azaltmak ve tasarımcının formüle ettiği etkinliği eş zamanlı olarak değiştirebilmektir. Deneyin planlanması ve yönetilmesi "DeneySEL Strateji" olarak adlandırılır. Pek çok değişkenin bulunduğu deneyler için en doğru yaklaşım "Faktoriyel Tasarım" metodudur. Bu deneysel stratejide değişkenler birer birer değişmek yerine, birlikte değişir. Bu deneysel tasarım her bir değişkenin etkisinin

ayrı ayrı araştırılmasına ve değişkenler arasındaki etkileşimin önemli olup olmadığını anlaşılmasına olanak verir (Montgomery, 1996).

3.4.1 Merkezi kompozit tasarımı ve cevap yüzeyi metodu

Cevap yüzeyi metodu (RSM), pek çok değişkenin bulunduğu problemlerin analizinde ve modellemesinde kullanılan, matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir araya gelerek oluşturduğu metoda denir. Sonuçları etkileyen değişkenleri optimize etmek için kullanılmaktadır. RSM, 1950' li yıllarda Box ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Deneysel verilerle, modellemeden elde edilen verileri uyumlu hale getirmeye çalışan teknikler uygulanır. Lineer ve polinomal eşitlikler, deney sistemini tanımlamakta kullanılarak, koşulların optimizasyonu sağlanır (Montgomery, 1996).

Değişkenler arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi ve optimum noktaların belirlenebilmesi için, etkileşimleri ve quadratik etkileri tanımlayan terimleri içeren bir polinomal denkleme ihtiyaç vardır. Bu denklemin parametrelerini belirleyebilmek için uygulanması gereken deneysel tasarım, tüm değişkenler için en az üç seviyede olmalıdır. Bu sayede simetrik cevap yüzeyi tasarımları elde edilebilir. Üç seviyeli faktöriyel tasarım, Box-Behnken tasarım, merkezi kompozit tasarım ve Dohlert tasarım en çok kullanılan tasarımlardır. Bu tasarımlar arasında, deney noktalarının seçimi, değişkenlerin seviye sayıları ve deney sayıları gibi farklar bulunmaktadır. Deneysel verilerin elde edilmesinden sonra, bazı matematiksel ve istatistiksel işlemler uygulanarak, denklem katsayıları bulunur ve cevap yüzey grafiğini oluşturacak olan polinomal denklem elde edilir (Montgomery, 1996).

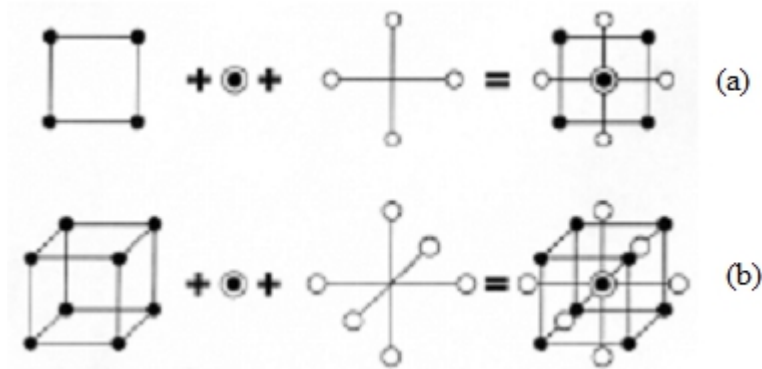
Merkezi kompozit tasarım (CCD), ardışık deneysel çalışmalar için çok uygundur. Çok fazla sayıda deney yapmaya gerek olmadan, deneylerin uygunluğu hakkında yeterli miktarda bilgi verir. Box ve Wilson tarafından sunulan CCD, farklı bileşenlerden oluşur;

- ful faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel tasarım,
- Star tasarım, değişken sayısına bağlı olarak, merkezden α uzaklığında olan noktalardan oluşur,
- Merkez nokta.

Bu tasarım şu özelliklere göre düzenlenir;

- Deney sayısı $N = k^2 + 2k + c_p$ eşitliği ile bulunur. k değişken sayısı, c_p ise merkez noktadaki tekrarlanan deney sayısıdır.
- α değeri değişken sayısına bağlı bir değerdir. İki, üç ve dört değişken için sırasıyla 1.41, 1.68 ve 2.00 değerleri kullanılır.
- Bütün değişkenler beş seviyede çalışılır ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$).

İki ve üç değişkenli CCD'lerin şematik gösterimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6 (a) İki değişkenli CCD, (b) Üç değişkenli CCD.

3.5 Uranyum Adsorpsiyon Denemeleri

Adsorpsiyon denemeleri, kesikli (batch) yöntem ve sabit yataklı sürekli yöntem olmak üzere iki ayrı aşamada gerçekleştirilmiştir. Kesikli yöntem için merkezi kompozit tasarım yöntemi ile deney tasarımı hazırlanmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarı değişkenleri için optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, sabit yataklı sürekli sistemde uranyum adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

3.5.1 Kesikli yöntem

Sentezlenen SBA-15, uranyum adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır. Denemeler kesikli yöntem ile termostat kontrollü çalkalayıcı içerisinde, 50 mL' lik erlenler kullanılarak, oda sıcaklığında, 150 dev.dak^{-1} çalkalama hızında, 1.5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Denemelerde farklı derişimlerde 25 mL' lik UO_2^{+2} çözeltileri, 1000 mg.L^{-1} ' lik stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Başlangıç pH' ları, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileri kullanılarak, pH metre ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası çözeltiler, filtre kağıdı (Whatman No:41) ile süzölmüş ve çözeltide kalan uranyumun derişimi ICP-OES cihazı ile ölçölmüştür. SBA-15' in adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$Q = (C_i - C_s) \frac{V}{m} \quad 3.6$$

Q : Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})

C_i : Başlangıç uranyum derişimi (mg.L^{-1})

C_s : Çözeltide kalan uranyum derişimi (mg.L^{-1})

V : Çözeltiler hacmi (L)

m : Adsorban miktarı (g)

3.5.1.1 Deney tasarımının oluşturulması

SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna etki eden etkenler CCD kullanılarak incelenmiştir. Üç değişkenli CCD' de α değeri 1.68 olarak alınır. Çalışmada üç değişken (pH, başlangıç uranyum derişimi ve adsorban miktarı) için sekiz adet ile merkez noktada altı tekrar ve star noktalarda altı adet olmak üzere toplam yirmi deneme yapılmıştır. Değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.1' de, CCD' ye göre düzenlenmiş deneyler Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Değişkenlerin seviye ve aralıkları.

Değişkenler	Değişken Kodları	Seviye ve Aralıklar				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Başlangıç pH	X_1	3.318	4	5	6	6.682
Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	X_2	6.364	20	40	60	73.64
SBA-15 Miktarı (g)	X_3	0.0016	0.005	0.01	0.015	0.0184

Çizelge 3.2 Üç değişkenli CCD' ye göre deney tasarımı.

Deneme No:	Değişken Kodları		
	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	$-\alpha$	0	0
10	α	0	0
11	0	$-\alpha$	0
12	0	α	0
13	0	0	$-\alpha$
14	0	0	α
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

3.5.1.2 Uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi

Nükleer endüstrinin bir çok alanında ortaya çıkan atık sular, asidik bölgeden bazik bölgeye kadar pek çok pH değeri göstermektedir. Metal katyonların adsorpsiyonunda önemli bir etken olan pH, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamakta da önemli bir araçtır. SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, çözelti pH' sinin etkisini incelemek amacıyla deney tasarımında pH 3.318 ile 6.682 aralığında seçilmiş ve hidroklorik asit ve sodyum hidroksit kullanılarak ayarlanmıştır.

3.5.1.3 Uranyumun başlangıç derişiminin etkisi

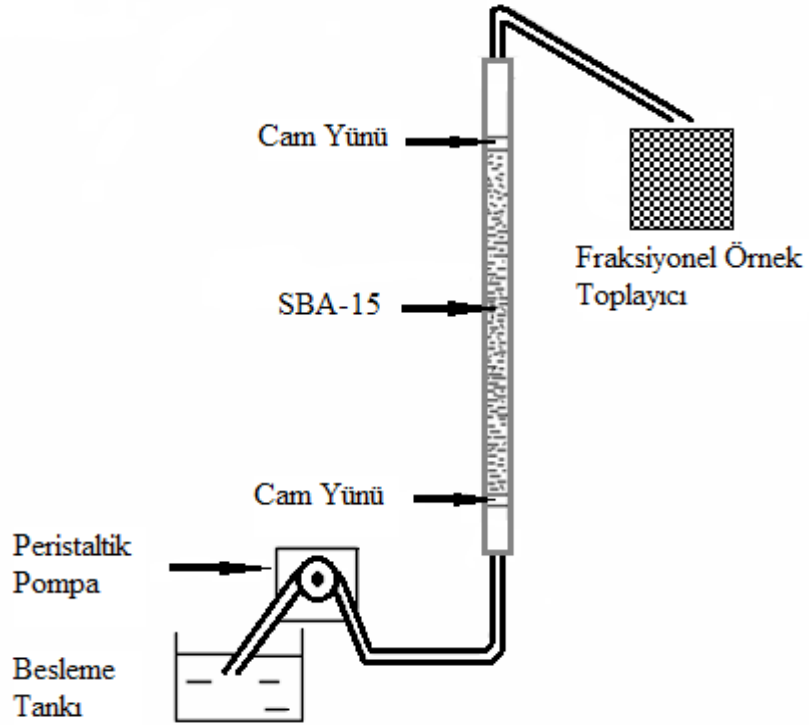
Adsorpsiyon hızı çözültide bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaş ettirir. Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla deney tasarımında uranyumun başlangıç derişimi 6.364 mg.L^{-1} ile 73.64 mg.L^{-1} aralığında seçilmiştir.

3.5.1.4 SBA-15 miktarının adsorpsiyona etkisi

Kullanılan katı adsorbanın miktarı arttıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının veya fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle, adsorplanan metal miktarı da doğal olarak artacaktır. SBA-15 miktarının adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla deney tasarımında adsorban miktarı 0.0016 g ile 0.0184 g aralığında seçilmiştir.

3.5.2 Sabit yataklı ve sürekli yöntem

5 cm yüksekliğinde ve 1 cm iç çapında olan kolonlara SBA-15 adsorban dolgu malzemesi olarak yerleştirilmiştir. Dolgu malzemesinin üst ve alt kısımlarına adsorban kaçaklarını engellemek için cam yünü ile destek yapılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar, cam yününün uranyumu adsorplamadığını göstermiştir. Kolonlar, sürekli ve yukarı akışlı olarak tasarlanmıştır. Başlangıç derişimi etkisini belirlemek için peristaltik pompa ile 0.25 mL.dak^{-1} akış hızında ve 0.8 cm yatak yüksekliğinde, iki ayrı derişim (50 ve 80 mg.L^{-1}) çalışılmıştır. Akış hızının etkisini belirlemek için 80 mg.L^{-1} başlangıç derişimiyle ve 0.8 cm yatak yüksekliğinde, iki ayrı akış hızı (0.25 mL.dak^{-1} ve 1 mL.dak^{-1}) çalışılmıştır. Yatak yüksekliğinin etkisini belirlemek için 50 mg.L^{-1} başlangıç derişimiyle ve 0.25 mL.dak^{-1} akış hızında, iki ayrı yatak yüksekliği (0.8 cm ve 2.4 cm) çalışılmıştır. Kolon çıkışından düzenli aralıklarla alınan çözelti analiz edilmiştir. Çıkış derişiminin giriş derişiminin (C_i/C_o) %10' nuna ulaştığı an sızdırma noktası, %90' nuna ulaştığı an doyma noktası olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.7 Sabit yataklı kolon sisteminin şematiğin gösterimi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 SBA-15 Sentezi

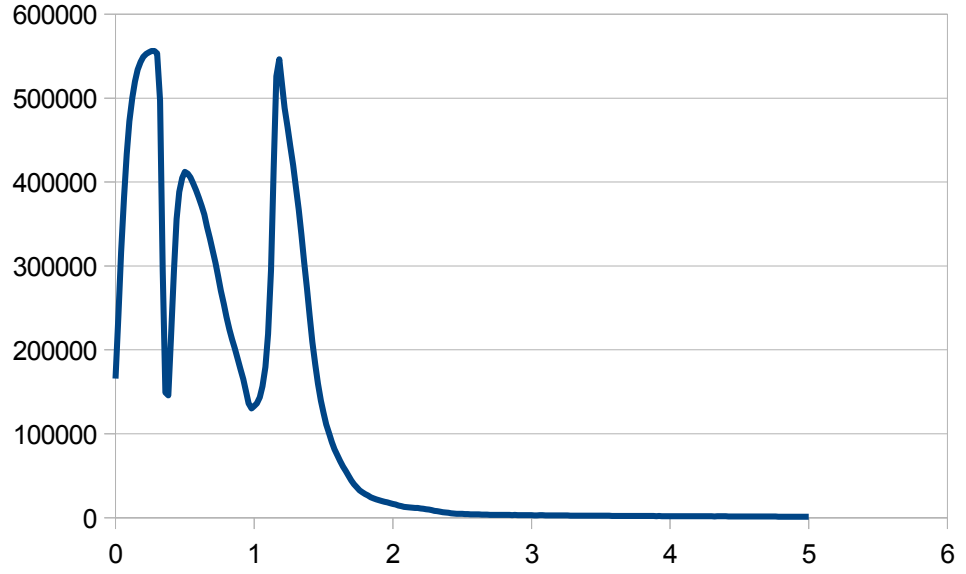
SBA-15 sentezi, Zhao ve arkadaşlarının sentez yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. 2 g Pluronic123, 14.22 g deiyonize su içinde homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Homojen karışıma, 57.08 g 2 M HCl eklenip, manyetik ceketli ısıtıcıda, 35°C ve 500 rpm de 1.5 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti aynı şartlarda karıştırılmaya devam ederken, 4.06 g silikat kaynağı (TEOS) damla damla eklenmiş ve 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen beyaz çökelekli çözelti, teflon kaba alınarak hidrotermal sentez kabına yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca 80°C ' lik etüvde bekletilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası çözeltideki katı ürün süzülerek ayrılmış, bir miktar etanol ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kalsinasyon işlemi, hava ortamında $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{dak}^{-1}$ ' lık ısıtma hızı ile 550°C ' ye getirilen tüp fırında 6 saatte gerçekleştirilmiştir.

4.2 SBA-15' in Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1 XRD analizi

Sentezlenen SBA-15' in yapı tayini için XRD analizi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde bulunan Cu $K\alpha$ radyasyonu (dalga boyu 1.5406 \AA) ile Rigaku marka D 2200/PC model cihaz kullanılmıştır.

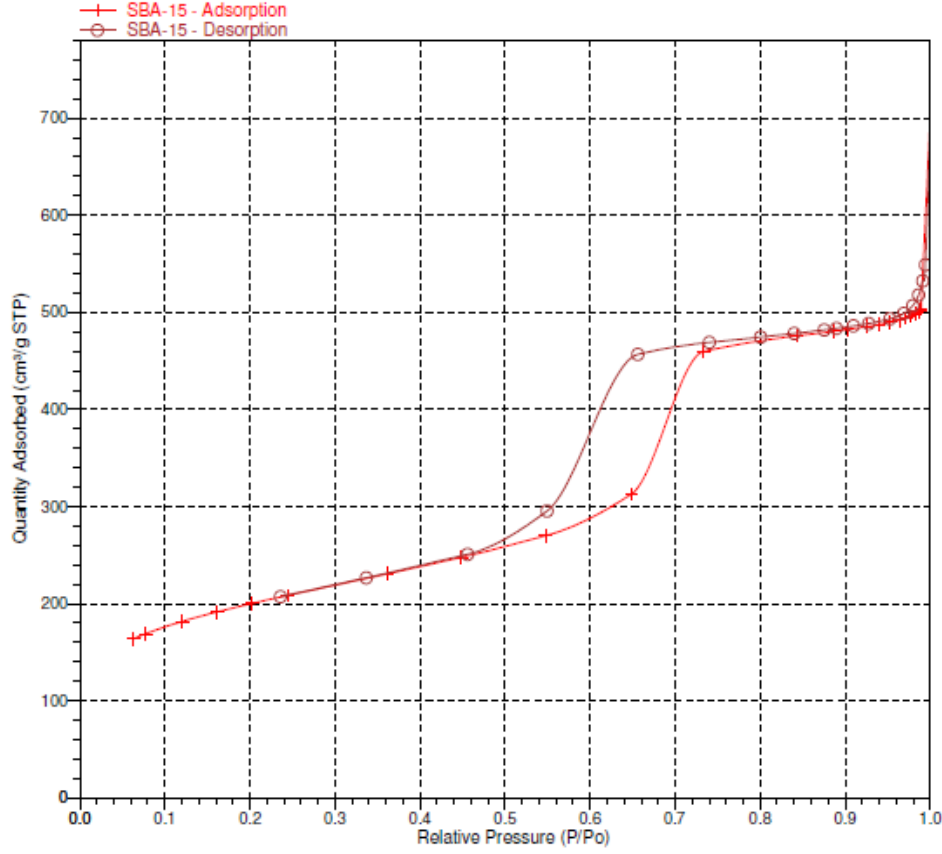
Şekil 4.1' de gösterilen XRD diyagramı SBA-15' e ait karakteristik pikleri göstermektedir. Bunlar 2θ açıları $0-3^{\circ}$ aralığında olan (100), (110) ve (200) indeks değerleri ile gösterilen üç kırınım pikidir. Bu üç pik, tipik hekzagonal hücre yapısının varlığını göstermektedir. 2θ açısı 3° ' den sonra pik oluşmaması SBA-15' in amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Kruk et al., 2000).



Şekil 4.1 SBA-15 örneğine ait XRD diyagramı.

4.2.2 Yüzey alanı ve gözenek analizi

Sentezlenen SBA-15' in yüzey alanı ve porozitesinin belirlenmesi, Micrometrics ASAP 2020 Analyzer cihazı ile azot adsorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SBA-15' in karakterizasyonunda elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2' de gösterilmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izotermine uygun bir davranış sergilemektedir. Yapısında mikro gözeneklilik de içeren mezo gözenekli katılar tip IV izoterm davranışı göstermektedirler. SBA-15 malzemesi silindirik gözeneklere sahip olduğu için bu çalışmada sentezlenen malzemede görülmesi beklenen histerisis tipi silindirik her iki ucu açık gözeneklerin varlığını gösteren, “Tip 1 Histerisisi”dir (Lowell and Shields, 1991).

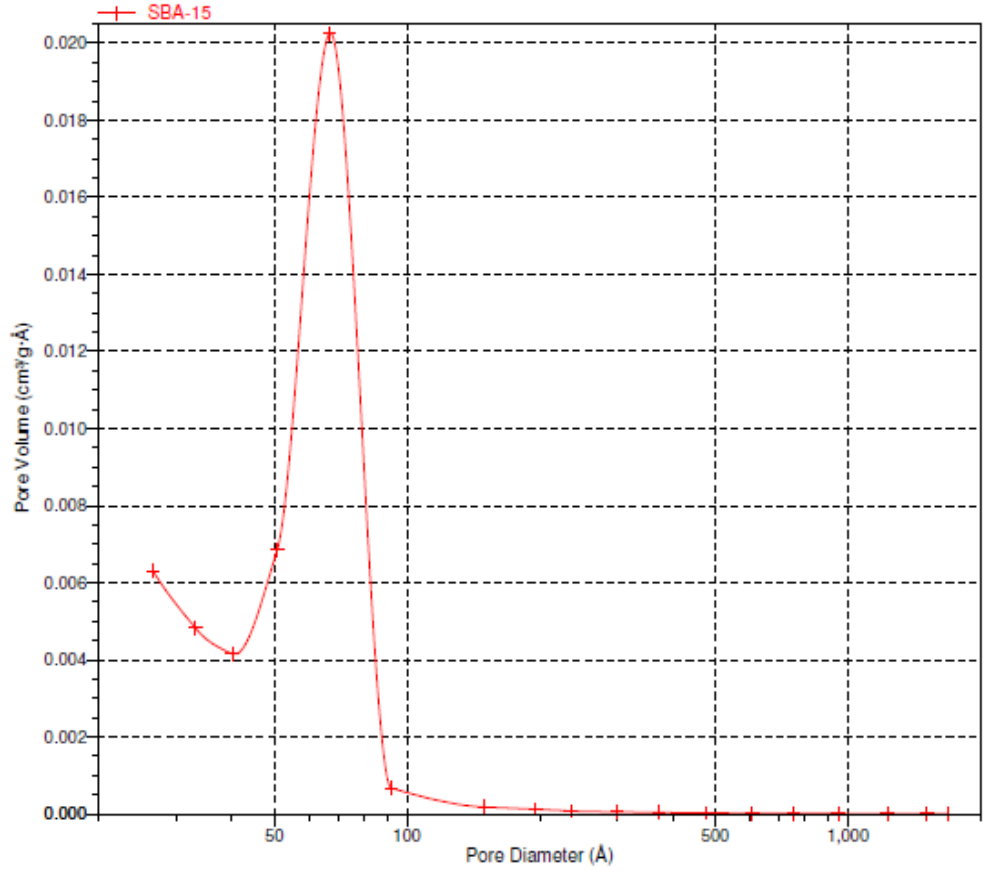


Şekil 4.2 SBA-15 örneğine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile yapılan hesaplamalar sonucunda, BET yüzey alanı, por hacmi ve por çapı Çizelge 4.1' de verilmiştir. Sentezlenen SBA-15' e ait BJH ortalama por boyut dağılım grafiği Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Bu grafikte, dar bir dağılım aralığı görülmektedir. SBA-15' in homojen bir por boyutuna sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.1 SBA-15 örneğine ait BET yüzey alanı ve porozite değerleri.

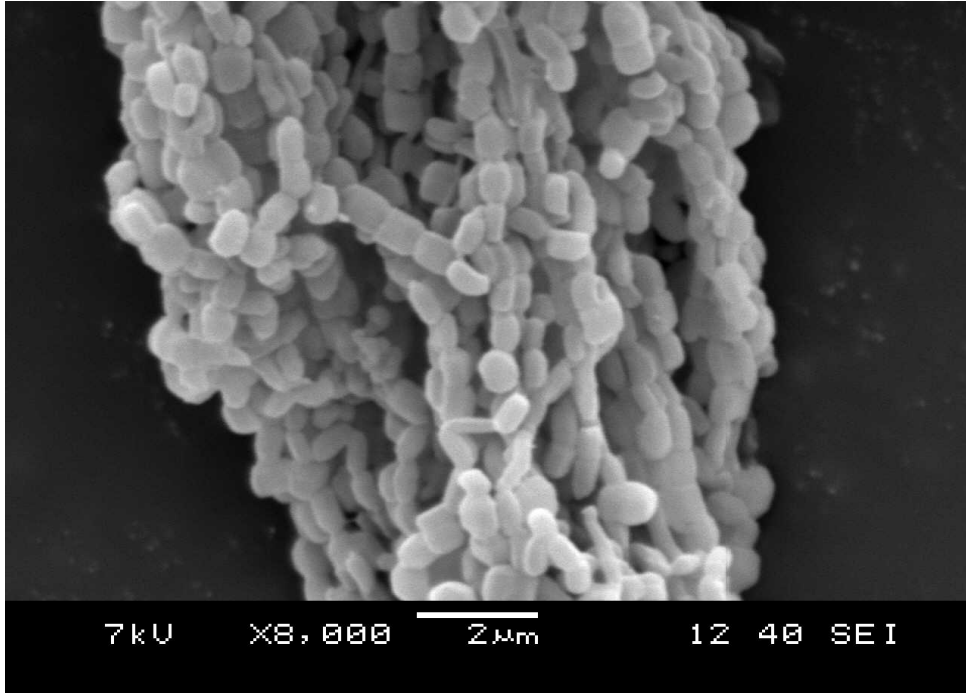
	BET Yüzey Alanı ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Por Hacmi (BJH) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Por Çapı (BJH) (nm)
SBA-15	707.5379	0.805	5.83



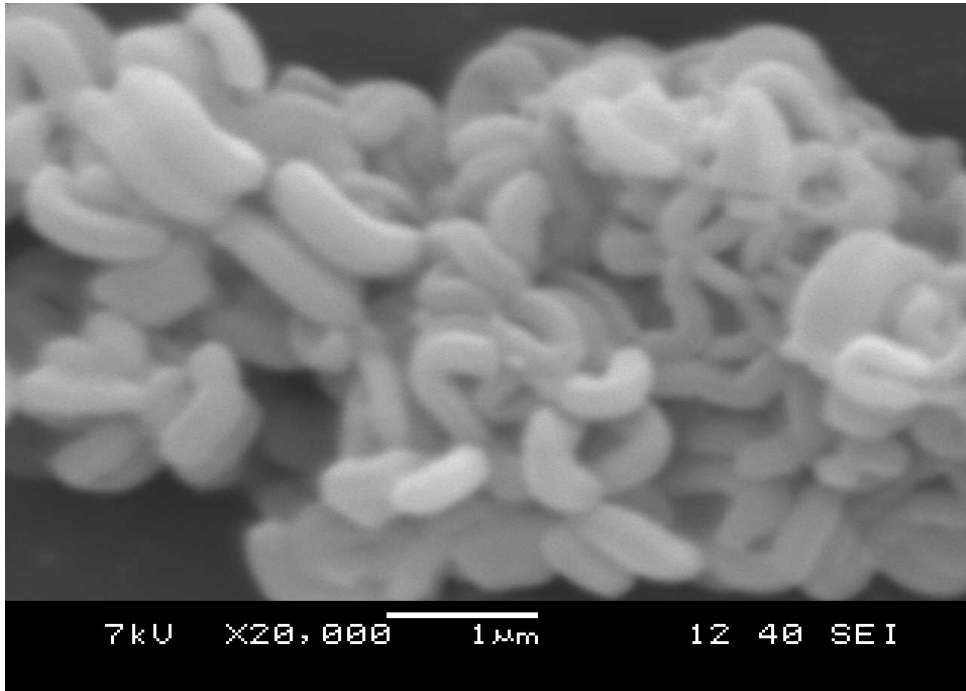
Şekil 4.3 SBA-15 örneğine ait BJH por boyutu dağılımı.

4.2.3 SEM analizi

Sentezlenen SBA-15' in SEM analizi için, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde bulunan JEOL JSM-6060 mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 4.4 ve 4.5' de elde edilen görüntüler görülmektedir. Literatürdeki görüntülerle benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.4 SBA-15' in SEM görüntüsü.



Şekil 4.5 SBA-15' in SEM görüntüsü.

4.3 Deneysel Tasarım Sonuçları

Uygulanan deney tasarımı Çizelge 4.2 ve 4.3' de gösterilmiştir. Üç değişken ve beş seviyeli olarak yapılan tasarımın analizinde Design-Expert programı kullanılmıştır. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulan polinomal denklem ile cevap yüzey grafikleri çıkartılmıştır. Polinomal denklem aşağıda verilmiştir.

$$y = 75.12 + 25.56X_1 + 24.48X_2 - 36.81X_3 - 8.31X_1^2 - 6.04X_2^2 + 15.77X_3^2 + 12.88X_1X_2 - 12.75X_1X_3 - 7.07X_2X_3 \quad 4.1$$

Çizelge 4.2 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin seviye ve aralıkları.

Değişkenler	Değişken Kodları	Seviye ve Aralıklar				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Başlangıç pH	X_1	3.318	4	5	6	6.682
Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	X_2	6.364	20	40	60	73.64
SBA-15 Miktarı (g)	X_3	0.0016	0.005	0.01	0.015	0.0184

Çizelge 4.3 Üç değişkenli CCD modeline göre hazırlanan deney tasarımı ve sonuçları.

Deneme No:	Değişken Kodları			Deneysel Değerler	Denklem Değerleri	Artık Değerler
	X_1	X_2	X_3			
1	-1	-1	-1	46.35	56.36	-10.01
2	1	-1	-1	97.29	107.22	-9.93
3	-1	1	-1	74.15	93.71	-19.56
4	1	1	-1	190.68	196.09	-5.41
5	-1	-1	1	19.11	22.39	-3.29
6	1	-1	1	33.12	22.27	10.86
7	-1	1	1	32.67	31.44	1.23
8	1	1	1	84.15	82.84	1.31
9	$-\alpha$	0	0	23.25	8.63	14.62
10	α	0	0	92.31	94.62	-2.31
11	0	$-\alpha$	0	20.02	16.86	3.16
12	0	α	0	108.34	99.19	9.15

13	0	0	$-\alpha$	204.14	181.64	22.49
14	0	0	α	47.63	57.83	-10.20
15	0	0	0	73.70	75.12	-1.42
16	0	0	0	73.30	75.12	-1.82
17	0	0	0	75.07	75.12	-0.04
18	0	0	0	76.63	75.12	1.51
19	0	0	0	76.77	75.12	1.65
20	0	0	0	73.13	75.12	-1.99

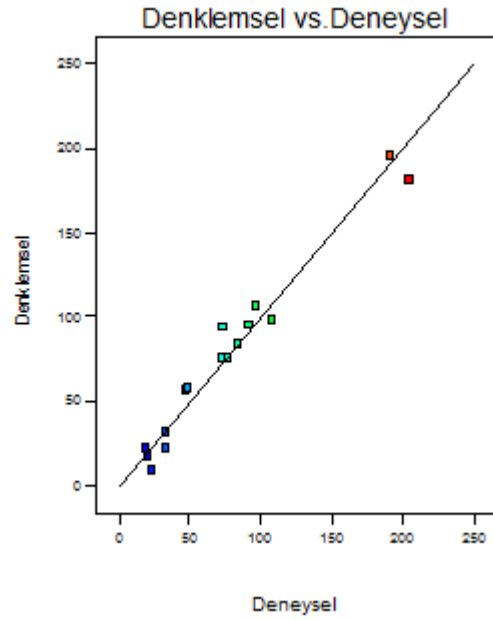
Uygulanan deneysel tasarım modelinin ANOVA analizi Çizelge 4.4' de verilmiştir. Buna göre, p-değerinin 0.05 den küçük olması, modelin istatistiki olarak anlamlı olduğunun göstergesidir (Sugashini and Begum, 2012). Korelasyon katsayısı (R^2) %96 olması, deneysel verilerle denklem sonucu elde edilen değerlerin yüksek uyumluluğa sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5' de, elde edilen denklemin katsayıların F ve p-değerleri gösterilmiştir. Yüksek F ve düşük p-değeri, katsayının önemliliğini arttırmaktadır. Ana etkilerden pH ve başlangıç derişimi, denklem sonucuna artı yönde, adsorban miktarının eksi yönde etkilediği görülmektedir. Ana etkilerin karelerine bakıldığında, pH ve adsorban miktarının istatistiksel olarak önemli, başlangıç derişiminin önemsiz olduğu görülmektedir. İkili etkileşimler incelendiğinde, adsorban miktarının bulunduğu ikili etkileşimler, denklem sonucunu eksi yönde etkilemektedir. Şekil 4.6' da deneysel verilere karşılık denklemsel veriler grafiği çizilmiştir.

Çizelge 4.4 Modelin ANOVA tablosu.

ANOVA	$R^2=0,964$	Ayarlı $R^2=0,931$			
	df	SoS	MS	F	$p-değeri$
Model	9	44301.34	4922.37	29.30	$4,9978 \times 10^{-6}$
Artık Değerler	10	1680.25	168.02		
Toplam	19	45981.59			

Çizelge 4.5 Etkenlerin katsayıları, F ve p değerleri.

Model	Katsayılar	Standart Hata	F değeri	p-değeri
Kesişim	75.12	5.29		
X_1	25.56	3.51	53.11	2.6381E-005
X_2	24.48	3.51	48.71	3.8108E-005
X_3	-36.81	3.51	110.10	1.0209E-006
$X_1 X_2$	12.88	4.58	7.90	0.01845
$X_1 X_3$	-12.75	4.58	7.74	0.01941
$X_2 X_3$	-7.07	4.58	2.38	0.15369
X_1^2	-8.31	3.41	5.92	0.03530
X_2^2	-6.04	3.41	3.13	0.10719
X_3^2	15.77	3.41	21.33	0.00095



Şekil 4.6 Deneysel karşılık denklemsel veriler grafiği.

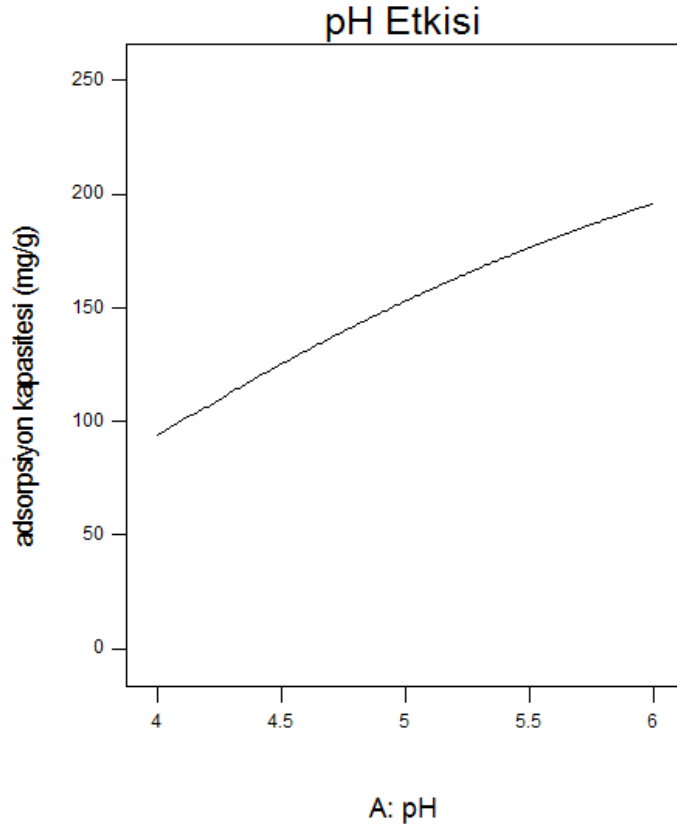
4.3.1 Uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi

Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna çözelti pH' sinin etkisi önemli bulunmuştur. Şekil 4.7' de görüleceği gibi, pH 6' ya doğru adsorpsiyon kapasitesi maksimum seviyesine ulaşmaktadır. Polinomal denklemde pH' nin katsayısı 25.56' dır. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıkta pozitif olarak etki etmektedir.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

X1 = A: pH

Actual Factors
B: initial = 60
C: adsorban = 0.005



Şekil 4.7 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi.

4.3.2 Uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi

Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, incelenen aralık için başlangıç derişiminin etkisi önemli bulunmuştur. Polinomal denklemde başlangıç derişiminin katsayısı 24.48' dir. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıkta pozitif olarak etki etmektedir. Grafiğe göre, başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı düşünülebilir. Ancak, adsorban olarak kullanılan maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasından sonra, başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi olmayacaktır.

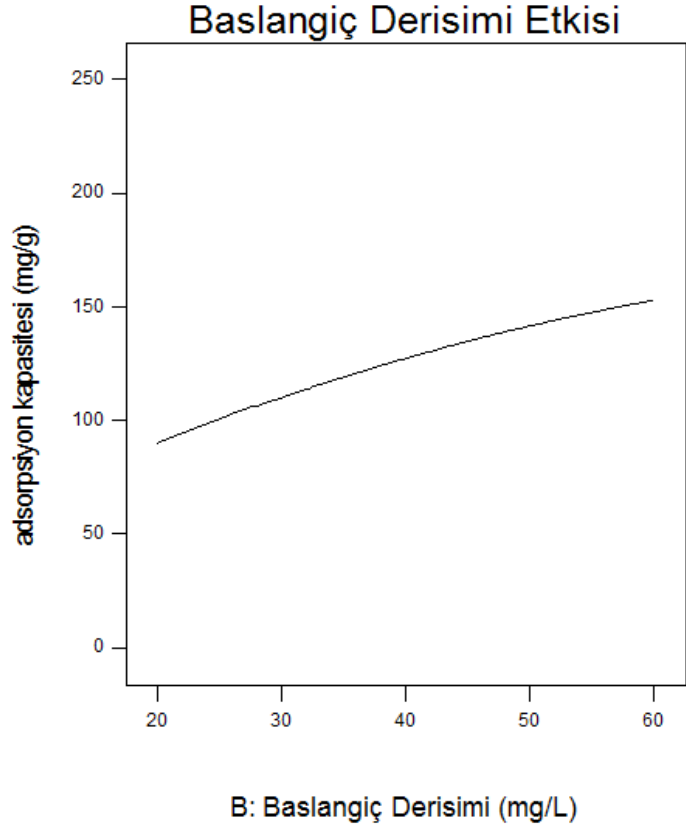
Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

X1 = B: initial

Actual Factors

A: pH = 5

C: adsorban = 0.005



Şekil 4.8 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi.

4.3.3 Uranyum adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi

Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, incelenen aralık için adsorban miktarı etkisi önemli bulunmuştur. Kullanılan madde miktarı arttıkça, toplam kapasitenin artması sonucu, ortamdaki belli bir miktar uranyum için adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Polinomal denklemde adsorban miktarının katsayısı -36.81 ' dir. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıkta negatif olarak etki etmektedir.

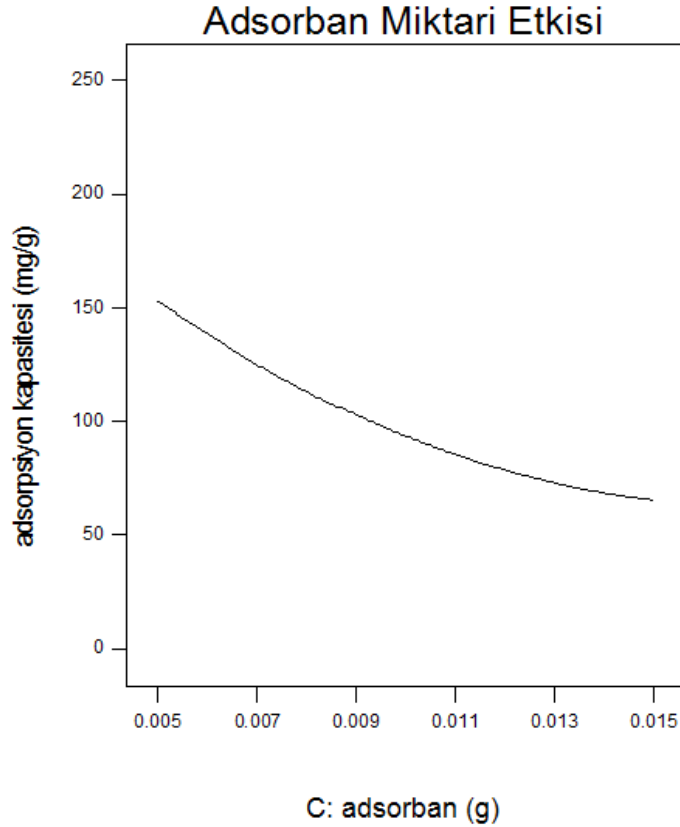
Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

X1 = C: adsorban

Actual Factors

A: pH = 5

B: initial = 60

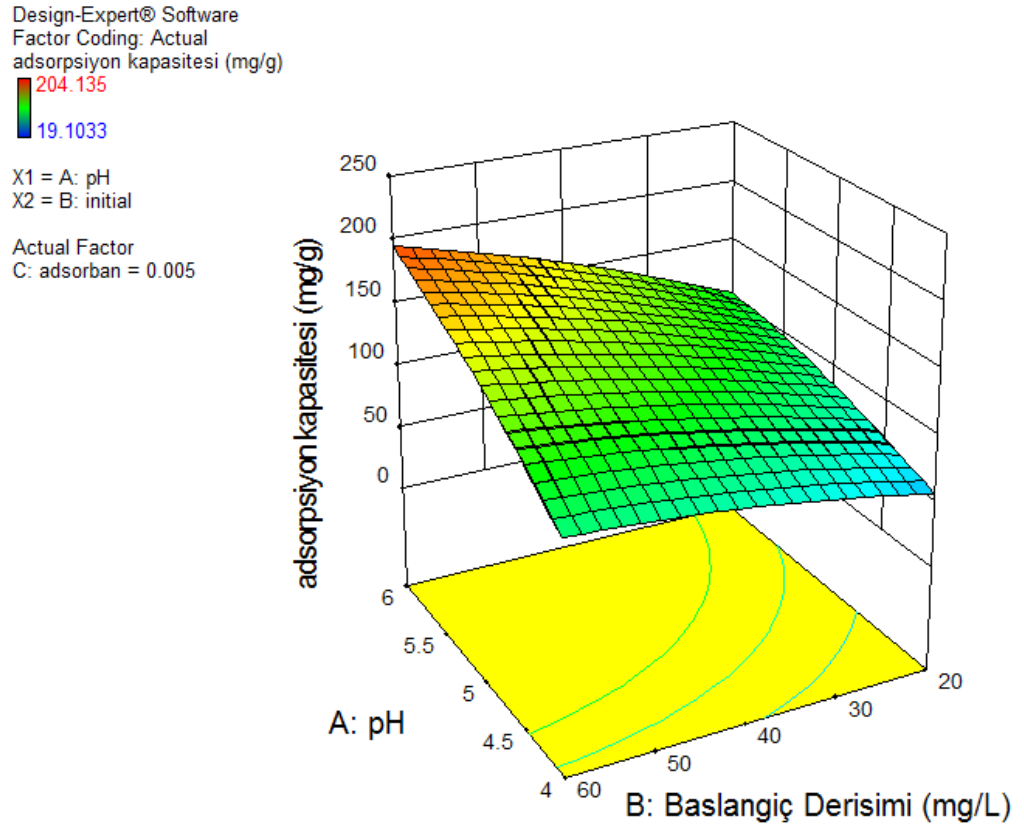


Şekil 4.9 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi.

4.4 Değişkenlerin Birleşik Etkisi

4.4.1 pH- başlangıç derişimi birleşik etkisi

Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, incelenen aralık için pH ve başlangıç derişiminin birlikte etkisi önemli bulunmuştur. Bu ikili etkinin polinomal denklemdeki katsayısı 12.88' dir. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıktaki pozitif olarak etki etmektedir.



Şekil 4.10 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH-başlangıç derişimi etkisi.

4.4.2 pH- adsorban miktarı birleşik etkisi

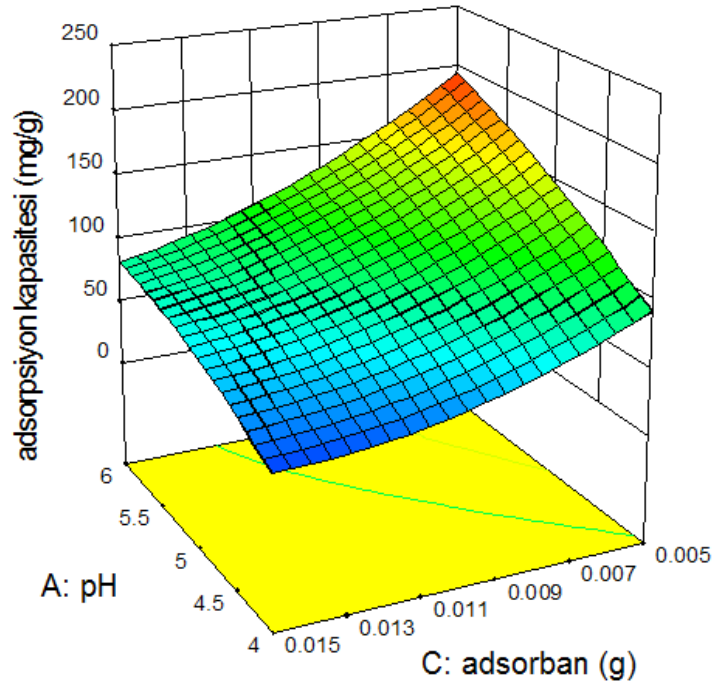
Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, incelenen aralık için pH ve adsorban miktarının birlikte etkisi önemli bulunmuştur. Bu ikili etkinin polinomal denklemdeki katsayısı -12.75' dir. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıktaki negatif olarak etki etmektedir.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)



X1 = A: pH
X2 = C: adsorban

Actual Factor
B: initial = 60

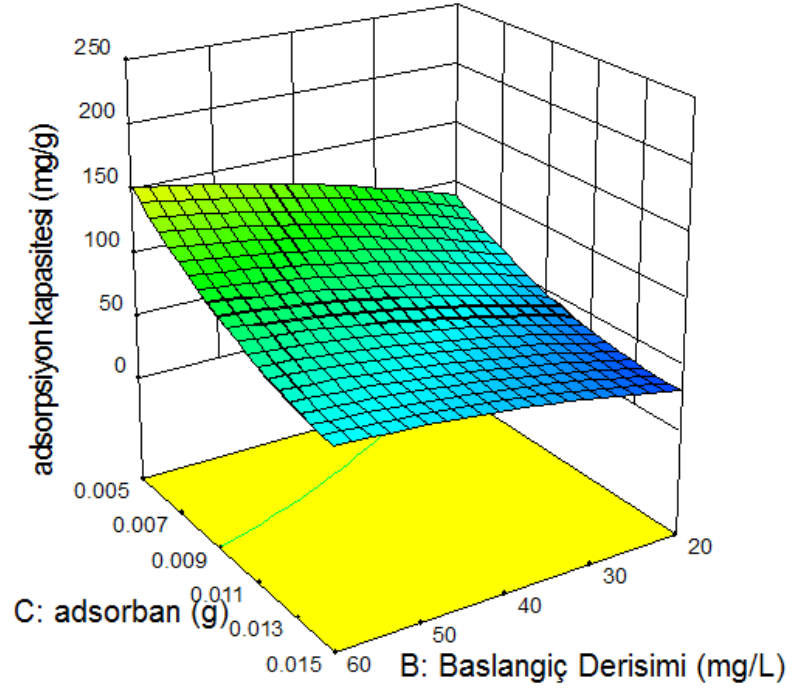


Şekil 4.11 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkisi.

4.4.3 Başlangıç derişimi- adsorban miktarı birleşik etkisi

Elde edilen veriler ile yapılan analiz sonucunda, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna, incelenen aralık için başlangıç derişimi ve adsorban miktarının birlikte etkisi önemli bulunmamıştır. Bu ikili etkinin polinomal denklemdeki katsayısı $-7.07'$ dir. Adsorpsiyon kapasitesine incelenen aralıkta negatif olarak etki etmektedir.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
204.135
19.1033
X1 = B: initial
X2 = C: adsorban
Actual Factor
A: pH = 5

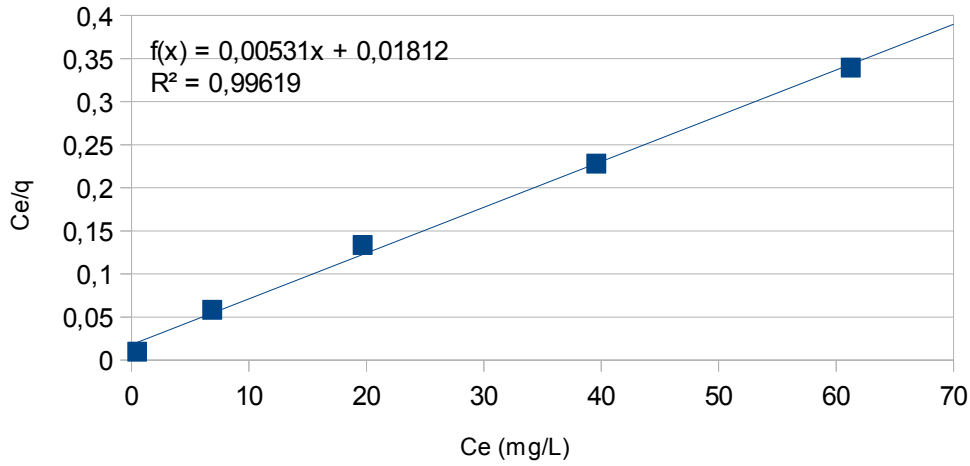


Şekil 4.12 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonuna başlangıç derişimi-adsorban miktarı etkisi.

4.5 Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

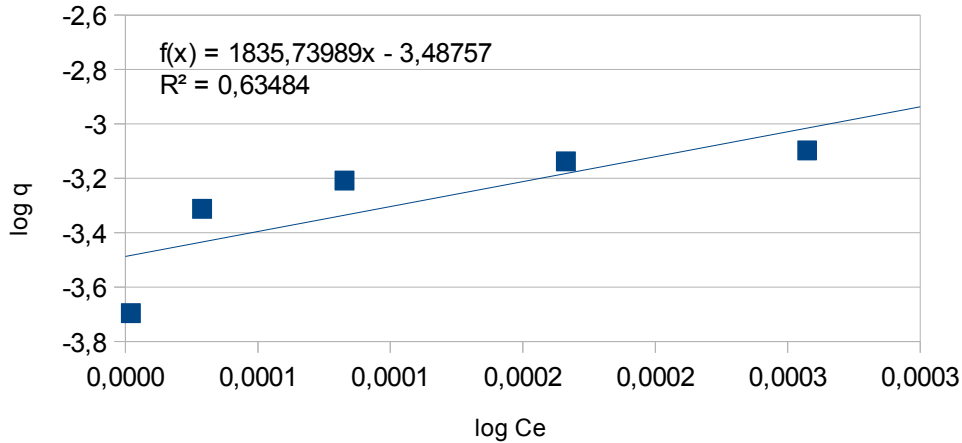
Adsorpsiyon işlemini karakterize edebilmek için Freundlich, Langmuir ve D- R izotermi, başlangıç derişimleri 10 mg.L^{-1} - 100 mg.L^{-1} arasında karşılaştırılmıştır. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de sırasıyla Langmuir, Freundlich ve D- R izotermi gösterilmektedir. Çizelge 4.6’ da izotermere ait katsayılar verilmektedir. Elde edilen veriler sonucunda, SBA-15’ in uranyum adsorpsiyonunda Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu görülmektedir. D- R izoterm verilerinden ortalama serbest enerji değeri, $E= 14.86 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Langmuir İzotermi



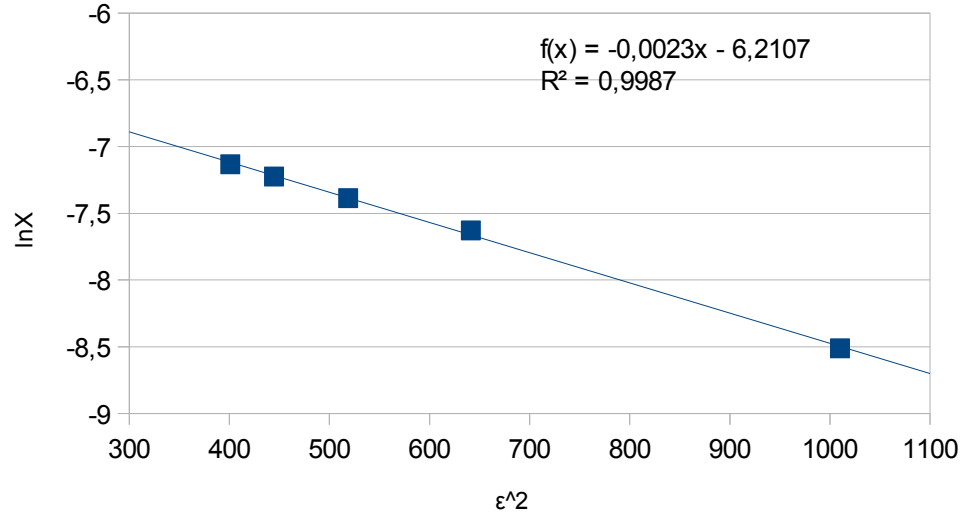
Şekil 4.13 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.

Freundlich İzotermi



Şekil 4.14 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Dubinin-Radushkevich İzotermi



Şekil 4.15 SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu için D- R izotermi.

Çizelge 4.6 İzotermlere ait katsayılar.

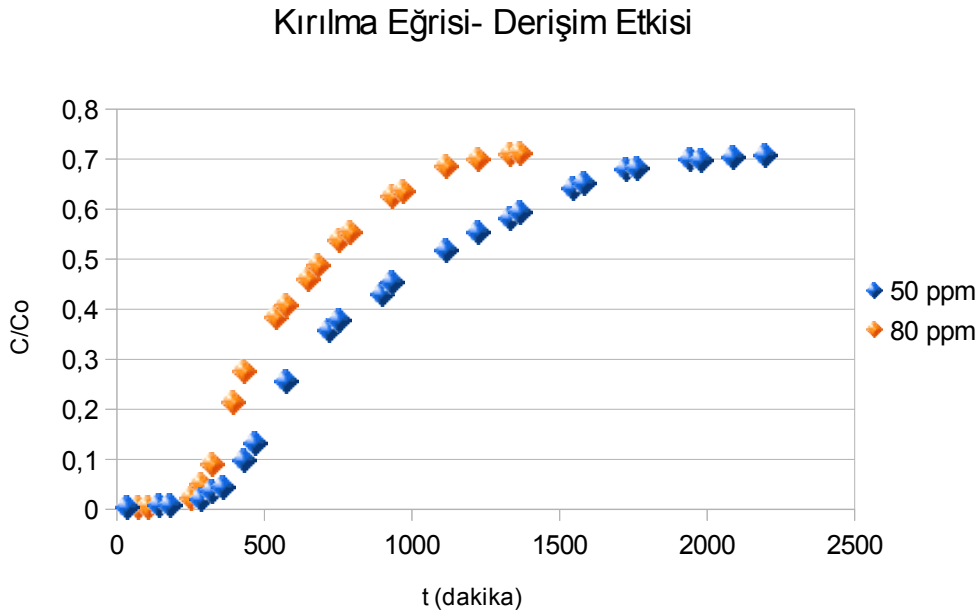
İzoterm	Katsayılar		
	b ($L.mg^{-1}$)	q_s ($mg.g^{-1}$)	R^2
Langmuir	0.2931	188.31	0.9962
Freundlich	K_f ($mg.g^{-1}$)	n	R^2
	3073.1	0.00054	0.6348
Dubinin-Radushkevich	X_m ($mol.g^{-1}$)	E ($kJ.mol^{-1}$)	R^2
	0.00201	14.86	0.9987

4.6 Sabit Yataklı ve Sürekli Kolon Çalışmaları

5 cm yüksekliğinde ve 1 cm iç çapında olan kolonlara SBA-15 adsorban dolgu malzemesi olarak yerleştirilmiştir. Dolgu malzemesinin üst ve alt kısımlarına adsorban kaçaklarını engellemek için cam yünü ile destek yapılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar, cam yününün uranyumu adsorplamadığını göstermiştir. Kolonlar, sürekli ve yukarı akışlı olarak tasarlanmıştır.

4.6.1 Başlangıç derişimi etkisi

Başlangıç derişimi etkisini belirlemek için peristaltik pompa ile 0.25 mL.dak^{-1} akış hızında ve 0.8 cm yatak yüksekliğinde, iki ayrı derişim (50 ve 80 mg.L^{-1}) çalışılmıştır. Kolon çıkışından düzenli aralıklarla alınan çözeltilerin analizi sonucunda kırılma eğrileri oluşturulmuş ve sızdırma kapasiteleri (BTC) hesaplanmıştır. Şekil 4.16' da gösterilen kırılma eğrilerinden de görüleceği gibi daha yüksek başlangıç derişimi ile sızdırma noktasına ($C_t/C_o=0.1$) daha erken ulaşılmaktadır.



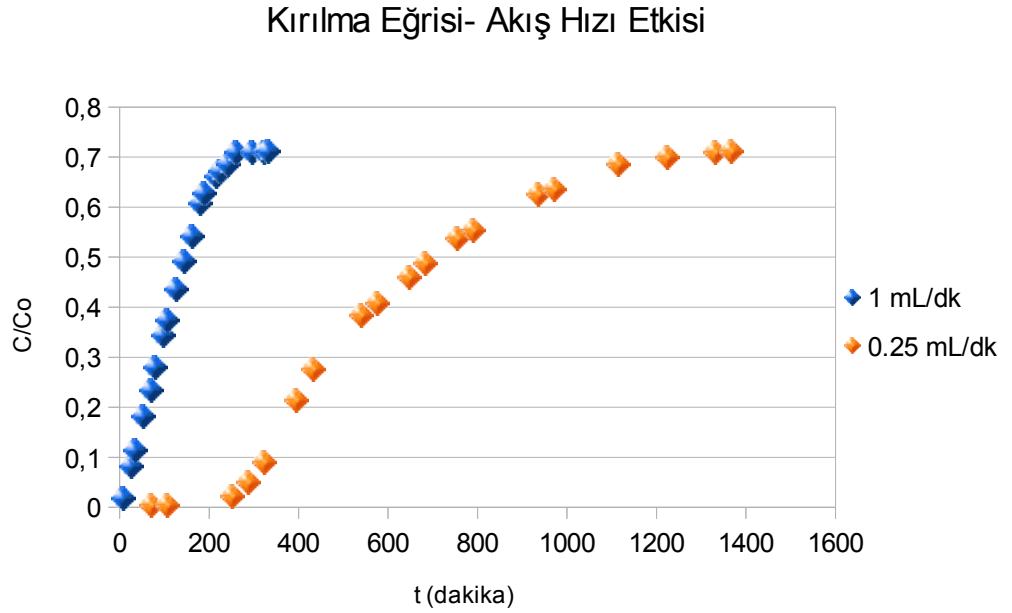
Şekil 4.16 50 ppm ve 80 ppm için kırılma eğrileri.

$$BTC_{50\text{ppm}} = 58.03 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$BTC_{80\text{ppm}} = 67.49 \text{ mg.g}^{-1}$$

4.6.2 Akış hızı etkisi

Akış hızının etkisini belirlemek için 80 mg.L^{-1} başlangıç derişimi ve 0.8 cm yatak yüksekliğinde, iki ayrı akış hızı (0.25 mL.dak^{-1} ve 1 mL.dak^{-1}) çalışılmıştır. Kolon çıkışından düzenli aralıklarla alınan çözeltilerin analizi sonucunda kırılma eğrileri oluşturulmuş ve sızdırma kapasiteleri (BTC) hesaplanmıştır. Şekil 4.17' de gösterilen kırılma eğrilerinden de görüleceği gibi daha yüksek akış hızı ile sızdırma noktasına ($C_t/C_o=0.1$) daha erken ulaşılmaktadır.



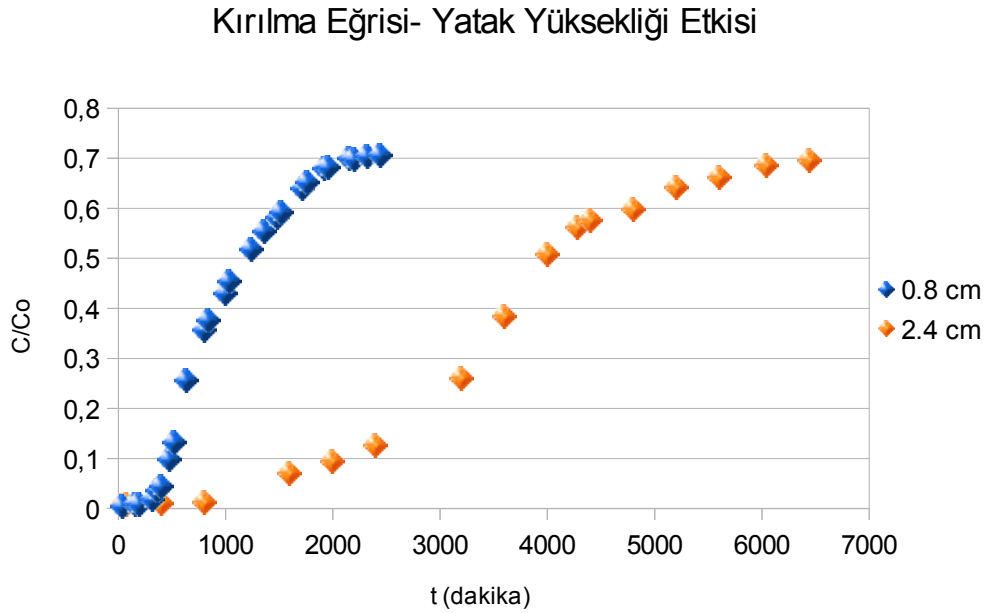
Şekil 4.17 0.25 mL.dak^{-1} ve 1 mL.dak^{-1} için kırılma eğrileri.

$$BTC_{(0.25\text{mL.dak}^{-1})} = 67.49 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$BTC_{(1\text{mL.dak}^{-1})} = 28.00 \text{ mg.g}^{-1}$$

4.6.3 Yatak yüksekliği etkisi

Yatak yüksekliğinin etkisini belirlemek için 50 mg.L^{-1} başlangıç derişimi ve 0.25 mL.dak^{-1} akış hızında, iki ayrı yatak yüksekliği (0.8 cm ve 2.4 cm) çalışılmıştır. Kolon çıkışından düzenli aralıklarla alınan çözeltilerin analizi sonucunda kırılma eğrileri oluşturulmuş ve sızdırma kapasiteleri (BTC) hesaplanmıştır. Şekil 4.18' de gösterilen kırılma eğrilerinden de görüleceği gibi yatak yüksekliği arttıkça, sızdırma noktasına ($C_t/C_o=0.1$) ulaşma süresi de artmaktadır.



Şekil 4.18 0.8 cm ve 2.4 cm için kırılma eğrileri.

$$BTC_{0.8\text{cm}} = 58.03 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$BTC_{2.4\text{cm}} = 71.82 \text{ mg.g}^{-1}$$

4.7 Dinamik Koşulların İncelenmesi

SBA-15 ile yüklenmiş kolonların uranyum sorpsiyon performanslarını tanımlamak için Thomas, Yoon- Nelson ve Bohart- Adams modelleri uygulanmıştır. Bu modeller genel olarak $C_t/C_0=0.1$ ile $C_t/C_0=0.9$ aralığında uygulanmaktadır.

4.7.1 Bohart- Adams modeli sonuçları

Eşitlik 2.14 kullanılarak, $\ln(C_t/C_0)'$ nin zamana karşı grafiği çizilmiş ve gerekli hesaplamalar yapılarak Bohart- Adams modeline ait katsayılar bulunmuştur. Katsayılar Çizelge 4.7' de gösterilmektedir. Korelasyon katsayılarının 1' den uzak olması, Bohart- Adams modeli ile deneysel verilerin uyumlu olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.7 Bohart- Adams modeline ait katsayılar.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	Yatak Yüksekliği (cm)	Akış Hızı ($mL.dak^{-1}$)	K_{BA} ($L.mg^{-1}.dak^{-1}$) $\times 10^{-5}$	N_0 ($mg.L^{-1}$)	R^2
50	0.8	0.25	6.404	21665.72	0.7791
50	2.4	0.25	2.489	20435.32	0.9631
80	0.8	0.25	7.059	21737.02	0.7806
80	0.8	1.00	2.718	27544.46	0.7302

4.7.2 Yoon- Nelson modeli sonuçları

Eşitlik 2.16 kullanılarak, $\ln(C_t/(C_0-C_t))'$ nin zamana karşı grafiği çizilmiş ve gerekli hesaplamalar yapılarak Yoon- Nelson modeline ait katsayılar bulunmuştur. Katsayılar Çizelge 4.8' de gösterilmektedir. Korelasyon katsayılarının 1' e yakın olması, Yoon- Nelson modeli ile deneysel verilerin uyumlu olduğu söylenebilir. Çıkış derişiminin, giriş derişiminin %50' sine ulaştığı süre (τ), deneysel ve model olarak birbirlerine yakın çıkmıştır.

Çizelge 4.8 Yoon- Nelson modeline ait katsayılar.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	Yatak Yüksekliği (cm)	Akış Hızı ($mL.dak^{-1}$)	K_{YN} ($L.dak^{-1} \times 10^{-3}$)	τ_{model} (dk)	τ_{deney} (dk)	R^2
50	0.8	0.25	1.771	1329.19	1210.36	0.8547
50	2.4	0.25	0.920	5062.46	4532.24	0.9430
80	0.8	0.25	2.058	789.46	732.67	0.8959
80	0.8	1.00	12.243	170.02	149.34	0.9054

4.7.3 Thomas modeli sonuçları

Eşitlik 2.17 kullanılarak, $\ln(C_0/C_t-1)'$ in V_{eff}' e karşı grafiği çizilmiş ve gerekli hesaplamalar yapılarak Thomas modeline ait katsayılar bulunmuştur. Katsayılar Çizelge 4.9' da gösterilmektedir. Korelasyon katsayılarının 1' e yakın olması, Thomas modeli ile deneysel verilerin uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.9 Thomas modeline ait katsayılar.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	Yatak Yüksekliği (cm)	Akış Hızı ($mL.dak^{-1}$)	K_{Th} ($mL.mg^{-1}.dak^{-1} \times 10^{-3}$)	q_0 ($mg.g^{-1}$)	R^2
50	0.8	0.25	78.99	157.99	0.9352
50	2.4	0.25	91.22	193.74	0.9888
80	0.8	0.25	33.80	167.54	0.9390
80	0.8	1.00	41.32	139.98	0.9327

4.8 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla, oda sıcaklığında, 2- 180 dakika zaman aralığında, pH 5, başlangıç derişimi 80 mg.L^{-1} ve SBA-15 miktarı 0.005 g olan parametreler kullanılarak, deney seti hazırlanmıştır. Elde edilen verilerden kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

Çizelge 4.10 Adsorpsiyon kinetiği için deney seti sonuçları.

Zaman (dak)	2	4	6	9	12	15	20	25	30	45	60	90	120	150	180
U alımı (%)	50.0	50.7	46.5	45.3	48.0	49.5	52.9	53.5	45.2	48.4	50.3	50.5	54.7	54.8	55.1

4.8.1 Adsorpsiyon hızını etkileyen basamaklar

Adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında sınır tabakası difüzyonunun etkisini görebilmek için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çizilir. Elde edilen eğrinin doğrusallığının 1' e yakın olması sınır tabakası difüzyonunun etkili olduğunu gösterir. Film difüzyonu katsayıları Çizelge 4.11' de gösterilmiştir. Korelasyon değerlerinin 1' e yakınlığı, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunda, ilk dakikalarda film difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11 Film difüzyonu katsayıları.

Başlangıç Derişimi (mg.L^{-1})	pH	SBA-15 miktarı (g)	K_{film} ($\text{dak}^{-1} \times 10^{-3}$)	R^2
80	5	0.005	13.356	0.982

Parçacık içi difüzyonun etkisini görebilmek için q_t' nin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilir. Ortaya çıkan grafiklerin ilk bölümleri gözönünde bulundurulmadan eğilim çizgileri çizilir. Böylece parçacık içi difüzyon etkisi ve parçacık içi difüzyon hız sabitleri hesaplanarak bulunur. Parçacık içi difüzyon katsayıları Çizelge 4.12' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12 Parçacık içi difüzyonu katsayıları.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	pH	SBA-15 miktarı (g)	K_p ($mg.g^{-1} dk^{-0.5}$)	R^2
80	5	0.005	3.635	0.979

4.8.2 Kinetik modellerin sonuçları

SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunun kinetik incelemeleri, birinci dereceden (Eşitlik 2.10), pseudo ikinci dereceden (Eşitlik 2.11) ve ikinci dereceden (Eşitlik 2.12) hız kinetiklerinin uyumluluğuna bakılarak yapılmıştır. Kinetik modellerin uygulanması ile elde edilen R^2 değerlerine ve hız kinetik katsayılarına bakılarak, adsorpsiyona uygun hız kinetik modeli belirlenebilmektedir (Basibuyuk and Forster, 2001; Aksu 2001). Birinci dereceden kinetik katsayıları Çizelge 4.13, pseudo ikinci dereceden kinetik katsayıları Çizelge 4.14 ve ikinci dereceden kinetik katsayıları da Çizelge 4.15' de gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre SBA-15' in uranyum adsorpsiyonunun, pseudo ikinci dereceden modelle uyumlu olduğu görülmektedir. Birinci dereceden kinetik modelin korelasyon değeri 1' e yakın olsada, modelle hesaplanan ile deneysel q_e değerleri birbirleri ile uyumlu değildir.

Çizelge 4.13 Birinci dereceden kinetik katsayıları.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	pH	SBA-15 miktarı (g)	$K_{(1,ad)}$ ($dak^{-1} \times 10^{-2}$)	$q_{(e-model)}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{(e-deney)}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
80	5	0.005	2.14	2.41	200.00	0.939

Çizelge 4.14 Pseudo ikinci dereceden kinetik katsayıları.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	pH	SBA-15 miktarı (g)	$K_{(2,ad)}$ ($g.mg^{-1}.dak^{-1}$) ($\times 10^{-3}$)	$q_{(e-model)}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{(e-deney)}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
80	5	0.005	2.02	199.95	200.00	0.998

Çizelge 4.15 İkinci dereceden kinetik katsayıları.

Başlangıç Derişimi ($mg.L^{-1}$)	pH	SBA-15 miktarı (g)	K ($g.mg^{-1}.dak^{-1}$) ($\times 10^{-3}$)	$q_{(e-model)}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{(e-deney)}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
80	5	0.005	4.37	35.95	200.00	0.711

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yüksek yüzey alanına, kontrol edilebilir gözenek yapısına, termal kararlılığa ve mikro gözeneklere sahip mezogözenekli SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) malzemesinin sentezi yapılmış ve uranyum adsorpsiyonunda kullanımı incelenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi, batch yöntemi ile deneysel tasarım metodu ile yapılmıştır. Ana parametreler ve parametreler arası etkileşimler ve sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi yapılarak, adsorpsiyon için en uygun koşullarda kolon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen SBA-15' in yapı tayini için XRD analizi, Cu K α radyasyonu (dalga boyu 1.5406 Å) ile gerçekleştirilmiştir. 2θ açıları $0-30^\circ$ aralığında olan (100), (110) ve (200) indeks değerleri ile gösterilen üç kırınım piki, XRD diyagramında görülmüştür. Bu üç pik, tipik hekzagonal hücre yapısının varlığını göstermektedir. 2θ açısı 30° ' den sonra pik oluşmaması SBA-15' in amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Kruk et al., 2000).

Yapılan yüzey alanı ve porozite analizinde, adsorpsiyon izoterminin tip IV ve silindirik gözenek varlığında görülen tip 1 histerisisine uygunluğu görülmüştür. SBA-15' e ait BET yüzey alanı $707.54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH por hacmi $0.805 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ve BJH ortalama por boyutu 5.83 nm olarak ölçülmüştür.

SBA-15' in SEM görüntülerinin, literatürdeki görüntülerle uyumlu olduğu görülmektedir. Tüm karakterizasyon çalışmaları, sentezlenen SBA-15' in literatüre uygun olduğunu göstermektedir.

SBA-15 üzerine, uranyum adsorpsiyonu denemeleri öncelikle kesikli yöntem için deney tasarımı hazırlanarak yapılmıştır. pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarı, değişkenler olarak belirlenip, uygun aralıklar seçilmiştir. Hazırlanan modelin ANOVA analizine göre, korelasyon katsayısı (R^2) %96' dır.

Korelasyon katsayısının yüksekliği, deneysel verilerle modelin öngördüğü değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir. Ana etkilerden pH ve başlangıç derişimi, denklem sonucuna artı yönde, adsorban miktarının eksi yönde etkilediği görülmektedir. Ana etkilerin karelerine bakıldığında, pH ve adsorban miktarının istatistiksel olarak önemli, başlangıç derişiminin önemsiz olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon kapasitesi, bu çalışmadaki en yüksek pH değeri olan 6.682' ye kadar yükselmektedir. pH' ın, sulu çözeltilerde uranyumun çözünürlüğünde çok etkili olduğu bilinmektedir (Gupta and Singh, 2003). Çözelti pH' ının 6' dan daha yüksek olduğu ve ortamda karbonat gibi başka iyonların olmadığı durumlarda, uranyumun zamanla çöktüğü görülmüştür. İlerde yapılması planlanan uzun zaman alacak (kolon çalışmaları gibi) işlemlerin, çözeltideki uranyumun çözünürlüğünün yüksek seviyede kalması için, ortama uygun pH seçilmesi gerekmektedir.

Başlangıç derişiminin incelenen aralığında, adsorpsiyon kapasitesine etkisi pozitif yöndedir. Belli bir miktar adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştıracak başlangıç derişimi miktarından sonra yapılacak başlangıç derişimindeki yükseltmeler, adsorpsiyon kapasitesinde bir değişime yol açmayacaktır.

Adsorban miktarının artırılması, toplam kapasitesinin artmasına yol açar. Bu sebeple, belli bir başlangıç derişimi için, adsorban miktarının artırılmasının adsorpsiyon kapasitesine etkisi negatif yönde olacaktır. Ancak, adsorban miktarının artması, uzaklaştırılabilecek madde miktarının artması demektir.

Kesikli yöntem de elde edilen veriler ve uygulanan CCD modeline göre, oda sıcaklığında adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olma koşulları; pH 5, başlangıç uranyum derişimi 50.6 mg.L^{-1} ve SBA-15 miktarı 0.002 g olarak belirlenmiş ve bu koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 196.15 mg.g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde, adsorpsiyon veriminin maksimum olma koşulları: pH 5, başlangıç uranyum derişimi 6.364 mg.L^{-1} ve SBA-15 miktarı 0.012 g

olarak belirlenmiş ve bu koşullardaki maksimum uzaklaştırma verimi % 97.1 olarak hesaplanmıştır.

SBA-15' in sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyonunu karakterize edebilmek için Freundlich, Langmuir ve D- R izotermi, başlangıç derişimleri 10 mg.L^{-1} - 100 mg.L^{-1} arasında karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda, korelasyon katsayılarına göre, SBA-15' in uranyum adsorpsiyonu, Langmuir izotermiyle yüksek uyumluluk göstermektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasite değeri (188.31 mg.g^{-1}) ile deneysel maksimum değeri (196.15 mg.g^{-1}) birbirleriyle uyumludur. D- R izoterm verilerinden ortalama serbest enerji ($E= 14.86 \text{ kJ.mol}^{-1}$) değeri, adsorpsiyonda iyon değıştirmenin etkili olduğu serbest enerji aralığına düşmektedir.

Sabit yataklı ve sürekli yukarı akışlı olarak tasarlanan kolonlarda, başlangıç derişimi, akış hızı ve yatak yüksekliği parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilerle kırılma eğrileri oluşturularak, sızdırma kapasiteleri hesaplanmıştır.

Başlangıç derişiminin artması, sızdırma noktasına ulaşma zamanını düşürmekle beraber, sızdırma kapasitesini arttırmaktadır. Kapasitenin artması, adsorbe olabilecek uranyum miktarının artması sonucudur.

Akış hızının artması, sızdırma noktasına ulaşma zamanının ve sızdırma kapasitesinin düşmesine yol açmaktadır. Akışın hızlandırılması, adsorban ile uranyumun etkileşme süresini kısaltmakta, bu sebeple adsorbe edilebilen uranyum miktarı düşmektedir. Aynı zamanda, yüksek akış hızının uyguladığı kuvvet, yüzeyde adsorbe olan uranyumun desorbe olmasına da yol açabilir.

Yatak yüksekliğinin artması, sızdırma noktasına ulaşma zamanının ve sızdırma kapasitesinin yükselmesine yol açmaktadır. Yatak yüksekliğinde yapılan 3 katlık bir artış, sızdırma noktasına ulaşma zamanını yaklaşık olarak 4.5 kat

arttırmıştır. Sızdırma noktasına ulaşma zamanının artması ile uranyumun adsorbe olabilmesi için daha fazla zaman oluşmuş ve böylece sızdırma kapasitesi de artmıştır.

SBA-15 ile yüklenmiş kolonların uranyum sorpsiyon performanslarını tanımlamak için Thomas, Yoon- Nelson ve Bohart- Adams modelleri uygulanmıştır. Yoon- Nelson ve Thomas modelleri ile deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmüştür. Yoon- Nelson modelinden hesaplanan, çıkış derişiminin, giriş derişiminin %50' sine ulaştığı süreler (τ) ile deneysel olarak elde edilen süreler (τ) birbirlerine yakın çıkmıştır. Thomas modelinden hesaplanan, maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri ile kesikli yöntemle elde edilen değerler arasında yüksek bir uyumluluk görülmektedir.

Deneysel veriler kullanılarak birinci, pseudo ikinci ve ikinci derece kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır. Ortaya çıkan eğrinin doğrusallığından, SBA-15' in uranyum adsorpsiyon prosesinin pseudo ikinci derece hız kinetiğine uyduğu görülmüştür.

Bu çalışmaların sonucunda, nükleer teknolojinin kullanıldığı çeşitli alanlarda ortaya çıkan sıvı atıklardan, uranyumun ayrılmasında ve geri kazanılmasında, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile SBA-15' in kullanılabilceği görülmektedir.

Bu çalışmada, sentezlenen SBA-15 toz haldedir. Özellikle kolon çalışmalarında, toz haldeki maddelerin kullanımında pratikte bazı sıkıntılar çıkabilmektedir. Farklı formlarda SBA-15' in sentez çalışmaları düşünülebilir.

İlerde yapılacak çalışmalarda, SBA-15' in uranyuma karşı seçiciliği araştırılmalı ve genel olarak çözeltilerde uranyumla birlikte bulunan iyonlara karşı seçiciliğini arttıracak koşullar ve gerekirse modifikasyonlar incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aghayan, H., Mahjoub, A. R. and Khanchi, A. R.,** 2013, Samarium and dysprosium removal using 11- molybdo-vanadophosphoric acid supported on Zr modified mesoporous silica SBA-15, *Chemical Engineering Journal*, (in press).
- Aksu, Z.,** 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Process Biochem.*, 7:79-84 pp.
- Alfredsson, V., Amenitsch, H., Flodström, K., Linden, M., Teixeira, C. V. and Wennerstroem, H.,** 2005, In-situ studies of the formation mechanism of SBA-15, *Studies in Surface Science and Catalysis, Nanoporous Materials IV*, (156), 69-74 pp.
- Aycan, Ş.,** 2000, Scanning electrochemical microscopy (SCEM), *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, İstanbul, 11-25 s.
- Bae, Y. K. and Han, O. H.,** 2007, Removal of copolymer template from SBA-15 studied by H MAS NMR, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106:304-307 pp.
- Basıbuyuk, M. and Forster, C. F.,** 2003, An examination of adsorption characteristics of basic dye on to live activated sludge system, *Process Biochem.*, 38:1311-1316 pp.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H. and Sheppard, E. W.,** 1992, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 27:10834-43 pp.
- Benedict, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W.,** 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008 p.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S.,** 1977, Fizikokimya Ders Notları, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 1113 s.
- Bielicka-Daszkievicz, K. and Voelkel, A.,** 2009, Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents, *JTalanta*, 80:614–621 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bohart, G. S. and Adams, E. Q.,** 1920, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 42, no. 3, 523–544 pp.
- Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F. and Imperor- Clerc, M.,** 2008, SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization?, *Materials Chemistry and Physics*, 108:73-81 pp.
- Busev, A. I., Ivanov, V. M. and Tiptsova, V. G.,** 1981, Analytical Chemistry of Rare Elements, First Published, U.S.S.R, 123-133 pp.
- Choi, M., Heo, W., Kleitz, F. and Ryoo, R.,** 2003, Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness, *Chemical Communications*, Cambridge, United Kingdom, (12), 1340-1341 pp.
- Chu, H. C. and Chen, K. M.,** 2002, Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes on biomass, *Processbio.*, 37:1129-1134 pp.
- Chu K.,** 2004, Improved fixed-bed models for metal biosorption, *J Chem Eng* 97:233–239 pp.
- Dabrowski, A.,** 2001, Adsorption-from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135-224 pp.
- Dean, J. R.,** 1992, Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd., England, 206 p.
- Droste, R. L.,** 1997, Theory And Practice Of Water And Wastewater Treatment, John Wiley&Sons Inc., 799 p.
- Dullien, F. A. L.,** 1991, Porous Media Fluid Transport and Pore Structure, 2nd ed., Academic Press, 55 p.
- Eral, M.,** 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi I Ders Notları, Ege Üniversitesi, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Flodström, K., Wennerstroem, H. and Alfredsson, V.**, 2004, Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica-block copolymer aggregation, *Langmuir*, 20, (3), 680-688 pp.
- Flodström, K., Teixeira, C. V., Amenitsch, H., Alfredsson, V. and Linden, M.**, 2004, In Situ synchrotron small-angle x-ray scattering/x-ray diffraction study of the formation of SBA-15 mesoporous silica, *Langmuir*, 20, (12), 4885-4891 pp.
- Fulvio, P. F., Pikus, S. and Jaroniec, M.**, 2005, Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, (2), 717-720 pp.
- Fulvio, P. F., Pikus, S. and Jaroniec, M.**, 2005, Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 15, (47), 5049-5053 pp.
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F. and Fajula, F.**, 2001, True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature, *Langmuir*, 17, (26), 8328-8335 pp.
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M. and Fajula, F.**, 2003, Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New Journal of Chemistry*, 27, (1), 73-79 pp.
- Gupta, K. C. and Singh H.**, 2003, Uranium Resource Processing: Secondary Resources, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York.
- Hayward O. D. and B M W Trapnell**, 1964, Chemisorption, Butterworths, London.
- Ho, Y. S. and Mckay, G.**, 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34:451-465 pp.
- Ho, Y. S. and Wang, C. C.**, 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ions onto tree fern, *Process Biochem.*, 39:759-763 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hung, S. C., Lin, H. P. and Mou, C. Y.,** 2003, One-step synthesis of mesoporous silica SBA- 15 with ultra-high microporosity, *Studies in Surface Science and Catalysis, Nanotechnology in Mesoporous Materials*, (146), 105-108 pp.
- Imperor-Clerc, M., Davidson, P. and Davidson, A.,** 2000, Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers, *Journal of the American Chemical Society*, 122, (48), 11925-11933 pp.
- International Atomic Energy Agency,** 1996, Health and environmental aspects of nuclear fuel cycle facilities, *Technical Documents*, 918, Vienna, 163 p.
- International Atomic Energy Agency,** 2003, Issues and trend in radioactive waste management, *Proceedings of an International Conference*, Austria, 1175 p.
- Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. and Kronberg, B.,** 1998, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed., 438 p.
- Khodakov, A. Y., Zholobenko, V. L., Imperor-Clerc, M. and Durand, D.,** 2005, Characterization of the initial stages of SBA-15 synthesis by in situ time-resolved small-angle x-ray scattering, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (48), 22780-22790 pp.
- Kipkemboi, P., Fogden, A., Alfredsson, V. and Flodstroem, K.,** 2001, Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature, *Langmuir*, (17), 5398-5402 pp.
- Kirk-Othmer,** 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, A John Wiley- Interscience Publication, USA, (24), 1039 p.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S.,** 1992, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, London, United Kingdom, 359, (6397), 710-712 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kruk, M. and Jaroniec, M.,** 2000, Accurate method for calculating mesopore size distributions from argon adsorption data at 87 K developed using model MCM-41 materials, *Chemistry of Materials*, 12, (1), 222-230 pp.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H. and Ryoo, R.,** 2000, Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12, (7), 1961-1968 pp.
- Lowell, S. and Shields, J. E.,** 1984, Powder Surface Area And Porosity, Second Edition, Chapman And Hall, New York, 11-13 pp, 53-89 pp.
- Miyazawa, K. and Inagaki, S.,** 2000, Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15, *Chemical Communications*, Cambridge, (21), 2121-2122 pp.
- Montgomery, D. C.,** 1996, Design and Analysis of Experiments, 4th ed., John Wiley&Sons, USA, 684 p.
- Naja G. and Volesky B.,** 2006, Behaviour of mass transfer zone in a biosorption column, *J Sci. Technol.*, 40:3996–4003 pp.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S.,** 2004, Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system, *Water Research*, 38:71-78 pp.
- Newalkar, B. L. and Komarneni, S.,** 2002, Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions, *Chemical Communications*, United Kingdom, (16), 1774-1775 pp.
- Panswad T. and Luangdilok W.,** 2000, Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions, *Water Research*, 34, 17:4177–4184 pp.
- Perkin Elmer,** 2000, Optima 2000 DV User's Guide, PerkinElmer Inc., Federal Republic of Germany.
- Ravikovitch, P. I. and Neimark, A. V.,** 2001, Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFIT method, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (29), 6817-6823 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ross, S. and Oliver, J. P.**, 1964, On Physical Adsorption, Interscience Publishers, New York, chap. VII.
- Ruthstein, S., Frydman, V., Kababya, S., Landau, M. and Goldfarb, D.**, 2003, Study of the formation of the mesoporous material SBA-15 by EPR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, (8), 1739-1748 pp.
- Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V. and Jaroniec, M.**, 2000, Block- copolymer- templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore- micropore network ?, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, (48), 11465-11471 pp.
- Sarikaya, Y.**, 1997, Fizikokimya Ders Notları, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Satterfield, C. N.**, 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New York, 416 p.
- Sawyer, C. N. and Mccarty P. L.**, 1978, Chemistry For Environmental Engineering, Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519 p.
- Sert, Ş.**, 2009, Düzenli mezopor yapısına sahip SiO_2 temelli adsorban sentezi ve uranyum sorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, E. Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Smith, J. M.**, 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book, London.
- Sugashini S. and Begum K. M. M. S.**, 2012, Studies on the performance of ethylamine modified chitosan carbonized rice husk composite beads (EAM-CCRCBs) for adsorption of metal ion, *Bioremediation*, (in press).
- Thomas, H. C.**, 1944, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 66, no. 10, 1664–1666 pp.
- Tian, B., Liu, X., Yu, C., Gao, F., Luo, Q., Xie, S., Tu, B. and Zhao, D.**, 2002, Microwave assisted template removal of siliceous porous materials, *Chemical Communications*, United Kingdom, (11), 1186-1187 pp.
- Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1986, VCH Publishers, A6, Federal Republic of Germany, 576 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Van Bavel E., Meynen V., Cool P., Lebeau K. and Vansant E. F.**, 2005, Adsorption of hydrocarbons on mesoporous SBA-15 and PHTS materials, *Langmuir*, 21, (6), 2447-2453 pp.
- Van Grieken, R., Calleja, G., Stucky, G. D., Melero, J. A., Garcia, R. A. and Iglesias, J.**, 2003, Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure, *Langmuir*, 19, (9), 3966-3973 pp.
- Vlesky B. and Prasetyo I.**, 1994, Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnol And Bioeng*, 43:1010-1015 pp.
- Wan, Y. and Zhao, D.**, 2007, On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chemical Reviews*, 107(7):2821-2860 pp.
- Wang, X., Zhu, G. and Guo, F.**, 2013, Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15, *Annals of Nuclear Energy*, 56, 151-157 pp.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S.**, 2003, Kinetics of basic dye biosorption by giant duckweed, *Environmental Pollution*, 125:385-392 pp.
- Yalçın, H.**, 2005, Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları, Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- Ying, J. Y.**, 2006, Design and synthesis of nanostructured catalysts, *Chemical Engineering Science*, 61:1540-1548 pp.
- Yoon, Y. H. and Nelson, J. H.**, 1984, Application of gas adsorption kinetics, I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45:509-516 pp.
- Zhang, H., Tang, C., Sun, C., Qi, L., Gao, F., Dong, L. and Chen, Y.**, 2012, Direct synthesis, characterization and catalytic performance of bimetallic Fe–Mo-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Microporous and Mesoporous Materials*, 15:44–55 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Frederickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., 1998, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, Washington, D. C., 279, (5350), 548-552 pp.

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., 1998, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Journal of the American Chemical Society*, 120, (24), 6024-6036 pp.

ÖZGEÇMİŞ**Mehmet Yıldız**

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir, 14.04.1972

Eğitim Durumu

Lise: Saint-Joseph Fransız Koleji, İzmir (1990)

Lisans: Nükleer Enerji Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi,
Hacettepe Üniversitesi (2012)

Yüksek Lisans: Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı,
Ege Üniversitesi (2012-2014)

Mesleki Durumu

Yıldız Metal Sıvama, Yönetici (1995- Devam ediyor)