

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**KUVVETLİ BAZİK ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE AUC
PROSESİ ÇÖZELTİLERİNDEN URANYUMUN
KAZANILMASININ İNCELENMESİ**

Ezgi YALÇINTAŞ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin TEL

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu:622.01.02



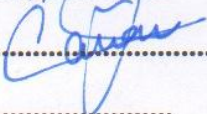
Sunuş Tarihi: 03.01.2011

**Bornova-İZMİR
2011**

Ezgi YALÇINTAŞ tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçine ile AUC prosesi çözeltilerinden Uranyumun Kazanılmasının 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 03.01.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Hüseyin TEL 
Raportör Üye	: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ 
Üye	: Yard. Doç. Dr. Canan URAZ 
Üye	:
Üye	:

ÖZET**KUVVETLİ BAZİK ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE AUC
PROSESİ ÇÖZELTİLERİNDEN URANYUMUN
KAZANILMASININ İNCELENMESİ**

YALÇINTAŞ, Ezgi

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Hüseyin TEL

03 Ocak 2011, 51 Sayfa

Bu çalışmada AUC prosesi çözeltilerinde kalan uranyumun kuvvetli bazik anyon değiştirici kullanılarak kazanılması incelenmiştir. Nükleer Yakıt Çevrimi, madenden başlayarak yakıt elemanları fabrikasyonuna, yakıtın reaktörde yanmasından depolanmasına ve/veya reprosesine kadar uzanan çok sayıda fiziko-kimyasal işlem ve proses içerir. Bu çevrim sürecinde, önemli miktarda uranyum içeren sıvı kalıntıları da ortaya çıkmaktadır. Özellikle ADU (amonyum diuranat) yerine, üstün toz özelliklerinden dolayı AUC (amonyum uranil tri karbonat) prosesi kullanan tesislerde, Amonyum Uranil Karbonat çöktürme işlemlerinde, çökme kantitatif olmamakta ve çöktürme sonrası geride pH 8.5-9 civarında, 3-5 g/L uranyum içeren ve baskın formu $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ olan bir çözelti kalmaktadır. Bu çözeltideki uranyumu kazanmak için iyon değiştirme yöntemi kullanılmış ve kolon çalışması yapılmıştır. İyon değiştirici olarak kuvvetli bazik anyon değiştirici olan Cl^- formunda Dowex 1x8 reçine kullanılmıştır. Yapılan kolon çalışmasında akış hızı, konsantrasyon ve yatak yüksekliği parametreleri deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmiş, tek ve ikili etkileşim grafikleri çizilmiştir. Yapılan tüm uranyum analizleri için Perkin Elmer Optima 2000DV ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Elüsyon işlemleri için 1N NaCl ve 1 N NH_4NO_3 çözeltileri iyon değişimi çalışmaları sırasında belirlenen optimum koşullar altında denemiş ve sonuçları grafiklendirilmiştir. Sonuç olarak kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin uranyumun kazanılması için verimli ve uygun bir ayırıcı olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, AUC, Dowex reçine, iyon değişimi

ABSTRACT**INVESTIGATION OF URANIUM RECOVERY FROM AUC SOLUTIONS BY STRONGLY BASIC ANION EXCHANGER RESIN**

YALÇINTAŞ, Ezgi

MSc, Nuclear Sciences Division

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin TEL

03 January 2011, 51 pages

In this study, recovery of uranium from AUC solutions by using strong basic anion exchanger was investigated. Nuclear Fuel Cycle includes many physico chemical processes such as ore mining, fabrication of fuel element, burning of fuel in the reactor, storage and reprocessing. In this cycle, there are some waste solutions which contain significant amount of uranium. Using AUC (ammonium uranyl tri carbonate) due to advantageous powder properties, instead of ADU (ammonium di uranate), during precipitation process, precipitation is not quantitative and after this operation, solution contains 3-5 g/L uranium in the basic region. Uranium is in the form of quadrivalent complex anions $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ at pH 8.5-9. Ion exchange method was used and column experiments were performed in this work. Dowex 1x8 in the form of Cl^- was used as strong basic anion exchanger. The effects of flow rate, concentration and bed height were investigated by using experimental design method and single and multiple interactions graphs were drawn. All samples were analyzed by Perkin Elmer Optima 2000DV ICP-OES. For elution step, 1 N NaCl and 1 N NH_4NO_3 solutions were tried under optimum conditions which were determined after ion exchange experiments and the graphs were given in this work. As a result, the strong basic anion exchanger is efficient and available separator for recovery of uranium from AUC solutions.

Key Words: Uranium, AUC, Dowex resin, ion exchange

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, yardımlarını ve değerli zamanını esirgemeyen tez danışmanım ve E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Hüseyin Tel'e, Enstitü laboratuvarlarında her türlü çalışma olanağını sağlayan Enstitü Müdürümüz Sayın Prof. Dr. Perihan ÜNAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her konuda emeği geçen, özverili yardımları ve katkılarından dolayı Ar. Gör. Berkan ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince laboratuvar çalışmalarında sabırla bilgi ve zamanını esirgemeyen Uzman Dr. Şenol SERT'e ve yine Yüksek Lisans eğitimim boyunca teşvik, bilgi ve önerileri ile beni her zaman destekleyen Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi birikiminden, önerilerinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Meral ERAL'a ve Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ' a şükranlarımı sunarım.

Nükleer Bilimler Enstitüsü' ndeki tüm arkadaşlarıma ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1 Uranyum ve Özellikleri	2
2.1.1 Kimyasal özellikleri	3
2.1.2 Uranyumun çözültü kimyası	3
2.2 UO ₂ Tozlarının Eldesi	5
2.2.1 AUC prosesi	8
2.3 İyon Değişimi	11
2.3.1 İyon değiştirici türleri	12
2.3.2 İyon değiştiricilerin kimyasal ve fiziksel özellikleri	13
2.3.3 Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler	14
2.3.4 Kolon yöntemi	15

İÇİNDEKİLER (devam)

3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1 Materyal.....	17
3.2 Deneysel Tasarım Metodu.....	18
3.2.1 Kullanılan bazı terimler.....	19
3.2.2 Temel prensipler.....	19
3.2.3 Deneysel tasarım basamakları.....	20
3.2.4 Box- Behnken tasarımı.....	21
3.2.5 Elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	23
3.3 Deneysel Yöntemler.....	24
3.3.1 Kolon seçimi ve hazırlanması.....	24
3.3.2 Dowex 1x8 reçine.....	25
3.3.3 Standart ve örnek çözeltilerin hazırlanması.....	25
3.4 Uranyum Alım Denemeleri.....	26
3.4.1 Akış hızının etkisi.....	28
3.4.2 Başlangıç uranyum derişiminin etkisi.....	28
3.4.3 Yatak yüksekliğinin etkisi.....	28
3.5 Elüsyon Çalışmaları.....	28
3.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi.....	29

İÇİNDEKİLER (devam)

3.6.1 ICP-OES cihazında yapılan ölçümlerde kullanılan parametreler	34
3.7 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Akış Hızının Etkisi	36
4.2 Başlangıç Uranyum Derişiminin Etkisi	37
4.3 Yatak Yüksekliğinin Etkisi	38
4.4 Parametrelerin İkili Etkileri	39
4.4.1 Akış hızı ve başlangıç uranyum derişiminin etkisi	39
4.4.2 Akış hızı ve yatak yüksekliğinin etkisi	40
4.4.3 Başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin etkisi	41
4.5 Kırılma Eğrisi	42
4.6 Geri Alım Denemeleri	43
4.6.1 NaCl'nin elüent olarak etkisi	43
4.6.2 NH ₄ NO ₃ 'ün elüent olarak etkisi	44
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Cevherden sarı pasta eldesi	6
2.2 Sarı pastadan saf uranyl nitrat çözeltisi eldesi.....	7
2.3 AUC'nin moleküler yapısı	9
2.4 Uranyumun karbonatlı bileşiklerinin pH ile değişimi	11
2.5 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi	16
3.1 (a) BBD kübü, (b) 2 ² faktöriyel dizayn için 3'lü kesişim	22
3.2 Deney düzeneği	24
3.3 Plazma	31
3.4 ICP-OES Sistemi	33
4.1 Akış hızının iyon değişimi verimine etkisi.....	37
4.2 Başlangıç uranyum derişiminin iyon değişimi verimine etkisi	38
4.3 Yatak yüksekliğinin iyon değişimi verimine etkisi	39
4.4 Akış hızının ve başlangıç uranyum derişiminin uranyum adsorpsiyonu verimine etkisi	40
4.5 Akış hızının ve yatak yüksekliğinin uranyum adsorpsiyonu verimine etkisi.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.6 Başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin uranyum adsorpsiyonu verimine etkisi	42
4.7 Dowex 1x8 Reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ yüklenmesi çalışmasının kırılma eğrisi	43
4.8 NaCl elüent olarak kullanıldığında hacim derişim değişimi	44
4.9 NH_4NO_3 elüent olarak kullanıldığında hacim derişim değişimi	45
4.10 NH_4NO_3 ve NaCl elüent olarak kullanıldığında hacim derişim değişimlerinin karşılaştırılması.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 AUC ve ADU yollarının karşılaştırılması	8
3.1 AUC'nin sıcaklığın ve (NH ₄) ₂ CO ₃ derişiminin fonksiyonu olarak çözünlüğü	17
3.2 Dowex 1x8 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin özellikleri	25
3.3 Parametreler ve incelenen seviyeler	26
3.4 Deney matrisi, deneysel ve öngörülen verim	27
3.5 ICP-OES ölçüm cihazında kullanılan parametrelerin değerleri	34
4.1 ANOVA Tablosu	35
4.2 İyon değişimini etkileyen parametrelere ait katsayılar, t-değerleri ve P değerleri	36

1.0 GİRİŞ

Nükleer güç reaktörlerinde yaygın olarak kullanılan yakıt UO_2 'dir. UO_2 nükleer yakıt tozları kimyasal açıdan "nükleer saflıkta" olmalıdır. Nükleer saflığa ulaşmada üniversal olarak izlenen yol, Sarı Pasta'nın nitrik asitte çözülmesi ve TBP kullanılarak solvent ekstraksiyonu ile saflaştırma. Yakıt Tozları "nükleer saflık" özelliğinin yanısıra, fiziksel açıdan uygun toz özelliklerine de sahip olmalıdır. Başlangıç maddesi olarak yola çıkılan uranyum bileşiği, çöktürme koşulları ve uygulanan ısı işlemler, elde edilen uranyum dioksitin toz özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Nükleer yakıt teknolojisinde UO_2 tozları, ADU (Amonyum diuranat) ve AUC (amonyum uranil karbonat) prosesleri olarak adlandırılan 2 temel proses yolu ile üretilmektedir. ADU yolu ile UO_2 üretimi AUC yolu ile üretimden daha eski bir yöntem olmasına karşın AUC yolu daha yaygındır. ADU yolu ile elde edilen UO_2 tozları doğrudan pelet yapımına uygun değildir. Tozlara, pelet yapımı için taşınması gereken, akışkanlık, homojenlik, ortalama tane boyutu, tane boyutu dağılımı, yüzey alanı gibi, belirli bir aralık içerisinde olması gereken bir dizi fiziksel özelliğin kazandırılması gerekmektedir. Oysa AUC yolu ile elde edilen tozlar akıcı, üniform, dar bir aralıkta tane boyutu dağılımına sahip olup, bu özelliklerini bir sonraki üretim aşamasında elde edilecek olan uranyum dioksite de taşır. Bu yolla elde edilmiş olan UO_2 tozları, katkı maddesi kullanılmaksızın ve öğütme, ön peletleme ve granülasyon gibi işlemlere gerek duyulmaksızın doğrudan preslenebilir. AUC prosesi Almanya'da 1960'lı yıllarda Nukem–Nuclear–Chemie und Metallurgie Gesellschaft GmbH tarafından geliştirilmiştir. Endüstriyel üretimi KWU ve RBU tarafından gerçekleştirilmiştir. Uranyum dioksit üretiminin ara basamağı olan AUC üretiminin gelişmesiyle bu konuda pek çok makale yayınlanmıştır (Tel and Eral, 1996; Boualia et al., 1989).

AUC, taşıdığı üstün toz özellikleriyle ADU yolunu izleyerek elde edilen oksit tozlarının gerek duyduğu birçok işlemi ortadan kaldırması avantajına karşın, çöktürme ADU üretimindeki gibi kantitatif olmayıp, çöktürme koşullarına ve C/U oranına bağlı olarak çöktürme sonrası çözeltide önemli miktarda (3 ila 5 g/L) uranyum kalmaktadır. Çöktürme sonrası çözelti pH'ı > 8.5 olup uranyum baskın olarak $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ anyonik kompleksi şeklindedir. Bu konuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Song ve arkadaşları kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile karbonatlı çözeltilerden uranyumun kazanılmasında pH'ın etkisini incelemişler ve uranyumun pH 6.5-7.5 aralığında $U_2O_7^{2-}$ iyonları, pH 8'den sonrasında ise karbonatlı anyonik kompleksleri olarak reçinede tutulduğunu belirlemişlerdir. Elüent olarak 1 M NaCl ve 1M $NaNO_3$ denenmiş, NaCl'nin daha iyi elüent olduğu

ve pH 9'dan 5 'e düştükçe verimin arttığı gözlenmiştir (Song et al., 1999). Laderia ve Morais ise IRA910 U reçine ile endüstriyel atıklardan uranyumun kazanılmasını incelemişlerdir. Farklı akış hızlarında yaptıkları çalışmalarla uranyumun IRA910 U reçine ile başarılı bir şekilde kazanılmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Laderia and Morais, 2005). AUC çözeltisinde baskın iyon olarak kalan $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonunun kazanılması konusu Güreli ve Apak tarafından da incelenmiştir. Çalışmada farklı C/U oranlarında çözelti hazırlanmış önce kuvvetli bazik anyon değiştiriciden daha sonra kalan seyreltik çözelti membran sisteminden geçirilmiştir (Gürel and Apak, 2004).

Çalışmamızda amaç, amonyum uranil karbonat prosesinden kalan ve $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ formunda önemli miktarda uranyum içeren çözeltiden, uranyumun kuvvetli bazik anyon değiştirici Dowex (1x8) (Cl⁻ formunda) reçine ile tutulma koşullarının incelenmesi, deneysel tasarım metodu ile akış hızı, başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliği parametrelerinin iyon değişim verimi üzerine etkilerinin belirlenerek optimum koşulların saptanması ve uygun elüsyon çözeltisinin ve koşullarının belirlenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Uranyum ve Özellikleri

Uranyum, radyoaktif ve toksik özellik gösteren ağır bir metaldir. Atom numarası 92, kütle numarası 238.03 olan uranyum metali periyodik tabloda aktinit serisinin (5f) dördüncü elementidir. Dört oksidasyon durumundan (III, IV, V, VI) sadece IV ve VI önemli derecede kararlıdır. Yaygın olarak volkanik kayalarda IV formunda uraninit olarak kararlı halde bulunur. Eğer VI haline yükseltgenirse suda çözünür hale geçip yeraltı sularına karışabilir. Uranyumun VI halinin sudaki yüksek çözünürlüğü onun deniz suyunda, içme suyunda ve hidrotermal kaynaklarda yaygın bir şekilde dağılmasına sebep olur.

Doğada; kayalarda, okyanusta ve meteoritlerde ciddi yoğunluklarda bulunur. Yerkabuğunda yaklaşık olarak 4 mg/L civarındadır. Uranyumun kütleleri 218–222, 225–240 ve 242 arasında olan ve yarı-ömürleri 1 μ s (^{222}U) ile 4.468×10^9 (^{238}U) yıla kadar değişen 19 izotopu vardır. Doğal uranyumun %99.2762'si ^{238}U , % 0.7182'sini ^{235}U ve %0.0056'sını ^{234}U oluşturur.

Uranyum ilk olarak 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiş, ancak radyoaktif olduğu 1896 yılında A.H Becquerel tarafından bulunmuştur. Becquerel potasyum uranil sülfat tuzlarının karanlık ortamda fotoğraf filmi üzerinde ışık etkisi gösterdiğini fark ederek uranyum metalinin ve bileşiklerinin ışınım yaptığını bulmuştur. 1938 yılında O. Hahn ve F. Strassman ^{235}U 'un fisyon yaptığını keşfetmişlerdir. 1942 yılında E. Fermi'nin gerçekleştirdiği ilk zincirleme nükleer reaksiyon, uranyumun nükleer santrallerde yakıt olarak kullanılmasının temelini oluşturmaktadır

2.1.1 Kimyasal özellikleri

Uranyum metali gümüşü renkte parlak bir yüzeye sahiptir. Hava ile olan reaksiyonu sonucunda hızla okside olur. Birkaç saat içinde metal ince oksit tabakasıyla kaplanır, rengi giderek değişir ve en sonunda siyah olur. Aynı kütledeki metal buharla 593 K ile havayla sadece 753 K'nin üzerinde okside olur. Uranyumun metal tozu piroforiktir hava ile kendiliğinden yanabilir. Eğer tozun yüzey alanı yeterince büyükse bu yanma aniden gerçekleşebilir. Uranyum oda sıcaklığında hidrojenle reaksiyona girmez ancak 498 K'de reaksiyona girip UH_3 oluşturabilir ve 709 K'de tekrar dekompoze olur.

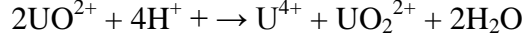
Uranyum halojenlerle ve hidrojen halojenürlerle çok kuvvetli reaksiyonlar verir. Flor gazı ile reaksiyon vererek UF_6 'yı oluşturur. Eğer HF gazı ile reaksiyon verirse sadece UF_4 formunu oluşturur. Sulu HF çözeltisi ile hidrate $\text{UF}_4 \cdot (\text{UF}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}, \text{UF}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O})$ oluşturur. Uranyum klor gazı içerisinde yanarsa UCl_6 ve UCl_4 formuna dönüşür. Brom ve iyot ile sadece UBr_3 ve UI_3 olarak bileşik oluşturur. Sülfür ile siyah gri renkli ve sadece 1273 K'de kararlı olan US_2 formunu oluşturur.

Toz haline getirilmiş uranyum su ile çok kuvvetli reaksiyona girer, 308 K'nin üzerinde kompakt metal formu da su ile reaksiyona girebilir. Seyreltik asitler uranyumla çok kuvvetli etkileşime girebilir ve tuz bileşikleri oluştururlar. Kuvvetli bazik çözeltilerde uranyumun metal formları ile uranatları oluşturmak için reaksiyon verirler.

2.1.2 Uranyumun çözelti kimyası

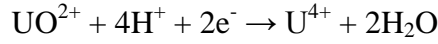
Sulu çözeltilerinde uranyum, 3 değerlikli U^{3+} , dört değerlikli "uranous" iyonu U^{4+} , beş değerlikli UO^{2+} ya da altı değerlikli uranil iyonu UO_2^{2+} iyonları

şeklinde bulunabilir. Bununla beraber U^{3+} iyonu kararlı değildir hidrojen üretimi yaparak suyu indirger. UO^{2+} iyonu da kararlı değildir orantısız U^{4+} ve UO_2^{2+} iyonlarına dönüşür.



Bu yüzden pratik olarak sadece dört değerlikli "uranous" U^{4+} ve altı değerlikli uranil UO_2^{2+} iyonları öneme sahiptir.

Dört değerlikli uranyum tuzlarının çözeltileri yeşil renktedir ve uranil bileşiklerinin indirgenmesi yolu ile hazırlanır. İndirgenme metalik çinko ya da elektrolitik hücrenin katodunun etkisi ile meydana gelebilir.



Saf "uranous" bileşikleri sulu çözeltilerden amonyum hidroksit ile $U(OH)_4$ çöktürülmesi ve uygun asitlerle bu çökeleğin çözülmesi yoluyla elde edilebilir. Uranous sülfat en genel tuzlardan biridir, suda çözünebilir, klorür, iyodür ve bromür tuzlarının da suda çözünürlüğü yüksektir. Uranous nitrat kararlı değildir, aşamalı olarak uranil nitrata yükseltgenir ve bu sırada azot oksidi çıkar.

Dört değerlikli uranyum, okzalat, florür ve fosfat gibi çözünmez tuzlar olarak sulu çözeltilerden çöktürülebilir. UF_4 kristallenme suyu içeren sulu çözeltilerden çöktürülebilir.

$U_3(PO_4)_4$ sıcak, derişik fosforik asit içerisinde çözülebilir ve uranyum fosfat kayalarında $Ca_3(PO_4)_2$ bulunduğu zaman sülfürik asitle çözüldürülüp bu forma dönüşür.

Uranil tuzlarının çözeltileri UO_3 'ün uygun asitlerle çözümlenerek hazırlanabilir. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodürün çözünürlüğü yüksektir ve çözeltileri karakteristik sarı-yeşil fluoresans rengine sahiptirler. Uranil nitrat uranyum metalinin ya da herhangi bir oksidinin nitrik asit içerisinde çözünmesiyle elde edilebilirler. Sulu çözeltilerden sarı renkte uranil nitrat hezga hidrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şeklinde kristalize olur ve genellikle UNH olarak adlandırılır.

Uranyum nitrat çözeltisi içine hidrojen peroksit ilavesi ile açık sarı renkte uranil peroksit $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$ çökeleği elde edilir. Sodyum hidroksit'in uranil nitrat çözeltisine eklenmesi ile sodyum diuranat $Na_2U_2O_7$, amonyum hidroksit ilavesi ile de amonyum diuranat çökelir.

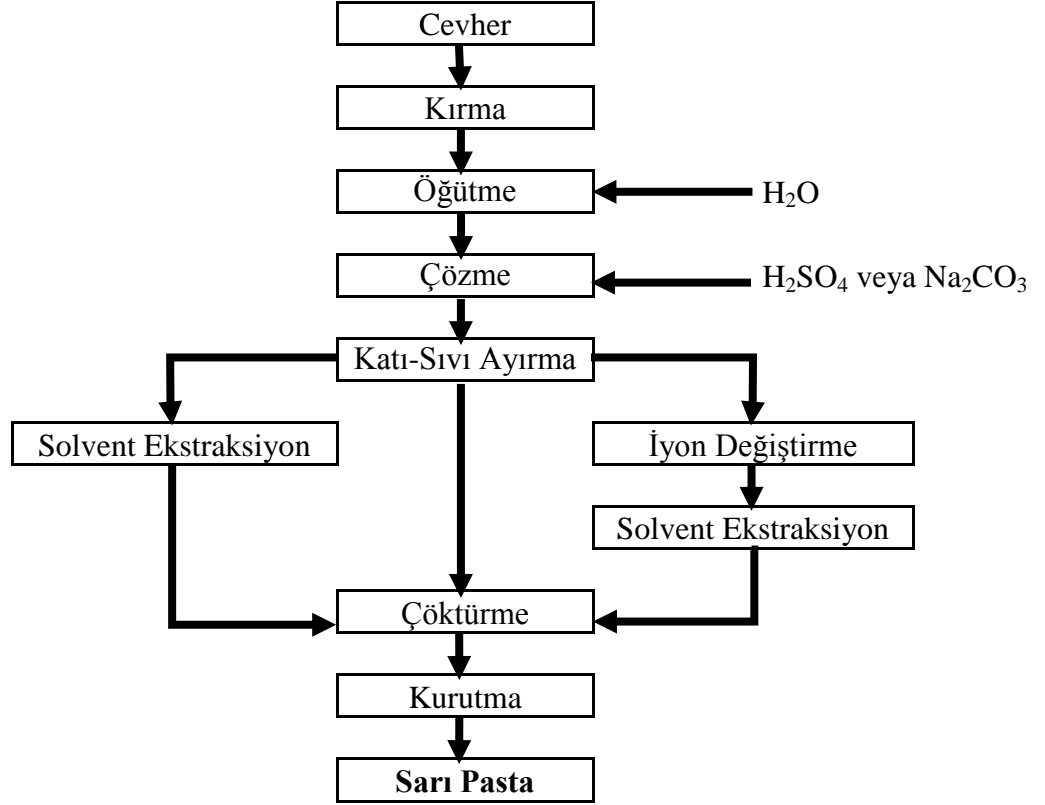


Uranil iyonları pek çok anyonla kompleks oluşturur. Sülfat, florür veya karbonat iyonlarının yüksek derişimlerinde, uranil iyonları kompleksleri uranil nitrata göre organik solventlerle çok daha az ekstrakte olurlar. Oldukça kararlı olan uranil sülfat ve karbonat kompleks anyonları anyon değıştirici reçinelerde kuvvetle tutulurlar ve liç çözeltilerinden uranyumun saflaştırılması ve geri kazanımında sıklıkla kullanılırlar. Kompleks uranil karbonat anyonları sodyum ve amonyum karbonatın sulu çözeltilerinde oldukça çözünebilirler. Bu özellik uranyumun radyum, demir veya kurşun karbonat gibi çözünebilirliği düşük metal çökeleklerinden ayrılmasında kullanılmıştır (Benedict et al., 1981; Ullmann's, 1986; Kırk-Othmer, 1997).

2.2 UO_2 Tozlarının Eldesi

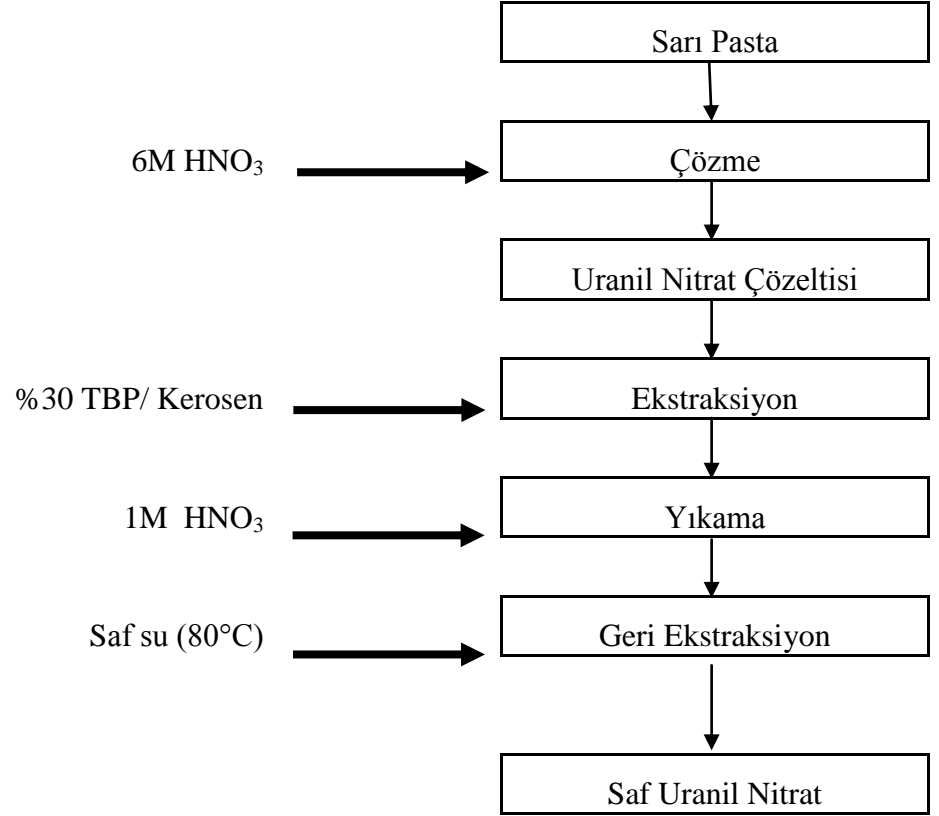
Uranyumun nükleer güç reaktörlerinde yakıt olarak kullanılabilmesi için, öncelikle cevherden başlayarak bir dizi fiziksel ve kimyasal işlemden geçirilerek derişik hale getirilmesi gerekir. Konsantrasyon tesisleri uranyum madeni yakınında kurulur. Uranyumun doğada değışik tenörlerde ve değışik mineral yapısında bulunmasından dolayı her cevher kendine özgü bir akım şemasına göre işlem görür. Konsantrasyon tesislerinde %0.1 ile %0.5 arasında uranyum içeren cevher konsantre edilerek yaklaşık % 70 uranyum içeren ve "Sarı Pasta" olarak adlandırılan ticari bir konsantreye dönüştürülmüş olur.

Cevherden başlayarak "Sarı Pasta" elde edilmesine ilişkin genel bir akım şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Cevherden sarı pastadan eldesi

Bu konsantre cevherin yapısına ve gördüğü işlemlere bağlı olarak birçok safsızlık içermektedir ve “nükleer saflık” düzeyinde bir saflaştırma için TBP (Tri bütül fosfat) ile saflaştırılmalıdır. Sarı pastanın AUC veya ADU olarak çöktürülmesinden önce geçtiği saflaştırma işlemleri Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.2 Sarı pastadan saf uranil nitrat çözeltisi eldesi

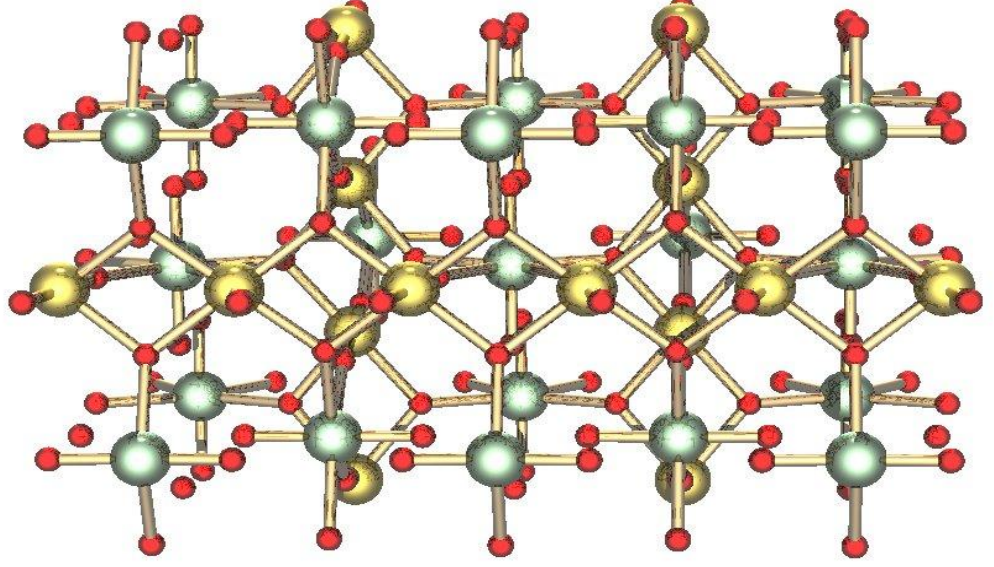
Elde edilen AUC ve ADU tozları önce yaklaşık 350 °C'de hava atmosferinde kavrularak UO₃'e ve daha sonra hidrojen atmosferinde 650 °C'de indirgenerek UO₂'ye dönüştürülür. Bu tozların pelet yapımında kullanılabilmesi için O/U oranı, özgül yüzey alanı, ortalama tane boyutu, tane boyutu dağılımı, akışkanlık, görünür ve gerçek yoğunluk, porozite, sinterlenebilirlik gibi özelliklerine bakılır. Tozların bu özellikleri çöktürme koşullarına ve hangi bileşikten elde edildiğine bağlıdır (Tel, 1992). Çizelge 2.1'de AUC ve ADU yollarının arasındaki farklar tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 2.1 AUC ve ADU yollarının karşılaştırılması

AUC Yolu	ADU Yolu
Saf Uranil Nitrat Çözeltisi	
Amonyum Karbonat	NH ₃
AUC	ADU
Kalsinasyon	Kalsinasyon
UO ₃	UO ₃
İndirgeme	İndirgeme
UO ₂	UO ₂
-	Porojen+ U ₃ O ₈
-	Ön Peletleme
-	Kırma+Öğütme+Eleme
-	Bağlayıcı
-	Kurutma
-	Yağlayıcı
Presleme	Presleme
Pelet	Pelet
Sinterleme	Sinterleme

2.2.1 AUC prosesi

AUC, (NH₄)₄UO₂(CO₃)₃ formülünde, molekül ağırlığı 522.199g/mol olan, sarı renkli, monoklinik ve transparant bir kristaldir. Kristalografik karakteristikleri: a= 10.654 Å, b= 9.356 Å, c=12.824 Å, β=96.42°. AUC suda çözünür ve 50°C üzerinde dekompoze olur. Spesifik yoğunluğu 2.77 g.cm⁻³ 'tür (Mellah, et al., 2007). Moleküler yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.

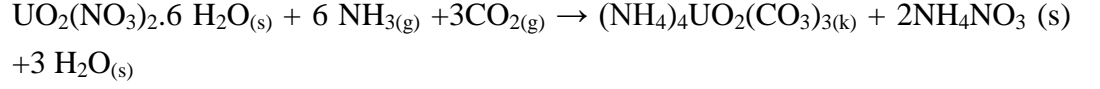


Şekil 2.3 AUC'nin moleküler yapısı (www.ibilabs.com)

Amonyum uranil karbonat yolu ile UO_2 üretiminin gelişmesi 1960'larda Almanya'da NUKEM tarafından başlatılmıştır ve endüstriyel üretim KWU ve RBU tarafından yapılmıştır. Daha sonra bunu takip eden yıllarda AUC yolu ile UO_2 üretimini konu alan birçok çalışma yayınlanmıştır. AUC prosesi Almanya, İsveç, Kore, Arjantin gibi birçok ülkede ticari anlamda kullanılmaktadır. (Tel, 1992). Ülkemizde de ÇNAEM'deki Nükleer Yakıt Pilot Tesisinde ADU prosesi AUC prosesi ile değiştirilmiştir.

Kantitatif olarak çökme sağlayan ADU metodu, elektrik üreten birçok nükleer güç reaktörünün yakıt yapımında kullanılmaktadır. Fakat alternatif bir yol olan AUC' den üretilen UO_2 tozlarının daha iyi toz özellikleri ve direk preslenebilme özellikleri vardır. AUC metodu ile çöktürülen tozlar prizmatik ve farklı kristal yapıdadır iken, ADU ile çöktürülen düzensiz yapıdaki parçacıklar topaklanma eğilimindedir. AUC çökeleği daha kristal yapıdadır, böylece çözmek safsızlıklarından ayırmak ve filtrelemek daha kolaydır. AUC yolu ile elde edilen UO_2 tozları daha büyük kütle yoğunluğuna, akıcılığa sahiptirler ve öğütme ve ufalamaya gerek duymaksızın pelet yapımına gönderilebilirler. AUC tozlarının özellikleri (tanecik boyutu ve dağılımı, yoğunluk vbg.), yağlayıcı ve bağlayıcı katılmadan doğrudan yeşil pelet (green pellet) olarak basılabilmelerine olanak sağlar. Ayrıca bu tozlar yüksek sinterlenebilirlik özelliğine sahiptirler (Govindan et al, 2002).

Uranil nitrat çözeltilerinden AUC çöktürülmesine ilişkin baskın olan temel reaksiyonlar:

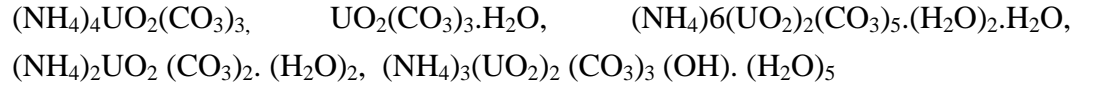


Veya



olarak verilmiştir.

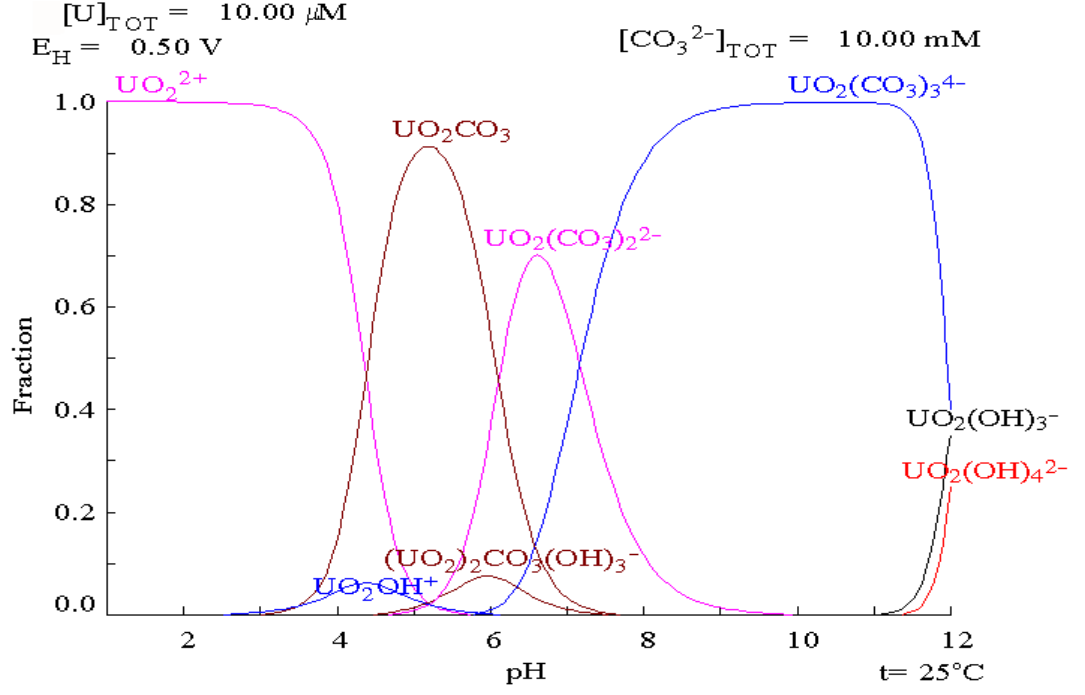
Uranil nitrat çözeltilerinden derişik amonyum karbonat çözeltileri ile yapılan çöktürmelerde Charnyaev ve arkadaşları aşağıdaki kompleksleri izole etmişlerdir (Tel, 1992).



AUC yapısına uyan kristaller pH 8 ile pH 9 arasında elde edilirler. Aşağıda uranyumun karbonatlı komplekslerinin stabilite pH aralıkları ve stabilitenin maksimum olduğu pH verilmiştir:

Karbonatlı Kompleksler	Stabilite Bölgesi (pH)	Maksimum
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$	7.25 ile 11 arası	8.35
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{-2}$	6 ile 8.25 arası	7
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-}$	5 ile 7 arası	6

Yukarıda ki bilgilerden de anlaşıldığı gibi uranyum karbonat komplekslerinden $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ yaklaşık pH 10 civarında baskın olarak görülmektedir. Uranyumun karbonatlı bileşiklerinin pH'a göre baskınlık oranları Şekil 2.4 'de verilmiştir.



Şekil 2.4 Uranyumun karbonatlı bileşiklerinin pH ile değişimi (www.wikipedia.com)

2.3 İyon Değişimi

İyon değişimi (+) ve (-) yüklü iyonların katı faz ve sıvı faz arasında ekivalent miktarda geri dönüşümlü olarak yer değiştirebilmesi esasına dayanan fizikokimyasal olaydır. Geri dönüşümlü oluşu bağlanan iyonların yeniden çözeltilmeye alınmasını böylelikle saflaştırılmasını veya konsantre edilmesini sağlar. İdeal bir iyon değiştiricide olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. İyon değiştiricinin bulunduğu ortamda çözünmemesi,
2. Hidrofilik yapının düzenli ve tekrar üretilebilir bir formda olması,
3. Kontrol edilebilir ve verimli bir iyon değişimi olması,
4. Hızlı değişim oranı,
5. Kimyasal kararlılık,
6. Mekanik dayanıklılık ve fiziksel kararlılık,

7. Tutarlı bir parça boyutu ve verimli bir yüzey alanı, hidrolik tasarım gereksinimlerine uyumluluk (Rodrigues, 1986).

2.3.1 İyon değiştirici turleri

İyon değiştiriciler pek çok alanda kullanılmaktadır. İlk olarak inorganik maddeler iyon değiştirici olarak kullanılmışlardır daha sonra bu iyon değiştiriciler yerlerini sentetik iyon değiştiricilere bıraktılar. İyon değiştiriciler yapılarına göre doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar:

Doğal İyon Değiştiriciler:

Zeolitler: Katyon değiştirici özellik gösterirler ve kristal alüminyum silikatlardır. Kimyasal olarak dayanıklı değildirler ve porlarındaki karşı iyonlar fazla hareketli değildir.

Kömür: Birçok kömür doğal iyon değiştiricidir fakat önce stabil hale getirilmelidirler. Sülfürik asit ile sülfanasyon sonucu stabil kömür elde edilebilir. Ayrıca kuvvetli katyon değiştirici olarakta kullanılabilirler (Kaya, 2002).

Sentetik İyon Değiştiriciler:

İyon değiştiriciler fiziksel görünümüne göre jel (mikroporöz) ve makroporöz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu iki yapıda olmalarını sağlayan şey polimerizasyon basamağıdır.

Jel Reçineler: Homojen yapıda çapraz bağlanmışlardır. Çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak şişme derecesi değişir. Polimerizasyon basamağından kaynaklanan doğal bir poroziteye sahiptirler. Por çapları 10-30 Å'dır.

Makroporoz Reçineler: Taneciğin içindeki gruplarla da iyon değişimi olmasını sağlayan geniş porları vardır (minimum çap 100 Å). Sabit porlu ve mat bir görünüme sahiptir. Matriks içinde homojen bölge ve sudan oluşan iki fazlı bir yapıya sahiptir. Nem oranı yüksektir. Çapraz bağ miktarı jel reçinelerden daha fazla olduğu için kapasiteleri jel yapıdaki reçinelerden daha düşüktür. Sünger yapıda olmalarından dolayı daha fazla dayanıklılık gösterirler. Ozmotik kuvvetlerden etkilenmezler. Yüzey alanları daha büyük olduğu için mikroporozlardan daha dayanıklıdırlar (Vergili, 2000).

2.3.2 İyon değiştiricilerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

İyon Değiştiricilerde Fonksiyonel Gruplar: İyon değiştiricilerin birçok uygulaması için çeşitli şekilde elde edilen kopolimer ve bunların fonksiyonel grup bağlanmış ürünleri vardır. İyon değiştiricilerin çoğu divinilbenzen ile çapraz bağlı stirenin polimer kimyasına göre değişmektedir. Fonksiyonel gruplara göre katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılırlar (Kaya, 2002).

- **Katyon Değiştiriciler:** Anorganik veya organik katyonları tutarak onları H^+ iyonları ile değiştirebilen iyon değiştiricilerdir. SO_3H ve $COOH$ gruplarını içerirler.

- **Anyon Değiştiriciler:** Anorganik veya organik grupları tutarak onları hidroksil iyonları ile değiştirebilen, bazik grupları içeren iyon değiştiricilerdir.

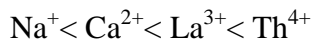
İyon Değiştiricilerin Seçimliliği: İyon değiştiricilerin tanecik özellikleri, iyonlar ve değiştirilen iyonların bulunduğu çözeltilere göre seçimliliği değişmektedir.

Alkali iyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vs.) katyon değiştiriciler tarafından farklı hızlarda tutulurlar ve birbirlerini açığa çıkartırlar. Alkali iyonların seçicilikleri çoğunlukla şu şekildedir:

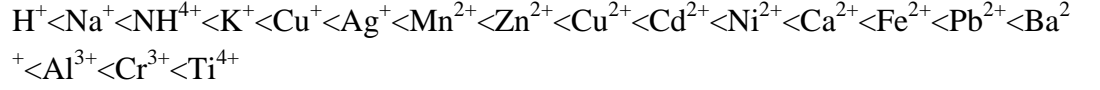


Buna göre sodyum lityumdan daha kolay tutulur.

Sulu çözeltilerin düşük derişimlerinde ve oda sıcaklığında bütün iyon değiştiriciler çok değerlikli iyonları bir değerlikli iyonlara tercih ederler. Seçimlilik sırası aşağıdaki gibidir:

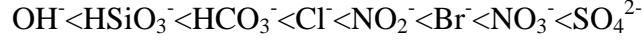


Kuvvetli asidik anyon değiştiriciler (SO_3H grubuna sahip) katyonları aşağıdaki sırayla çekerler:



COOH gruplarına sahip zayıf asidik iyon değiştiriciler durumunda H^+ üstteki sırada daha sağa doğru gider.

Kuvvetli bazik anyon değiştiricileri için aşağıdaki sıra verilmiştir:



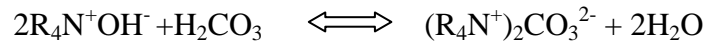
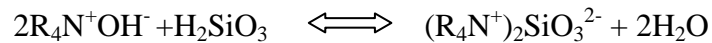
İyonlar arasındaki bu seçimlilik tükenen reçinenin rejenerasyonuna imkan verir. Yumuşatmada kullanılmış bir reçinede iki değerlikli kalsiyum ve magnezyum baskın olarak bulunur. Na formundaki bir reçine NaCl kullanılarak rejenere edilir ve eski haline döner (Kaya, 2002).

2.3.3 Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler

Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin değiştirme noktalarını kuvarterner amin grupları oluşturur. Bu anyon değiştiriciler, kimyasal aktivasyon prosesinde kullanılan amin çeşidine bağlı olarak Tip I ve Tip II olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Tip I, üç metil grubuna sahipken, Tip II'de bu metil gruplarının birinin yerine bir etanol grubu vardır.

Tip I reçineler sulardan anyon giderimi için uygundur. Tip I reçineler yüksek sıcaklıklara karşı duyarlıdırlar ve yüksek alkalinite ile yüksek silika gideriminin tercih edildiği sularda kullanılabilirler. Rejenere edilmeleri Tip II'den daha zordur. Tip I reçineler ayrıca klorür formunda hidrosil formuna geçerken Tip II'den daha çok şişerler.

Tip II reçineler bütün anyonları giderebilir. Silika ve karbondioksit, buldukları sularda toplam anyonların %30 'undan fazla ise bu tip reçineler bu anyonları gidermede daha az etkili olabilir (Korkisch, 1989).



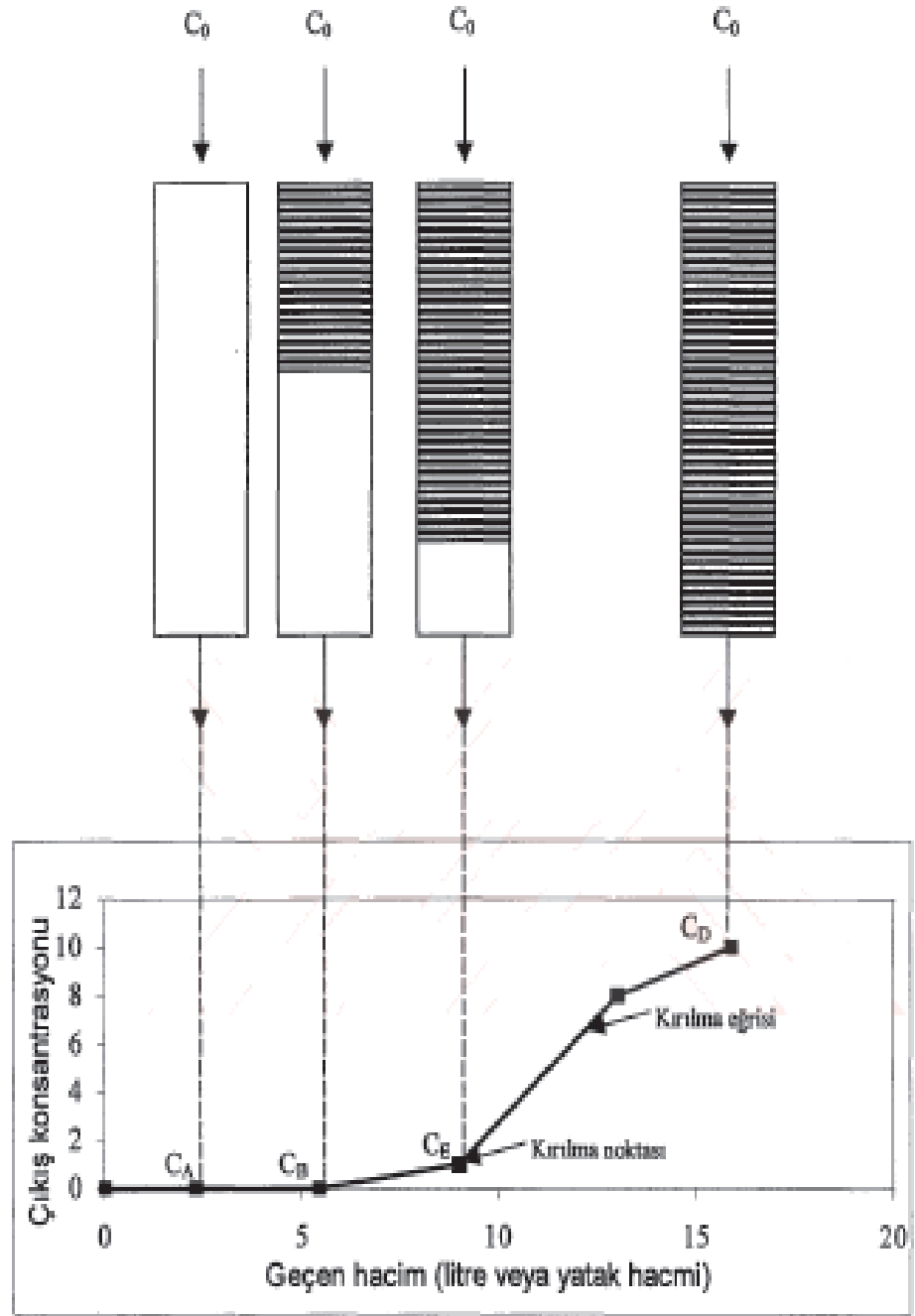
2.3.4 Kolon yöntemi

Kolon yönteminde iyon değiştirici reçine cam ya da plastik bir kolon içine konulur. Sıvı kolon içinde yol aldıkça, değişmekte olan iyonlar durmadan yeni iyon değiştirici ile temas eder. Bu yöntemle iyon değişimi, iyon değiştiricinin sıvıyla basitçe karıştırıldığı yöntemlere göre, tam anlamıyla gerçekteşir. Kolon yönteminin uygulanması sırasında, seçimliliğine bağlı olarak sıvı verildiği yönden tersine doğru doyumluluk tabakaları oluşur.

Pratikte iyon değiştiriciler %50-75 kapasite ile çalıştırılırlar. İyon değiştiricilerin son doğunluk değerine kadar ulaştırılması kapasitenin verimli kullanılmasını engeller. Kırılma noktasına (breakthrough point) ulaşıldığında kolon durdurulur.

Şekil 2.5'de tipik bir kırılma eğrisi verilmiştir. Kolona üstten beslenen sıvının içindeki iyonların çoğu iyon değiştirici yatağın üst kısmında tutulur. Sıvı geçirildikçe iyon değiştirici reçine yatağı aşağıya doğru dolmaya devam eder.

Çıkış suyu derişimi C_E olduğunda kırılma noktasına ulaşılmıştır. Çıkış suyu derişimi C_D olduğunda ise iyon değiştirici yatağı hemen hemen tükenmiştir ve çıkış suyu derişimi giriş suyu derişimine çok yakındır. Pratikte iyon değiştiriciler giriş suyu derişimi çıkış suyu derişimine eşit olana dek işletilmezler. Çoğunlukla kırılma noktasında veya istenen bir derişimde işletme durdurulur. Ayrıca iyon değiştiricilerin son doğunluk değerine kadar çalıştırılması kapasitenin verimli kullanılmasını da engeller. Pratikte sürekli numune alımı ile kırılma noktası takip edilir. Kırılma noktasına ulaşıldığında kolon durdurulur ve rejenerasyon işlemine geçilir (Vergili, 2000).



Şekil 2.5 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneylerde anyon değiştirici reçine olarak Fluka marka Kuvvetli Bazik Reçine Dowex(1x8) (Cl⁻ formunda) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan uranil karbonat çözeltisi, uranyumun amonyum karbonattaki çözünürlüğü göz önünde tutularak final derişimi 6 gU/L ve final pH 8.6 olacak şekilde, izelge 3.1'de gösterilen uygun miktarda AUC tozunun (% 45 U içeren), 50 g/L amonyum karbonat çözeltisi ile özölmesiyle hazırlanmıştır (Mellah, 1987). Kullanılan diğer tüm kimyasallar Merck marka ve analitik saflıktadır. AUC ve stok çözeltideki uranyum içerikleri hem titrimetrik hem de spektrometrik olarak saptanmıştır. Titrimetrik tayinler Metrohm marka otomatik titratör, spektrometrik tayinler ise, Perkin Elmer marka Optima 2000 DV model ICP- OES cihazında yapılmıştır. Deney çözeltilerindeki tüm uranyum tayinleri ICP- OES cihazında yapılmıştır.

Çizelge 3.1 AUC'nin sıcaklığın ve (NH₄)₂CO₃ derişiminin fonksiyonu olarak özünürlüğü

Sıcaklık (°C)	(NH ₄) ₂ CO ₃ (g/L)	U (g/L)
10	0	20
	50	6
	100	2.50
	150	0.8
	200	0.1
20	0	26
	50	9
	100	4.7
	150	1.8
	200	0.6
	300	0.1
30	0	33
	50	13
	100	7
	150	2.4
	200	1.8
	300	0.1

3.2 Deneysel Tasarım Metodu

Bilim insanları yüzyıllardır inceledikleri konularla ilgili çeşitli deneyler yapmaktadırlar. Yaptıkları deneyler sonucunda bir sistemin, işlemin ya da ürünün performansının maksimum değerini yakalamaya çalışırlar. Buna optimizasyon denir. Optimizasyon terimi analitik kimyada olabilecek en iyi cevabı veren koşulları bulma anlamına gelir. Geleneksel olarak, analitik kimyada optimizasyon "her seferinde bir değişken" esasına dayanır. Sadece bir parametre değiştirilir, diğer hepsi sabit bir seviyede tutulur. Bu tekniğin en önemli dezavantajı, bütün değişkenler arasındaki interaktif etkilerin görülememesidir. Sonuç olarak, parametrelerin cevap üzerindeki bütün etkileri elde edilemez. Diğer bir dezavantajı ise, bu yöntemin yapılacak deney sayısını arttırması, buna bağlı olarak da deneyler için harcanan zaman ve malzeme tüketimini arttırmasıdır.

Bütün bu problemlerin üstesinden gelmek için, analitik işlemlerin optimizasyonunda çok değişkenli istatistik tekniği geliştirilmiştir. Cevap yüzeyi metodu (Response surface methodology(RSM)) istatistiksel davranışlarının tahmini yapılmış veri ayarlarının, polinomal denklemlerin deneysel verilere uygunluğunu temel alan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplanması esasına dayanır. Deneysel tasarım metodunda bir deneyden diğerine geçerken bütün parametreler değiştirilir. Bunun nedeni her bir değişkenin bir diğerini etkileyebilmesidir. Bir parametre açısından ideal değer diğer parametrelere de bağlıdır. Değişkenler arasındaki bu ilişki sık görülen bir durumdur. Cevap yüzeyi metodu genellikle üç adım içerir; (i) tasarım ve deney, (ii) regresyon yoluyla cevap yüzeyi modellenmesi, (iii) optimizasyon. Bu yöntemin en önemli avantajı çoklu parametre etkilerini ve aralarındaki ilişkileri tanımlamak için gereken deney sayısını düşürmesidir.

Cevap yüzeyi metodu uygulanmadan önce, incelenecek deney koşullarını temsil eden deneysel tasarım seçilmelidir. Bunun için birkaç deneysel matris bulunmaktadır. Örneğin birinci dereceden modeller için faktöriyel dizayn kullanılmaktadır. Fakat, deneysel verilerin yüzey cevap fonksiyonu lineer olarak tanımlanamamaktadır. 3-seviyeli faktöriyel dizayn, Box-Behnken, central composite ve Doehlert dizayn gibi kuadratik cevap yüzeyi veren deneysel tasarımlar kullanılmalıdır. Bu çalışmada ise Box-Behnken tasarım metodu denenmiştir (Bezerra et al, 2008).

3.2.1 Kullanılan bazı terimler

Etkenler veya bağımsız değişkenler: Deneylere etki eden ve birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlere denir. Bunlara örnek olarak; akış hızı, derişim ve yatak yüksekliği verilebilir.

Değişken seviyeleri: Değişkenlerin incelendiği belli aralıklardaki değerlere denir. Örneğin akış hızı 3 seviyede incelenecekse bunlar 0.5, 5 ve 9.5 mL/dk olarak belirlenebilir.

Cevaplar veya bağımlı değişkenler: Deneylerin sonunda ölçülen değerlerden elde edilen sonuçlara denir. Tipik cevaplar olarak, adsorpsiyon verimi, derişim ya da spektrofotometrik intensite verilebilir.

Artık değerler: belirli koşullarda deneylerden elde edilen sonuçlarla hesaplanarak bulunan sonuçlar arasındaki farklılıklara denir.

3.2.2 Temel prensipler

İstatistiksel deney tasarımı denildiğinde; deneylerden elde edilen sonuçların geçerli ve objektif olabilmesi için, istatistiksel metodlar kullanılarak bilgilerin uygun olarak işlenebildiği bir deney planlanması anlaşılır. Deneysel tasarımın başlıca üç prensibi vardır: tekrarlama (replication), rastgeleleştirme (randomization) ve bloklama (blocking).

Tekrarlamanın anlamı basit olarak aynı deneyin yinelenmesidir. Tekrarlamanın önemi deneysel hatanın elde edilmesidir. Bununla ölçümler arasındaki farkın istatistiki olarak anlamlı olup olmadığı belirlenebilir. Rastgeleleştirme ile, deneysel materyal ve düzenlenen her bir deneyin rastgele dağılım yapılarak belirlenmesi kastedilir. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerin ya da hataların bağımsız rastgele değişkenler olarak var olmasını gerektirir. Bloklama ilgilenilen etkenler arasında karşılaştırma yaparak hassasiyeti arttıran bir tasarım tekniğidir. İlgilenilmeyen (Nuisance factor) etkenlerden gelen değişkenliği azaltır ya da yok eder.

3.2.3 Deneysel tasarım basamakları

Deneysel tasarım yöntemini kullanırken öncelikle deneylere dahil olan herkesin çalışmanın esasının ne olduğu hakkında bilgiye sahip olması, bilgilerin nasıl toplanacağını bilmesi, en azından kalitatif olarak bu bilgilerin nasıl analiz edileceği konusunda fikir sahibi olması bir gerekliliktir.

1. Problemin tanımlanması

Problemlerin ya da soruların bir liste haline getirilmesi ve hangi deneylerin çözüme yardımcı olabileceğinin belirlenmesi yararlı olabilecek bir uygulamadır.

2. Etkenlerin, seviyelerin ve sınırlarının belirlenmesi

Etken denildiğinde prosesin ya da sistemin performansına etki eden değişkenler anlaşılır. Bu değişkenler çok sayıda olabilir, bunlardan bazıları deneylerin konusu dışında kaldığı için dikkate alınmaz. Bazıları deneye etkide bulunduğu halde inceleme dışında tutuldukları için sabit tutulur. Ayrıca kontrol edilemez etkenler de mevcuttur.

Deneyi planlayan kişi etkenleri seçtikten sonra bu etkenlerin hangi aralıkta değişeceğini ve hangi seviyelerde olacağını belirlemek zorundadır. Bunun yapılabilmesi için proses hakkında teorik ve pratik bilgiye sahip olunması gerekir.

3. Cevap değişkeninin belirlenmesi

Tasarımcı bu değişkeni belirlerken sistem yada proses hakkında aydınlatıcı bilgiye ulaşabileceğinden emin olmalıdır. Cevap değişkeninin yinelenebilir ve tam ölçülebilir olması önemlidir.

4. Deneysel tasarımın seçilmesi

Tasarım seçilirken kaç tane etken olduğu, bunların seviye ve sınırları önemli rol oynar. Tekrarlanma sayısı, uygun deneme sayısı ve rastgeleleştirme ile bloklama sınırlamalarının olup olmadığı tasarımın seçimini belirler.

5. Deneylerin gerçekleştirilmesi

Denemelerin hazırlanan plana uygun yapılması hayati bir önem taşır. Deney aşamasında yapılacak hatalar sonuçların geçerliliğini bozar. Planın açıkça ortaya konması başarı için gereklidir.

6. Bilgilerin istatistiksel değerlendirilmesi

İstatistiksel metodlar elde edilen bilgilerin analizinin yapılarak, sonuçların tarafsız olarak değerlendirilmesini sağlar. Deneyi yapan kişinin merak ettiği soruların cevaplarını bulmasında —hipotez testi ve —güven aralığı değerlendirmesi ile sonuçların analiz edilmesi büyük bir yardımda bulunur. Empirik model olarak verilerden elde edilen eşitlik, cevap değişkeni ve etkenler arasındaki ilişkiyi değerlendirmekte kullanılır. Artık analizi ve modelin uygunluk testi de önemli analiz tekniklerindedir.

7. Sonuçlar ve tartışma

Deneyi yapan kişi elde ettiği verilerden mutlaka sonuçlar elde etmeli ve bunları yorumlayabilmelidir. Bunları yapılırken genellikle çizilen grafiklerden faydalanılır. Sonuçların geçerliliği için gerekiyorsa bazı denemeler tekrarlanabilir (Bezerra et al., 2008).

3.2.4 Box-Behnken tasarımı

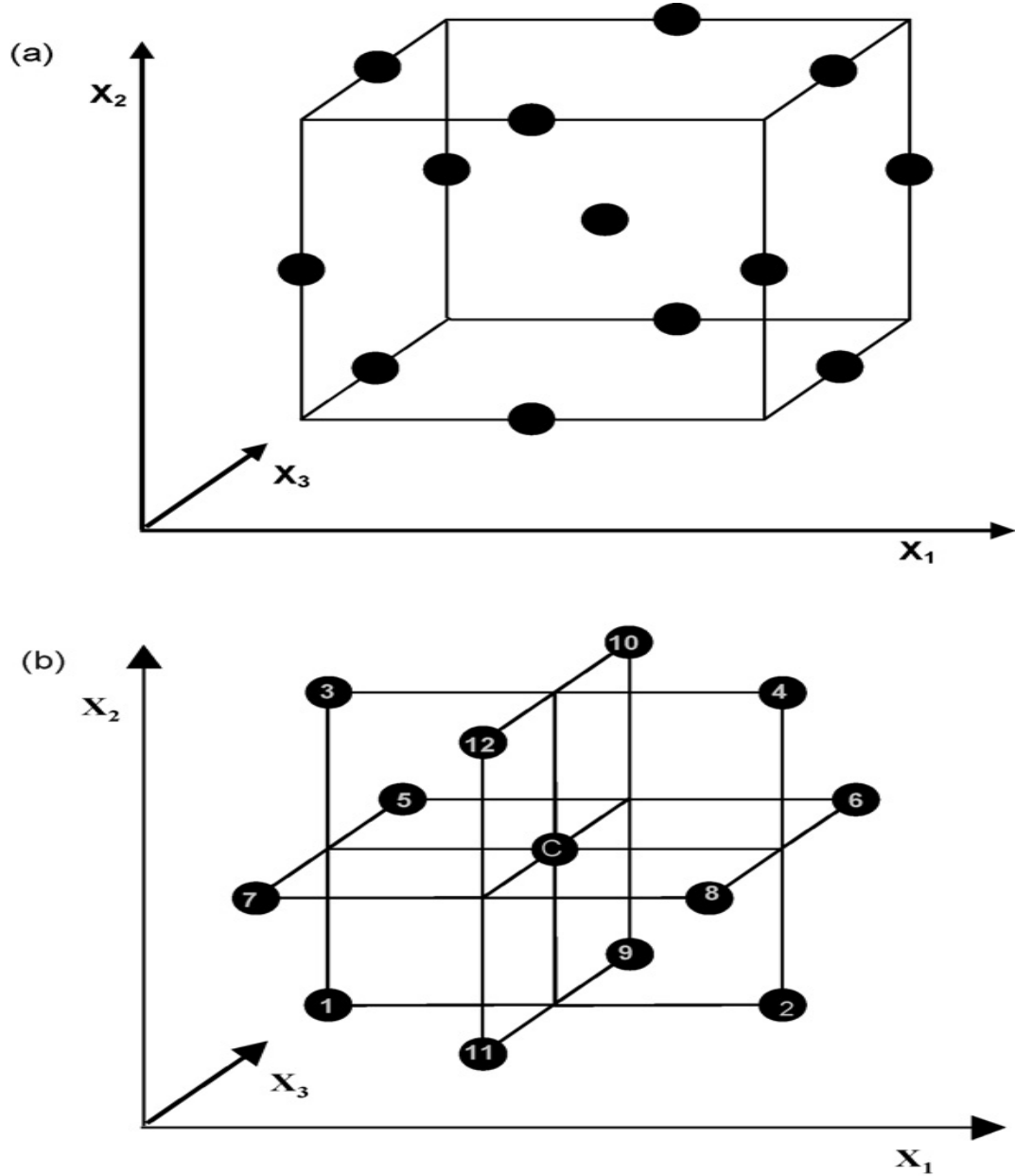
Box-Behnken, tamamlanmamış faktöriyel dizaynı temel alan döndürülebilir ikinci dereceden tasarımıdır. BBD metodu C_0 merkez noktalar, k faktör sayısı olmak üzere $N= 2k(k-1)+C_0$ kadar deney içerir. Merkezi kompozit tasarımıyla karşılaştırmak istenirse, merkezi kompozit dizayndaki deney sayısı $N= 2^k+2k+C_0$ kadardır. BBD ve Doehlert metodu merkezi kompozit tasarıma göre biraz daha verimli olmasına rağmen tam faktöriyel dizayna göre oldukça verimlidir.

BBD 'nin bir diğer avantajı da, bütün faktörlerin en yüksek ve en düşük seviyelerinin aynı anda kombinasyonlarını içermez. Bu dizayn uç koşullar altında yapılmaktan kaçınılan deneyler için uygundur, sonuç olarak küpün köşeleri oluşturulur.

Bu modelde bağımsız değişkenler (X_1), (X_2), (X_3) olarak seçilir, her bir faktör içinse yüksek(+), düşük(-) ve merkez(0) olmak üzere 3 seviyede çalışılır. 3'ü tekrar olmak üzere 15 deney yapılır ve aşağıdaki ikinci dereeden polinomal denkleme yerleştirilir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Bu denklemden Y bağımlı değişken, X_1 , X_2 , X_3 bağımsız değişkenler, b_0 merkez noktadaki regresyon katsayısı, b_1 , b_2 , b_3 lineer katsayılar, b_{12} , b_{13} , b_{23} ikinci dereeden etkileşim katsayıları, b_{11} , b_{22} , b_{33} kuadratik katsayılarıdır (Ferreira et al., 2007).



Şekil 3.1 (a) BBD kübü, (b) 2^2 faktöriyel dizayn için 3'lü kesişim

3.2.5 Elde edilen modelin değerlendirilmesi

Deneysel verilerle fonksiyonun uygunlaştırılmasından sonra elde edilen matematiksel modelin değerlendirilmesi için ANOVA (Analysis of Variance) uygulamasından faydalanılır. Bu uygulamanın ana düşüncesi; değişken seviyelerinin kombinasyonlarından dolayı oluşan değişimler ile cevap ölçümlerinin doğasından kaynaklanan gelişigüzel hataların değişimini karşılaştırmaktır.

ANOVA'da veri gurupları değişimlerinin değerlendirilmesi, onların dağılımları üzerinde çalışılması ile olur. Her bir ölçümün (y_i) ya da tekrarın (y_{ij}) sapması (d_i) ortalama (\bar{y}) ile olan ilgisi ile sunulur. Veya daha hassas olarak sapmanın karesi olarak ifade edilir.

$$d_i^2 = (y_{ij} - \bar{y})$$

Tüm gözlemlerin ortalamadan sapmalarının kareleri toplamı toplam karelerin toplamı (SS_{tot}) olarak adlandırılır. SS_{tot} regresyondan (SS_{reg}) ve artıklardan (SS_{res}) gelenler olmak üzere ikiye ayrılır.

$$SS_{tot} = SS_{reg} + SS_{res}$$

Merkez noktalarda yapılan tekrarlar, saf hata (pure error) değerinin elde edilmesini sağlar. Artıkların karelerinin toplamı (SS_{res}) saf hata kareleri toplamı (SS_{pe}) ve uygunluk eksikliği (lack of fit) (SS_{lof}) olarak ikiye ayrılır.

$$SS_{res} = SS_{pe} + SS_{lof}$$

Her bir kaynağa ait kareler toplamını ilgili serbestlik derecelerine (degree of freedom, d.f) böldüğümüzde karelerin ortalaması (Media of square, MS) elde edilir (Montgomery et al., 1996).

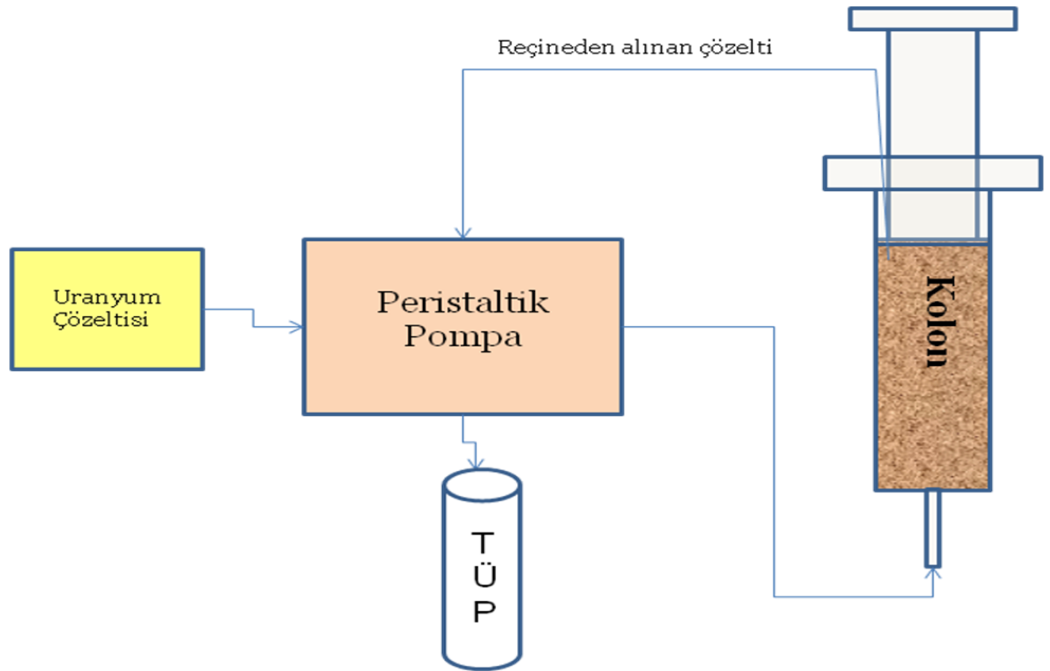
3.3 Deneysel Yöntemler

3.3.1 Kolon seçimi ve hazırlanması

Hazırlanan çözeltilerle yapılan denemelerde 1x 5.5 cm (iç çap ve yükseklik) boyutlarında kolon kullanılmıştır. Kolon kullanılmadan önce saf su ile iyice yıkanmıştır.

Kolon altına, kolon çapına göre kesilmiş filtre kağıdı saf su yardımıyla yerleştirilmiştir. Daha sonra deney şartlarına göre tartılmış ve 24 saat boyunca yaşlandırılmış reçine kolona aktarılmıştır. Reçine yüksekliğini biraz geçecek kadar suyla dolu olan kolonun, su seviyesinin üzerine yine aynı çapta bir filtre kağıdı daha konmuş ve üzerine 0.5 mm çapında delikler açılmış piston ile sıkıştırılmıştır. Böylece reçine yatağının sabit kalması sağlanmıştır.

Yükleme ve elüsyon çözeltileri, peristaltik pompa yardımı ile kolona alttan verilmiş ve çıkan çözeltiler aynı peristaltik pompa ile üstten toplanmıştır. Deney şartlarında istenen akış hızı peristaltik pompanın kalibrasyonu ile ayarlanmış, kolona gelen ve çıkan hortumlar aynı çapta seçilerek ve ters yönlü olarak aynı peristaltik pompaya bağlanarak düzenli akış hızı sağlanmış ve kolonun taşması engellenmiştir. Hesaplamalarda hortumlarda kalan çözeltiler göz önünde bulundurulmuştur. Deney düzeneği Şekil 3.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.2 Deney düzeneği

3.3.2 Dowex 1x8 reçine

Çizelge 3.2 Dowex 1x8 Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici Reçinenin Özellikleri (www.sigmaaldrich.com)

Reçinenin Adı	Dowex 1x8 Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici
Aktif Grup	Trimetil Benzil
Matriks	Polistiren
Efektif Ph	0-14
Seçicilik	Cl ⁻ /H
Seçicilik sırası	NO ³⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , Asetat, OH ⁻ , F
Değişirme Kapasitesi	1.33 meq/mL
Maksimum Sıcaklık	OH ⁻ 50 °C, Cl ⁻ 150 °C
Fiziksel Formu	Küre
Fiziksel Görünümü	Donuk Bej
Partikül Boyut Çapı	100-200 mesh

3.3.3 Standart ve örnek çözeltilerin hazırlanması

%45'lik uranyum içeren AUC tozundan 13.7 gram tartılarak bir behere alınmış, üzerini örtecek kadar su koyulmuş ve az bir miktar HNO₃ ilavesi ile yaklaşık 100°C'de bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra soğutulan karışıma 50 g/L'lik (NH₄)₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek pH'sı 8.6' ya getirilmiş ve uranyum formu UO₂(CO₃)₃⁴⁻ olan 6200 mg/L'lik stok uranyum çözeltisi hazırlanmıştır. AUC'deki ve hazırlanan stok çözeltideki uranyum miktarları titrimetrik olarak ve ICP-OES ile saptanmış ve tutarlı değerler elde edilmiştir.

Stok çözeltinin seyreltilmesiyle, deneysel tasarım metoduna göre yapılacak deneylerde kullanılmak üzere, uranyum derişimi 2000, 4000 ve 6000 mg/L olan 3 ayrı fraksiyon hazırlanmıştır. Deneysel tasarım yöntemine göre yapılan tüm deneylerde çözeltilerdeki uranyum tayıneri ICP-OES cihazında yapılmış ve cihazın çalışma koşulları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

ICP-OES cihazının kalibrasyonu için ICP standart uranyum çözeltilerinden 10, 25, 50 ve 100 mg/L 'lik çözeltiler hazırlanmış ve standart kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur.

3.4 Uranyum Alım Denemeleri

Uranyum alım denemeleri, AUC prosesi sonunda atıkta kalan $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonlarının Dowex 1x8 kuvvetli bazik anyon değiştirici tarafından tutulması amacına dayanarak yapılmış ve reçinenin uranyum alım koşulları incelenmiştir.

Deneyler için, 2000, 4000 ve 6000 mg/L 'lik uranyum içeren karbonat çözeltilerinden 30'ar mL örnek çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler daha sonra herbiri deneysel tasarım metoduyla belirlenen koşullarda 1.5, 3, 4.5 cm'lik yatak yüksekliklerinde Dowex 1x8 reçine içeren kolonlardan, 0.5, 5, 9.5 mL/dk akış hızlarında geçirilmiştir. İncelenen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Kolon denemelerinde her bir denemede geçirilen çözeltiler fraksiyonlar halinde toplanmış ve kalibrasyon aralığına uygun düşecek şekilde seyreltilerek, uranyum içerikleri ICP-OES cihazında ölçülmüştür. Ölçme işlemi uranyum derişimi 10, 25, 50 ve 100 mg/L arasında çizilen standart kalibrasyon grafiğine göre gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım metoduna göre yapılacak deneylerin matrisi Çizelge 3.4'de ki gibidir. Deneyler sonucu elde edilen verim ve modelin öngördüğü verimin karşılaştırması da yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Parametreler ve incelenen seviyeler

<i>Parametreler</i>	<i>Kod</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>
Akış Hızı (mL/dk)	X ₁	0.5	5	9.5
Başlangıç Uranyum Derişimi (mg/L)	X ₂	2000	4000	6000
Yatak Yüksekliği (cm)	X ₃	1.5	3	4.5

Adsorpsiyon denemelerinde akış hızı, başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliği parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıdaki gibidir:

$$A\%=(L-F)/L \times 100$$

A% = Adsorpsiyon verim yüzdesi

L=Yüklenen her bir fraksiyon için madde miktarı

F= Kolonun çıkışında toplanan fraksiyon için madde miktarı

Çizelge 3.4 Deney matrisi, deneysel ve öngörülen verim

<i>No</i>	<i>Akış Hızı (mL/dk)</i>	<i>Derişim (mg/L)</i>	<i>Yatak Yüksekliği (cm)</i>	<i>Deneysel % Verim</i>	<i>Öngörülen % Verim</i>
1	-1	-1	0	98.88	101.53
2	1	-1	0	96.05	99.81
3	-1	1	0	99.45	95.69
4	1	1	0	59.59	56.93
5	-1	0	-1	89.44	88.90
6	1	0	-1	51.81	50.17
7	-1	0	1	99.57	102.1
8	1	0	1	98.93	99.47
9	0	-1	-1	96.44	94.32
10	0	1	-1	35.31	39.60
11	0	-1	1	99.05	94.76
12	0	1	1	98.64	100.76
13	0	0	0	98.73	98.75
14	0	0	0	98.78	98.75
15	0	0	0	98.75	98.75

3.4.1 Akış hızının etkisi

Akış hızı kolon çalışmalarında reçinenin tutabilme yeteneğini etkileyen önemli bir faktördür. Dolayısıyla bu parametre deneysel tasarım metoduna göre 0.5, 5 ve 9.5 mL/dk değerlerinde incelenmiş diğer değişkenlerin değerleri Çizelge 3.4'deki gösterime göre belirlenmiştir.

3.4.2 Başlangıç uranyum derişiminin etkisi

Bu denemelerde amaç, atık çözeltide bulunabilecek farklı derişimlerde uranyumun reçinede tutulma veriminin incelenmesidir. 30 mL'lik hacimlerde 2000, 4000 ve 6000 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış ve deneysel tasarım metoduna göre Çizelge 3.4'de gösterilen deney koşullarıyla deneyler yapılmıştır.

3.4.3 Yatak yüksekliğinin etkisi

Çalışmalarda kullanılan kolonun çapı sabit tutulmuş, sadece yatak yüksekliği değiştirilmiştir. Deneylerde 1 cm çaplı kolonda reçine yüksekliği 1.5, 3 ve 4.5 cm olacak şekilde hazırlanmış, diğer deney parametreleri Çizelge 3.4'de gösterilen matrise göre ayarlanmıştır.

3.5 Elüsyon Çalışmaları

Bu aşamada, deneysel tasarım metoduyla belirlenen optimum koşullar altında uranyum yüklenen Dowex 1x8 kolonlarından, 1 N NaCl ve 1 N NH₄NO₃ çözeltileri geçirilerek elüsyon koşulları incelenmiştir. Uranyum yükleme işlemi her bir kolonda 4.5 cm yatak yüksekliğine sahip reçineden 6000 mg/L'lik 30 mL uranyum çözeltisinin 0.5 mL/dk hızla geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Reçineden geçtikten sonra toplanan çözeltide kalan uranyum miktarı ICP-OES cihazıyla tayin edilmiştir. Daha sonra uranyum yüklü reçineden ayrı ayrı 1 N NaCl ve 1 N NH₄NO₃ çözeltileri yine 0.5 mL/dk hızla geçirilmiş, geçen çözeltiler 1 mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Toplanan bu fraksiyonlardaki uranyum miktarı yine ICP-OES cihazı ile ölçülmüş, elüsyon verimleri her iki elüent için ayrı ayrı hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Elüsyon veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$E\%=(E/Ad)\times 100$$

$E\%$ = Elüsyon verim yüzdesi

E = Elüsyon çözeltisi içindeki madde miktarı

Ad = Reçinede adsorbe edilmiş madde miktarı

3.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi, (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)

Elektromanyetik radyasyon bölgesi frekans veya dalga boyu ile tanımlanır. Matematiksel eşitliklerin varlığı frekans ve dalga boyunu hesaplamamıza izin vermektedir.

$$c=\lambda \times f$$

Dalga boyu(λ)=metre (m)

Frekans (f) =Hertz (Hz)

$$\text{ışık hızı (c)}= 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

Frekans ve Dalga boyu ile olduğu kadar elektromanyetik radyasyon, terminolojide foton adı verilen enerji paketi olarak da gösterilir. Fotonların enerjisi içinde frekansın da geçtiği bir matematiksel bir eşitlikle gösterilebilir. Bu eşitlikte de Planck sabiti adı verilen bir sabit kullanılır.

$$\text{Planck sabiti (h)}= 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$E= hf$$

Bu eşitlikten

$$E=h \text{ c}/\lambda \text{ 'e geçebiliriz.}$$

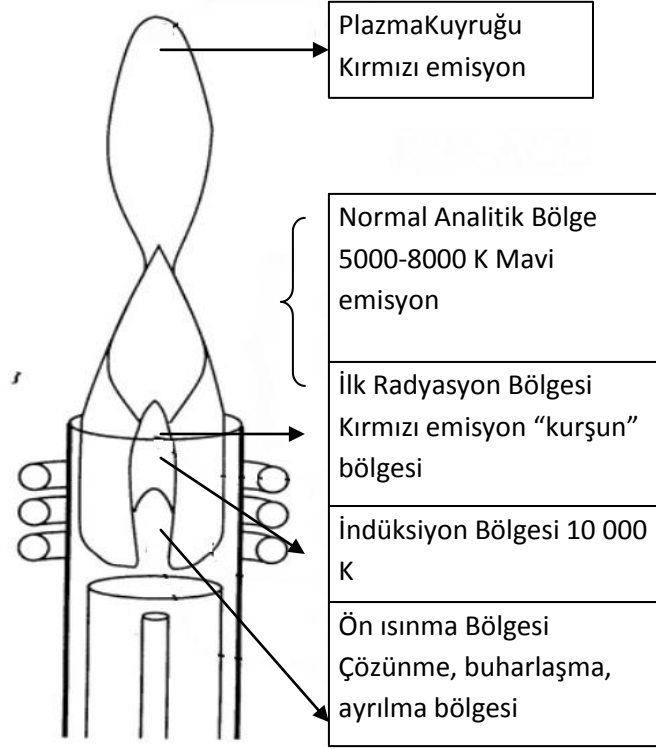
Eğer atom yeterince enerjiyle desteklendiyse (termal ya da elektriksel) elektronları düşük enerji düzeyinden (temel düzey) yüksek enerjili düzeye (uyarılmış düzey) geçer. Bu olay absorpsiyon olarak adlandırılır. Uyarılmış düzeyde kararlı olmayan elektron temel düzeye geçer. Bu olaya da emisyon adı verilir. Her iki durumda belirli dalga boyu, frekans ya da enerjilerde meydana gelir.

Oda sıcaklığında atomların tüm elektronları temel düzeydedir. Plazma ya da alevin yarattığı sıcak çevre koşullarında elektronlar kolayca uyarılıp yüksek enerji düzeylerine kolayca geçebilirler. Bununla beraber uyarılmış atomun yaşama süresi çok kısıtlı olup tipik olarak 10^{-8} sn kadardır. Daha sonra temel düzeye geçer ve buna foton radyasyonunun emisyonu eşlik eder.

Plazma Kaynakları

Plazma bir uzay parçasına hapsedilerek oluşturulmuş, pozitif iyonlar, elektronlar ve inert gazın nötral türleri olarak düşünülebilir. Plazmaların genel olarak sınıflandırılması gaza uygulanan güç metoduna göre yapılmaktadır. Örnek olarak ICP kimi zaman radyo frekans ICP olarak da tanınır, diğer tiplerde DCP (Direk akım plazması) ve MIP (Mikrodalga Plazması) olarak tanımlanabilir.

Plazmada dört sıcaklık bölgesi bulunur; uyarılma, iyonizasyon, elektron ve gaz sıcaklıkları. Her durumda tipik olarak Plazma sıcaklık aralığı 7000-10000 K arasında değişir.



Şekil 3.3 Plazma (<http://icp-oes.com>).

İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi ICP plazma torç'unun iç içe geçmiş üç konsentrik cam tüpüyle oluşturulur. Her bir tüp bir giriş noktası içerir. Ortadaki (plazma) ve en dıştaki (soğutucu) tüpler eş merkezli olarak en içteki tüp çevresinde olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Bu en içteki tüpe daha sonra örnek uygulama kısmında (sis odası) aerosol haline getirilmiş örnek uygulanacaktır. En dıştaki cam çevreleyici tüpün çevresine içinden su geçen bakır bobin şeklindeki tüpler yerleştirilmiştir. ICP için güç sağlanması bu yükleme ya da indüksiyon bobinleri ile başarılır ve bu tipik olarak 0,5-1,5 kW'da 27 ya da 40 MHz aralığında gerçekleşir.

Yüklenen bu güç, Torç'un içindeki salınım yapan manyetik alanı yükseltir. Plazma yakma komutuyla Tesla bobininden anlık olarak kıvılcıklar oluşturulmaya çalışılır. Kıvılcım elektron besleme kaynağı olan Argon taşıyıcı gazını iyonizasyonuna sebep olur. Argon, argon iyonları ve elektronlar hep beraber plazma Torç'unu oluşturacak ve beyaz parlak bir kurşun şeklinin oluşumunu sağlayacaklardır. Geleneksel ICP sistemlerinde yayılan radyasyon

yandan ya da üstten gözlemlenir. Bu yolla ilgilenilen elementin radyasyonu parlak plazmanın içinde gözlemlenir.

Örnek Uygulama Sistemleri

Bu kısmı atomik Spektroskopinin en zayıf kısmıdır. Başlıca ikiye ayrılabilir. Sıvı örnek uygulama sistemleri ve katı örnek uygulama sistemleri.

Nebulizörler

OES içindeki sıvı örnek uygulama metotlarının hemen hemen hepsinde nebulizör bulunur. Nebulizörlerin temel fonksiyonu sulu örneği taşıyıcı gaz yardımıyla aerosol örneğe dönüştürmektir. Yeterli büyüklükteki (<10 mikrometre) aerosol üretimiyle önemli soğutma ve Plazma torç'unun sönme gibi problemlerinden kaçınılır, genelde kullanılanlar şunlardır.

- Pnömatik konsentirik nebulizör
- Cross-flow nebulizör.
- High-solid nebulizör
- Ultrasonic nebulizör.

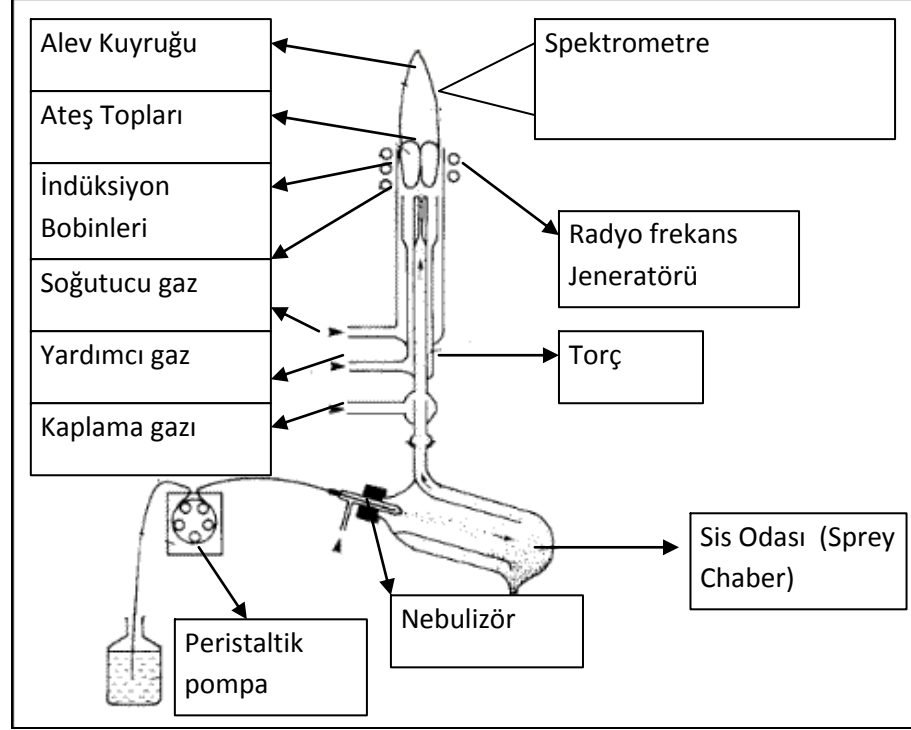
Pnömatik Konsentirik Nebulizör:

Bugün kullanılan en yaygın nebulizör çeşididir. İçine kapiler tüp yerleştirilmiş konsentirik bir cam tüpü içerir. Örnek kapiler tüp içinden taşıyıcı gaz kullanılarak çektilir (Ar 70-350 kPa).Gaz kapiler tüp dışından ve cam konsentirik tüp içinden geçerek çıkış deliğinden kaçış yapar ve örneği sürükler. Argon gazı ve sıvı örneğin kaçış hareketi kabaca bir aerosol oluşumuna yeterli olmaktadır (Venturi etkisi).

Sis Odaları ve Desolvasyon Sistemleri:

Direkt olarak Plazma kaynağına sunulan kabaca aerosol haline gelmiş karışım bazı soğuma ve sönme sorunları yaratabilir. Sis Odası olmaksızın şiddetli matriks interferanslar olabilir. Genel amaçlı pek çok çeşitte Sis Odası bulunmakta

olup aerosolu olabildiğince ideal boyuta indirmek için kullanılmaktadırlar. Plazma içinde çözünme, iyonize ve uyarılma olabilmesi için belirlenen ideal boyut 10 mikrometredir. Bunların en çok bilineni Scott Double pass Sis Odası'dır.



Şekil 3.4 ICP-OES Sistemi (<http://icp-oes.com>).

Spektrometre

Spektrometrenin fonksiyonu emite edilen ışığı dalga boyu bileşenlerine göre ayırmaktır. Spektrometrelerde iki opsiyon bulunur. Birincisi aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir elementi ölçebilir. Diğeri çoklu dalga boyunda çoklu elementi dedekte etme özelliğine sahiptir.

Atomik emisyon spektrometresinde tipik dalga boyu aralığı 167 nm (Alüminyum) ile 852 nm (Sezyum) arasında değişir. Tüm bölgeleri içeren ICP-OES sistemi Şekil 3.4'te verilmiştir. (Dean, 1992, Perkin Elmer 2000 DV).

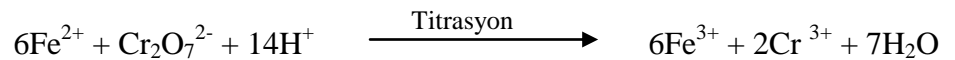
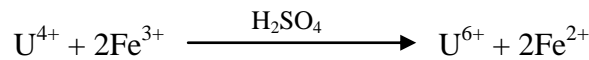
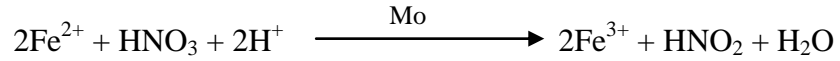
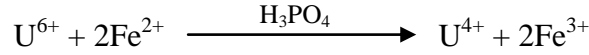
3.6.1 ICP-OES cihazında yapılan ölçümlerde kullanılan parametreler

Çizelge 3.5 ICP-OES Ölçüm Cihazında Kullanılan Parametrelerin Değerleri

Dalga Boyu	385.958 nm
Pompa Akış Hızı	1 mL/ dk
RF Gücü	1300 Watt
Plazma Akış Hızı	15 L/ dk
Yardımcı Gaz Akış Hızı	0.2 L/dk
Nebulizör Gaz Akış Hızı	0.8 L/dk
Ölçüm Tipi	Aksial ölçüm
Okuma Tekrarı	3
Okuma Gecikme Süresi	10 s

3.7 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi

Uranyumun konsantrelerde saptanması için potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, U^{6+} derişik fosforik asitli ortamda, Fe^{2+} sülfat fazlası ile U^{4+} 'ya indirgenir. Artan Fe^{2+} selektif olarak nitrik asit ile molibden katalizörlüğünde Fe^{3+} 'ya yükseltgenir. Ortamdaki azot oksit gazlarını uzaklaştırdıktan sonra pH'yı ayarlamak için sülfürik asit ile seyreltilir, U^{4+} 'ya eşdeğer miktarda açığa çıkan Fe^{2+} standart potasyum bikromat çözeltisi ile potansiyometrik olarak ve Pt-Ag/AgCl elektrodu kullanılarak titre edilir. Burada meydana gelen reaksiyonları şu şekilde özetlemek mümkündür (Tel, 1992):



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmada AUC çöktürme prosesinde, çökmenin kantitatif olmamasından dolayı çözeltide karbonat kompleksi olarak kalan uranyumun tekrar kullanılmak üzere kazanılması amaçlanmıştır. Denemeler deneysel tasarım metodu ile belirlenen koşullarda yapılmış, Dowex 1x8 reçine ile $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonuna akış hızı, derişim ve yatak yüksekliği parametrelerinin tek ve ikili etkileri incelenmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda bu çalışma için bulunan ikinci dereceden polinomal denklem şu şekildedir:

$$Y = 98.75 - 10.11 \times X_1 - 12.18 \times X_2 + 15.4 \times X_3 - 9.26 \times X_{12} + 9.24 \times X_{13} + 15.18 \times X_{23} - 3.84 \times X_1^2 - 6.42 \times X_2^2 - 9.97 \times X_3^2$$

Box-Behnken tasarımı ile yapılan 15 denemenin sonucunda elde edilen veriler hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Dowex 1x8 reçine üzerine uranyum alım denemeleri sonucundaki adsorpsiyon verimi için ANOVA analizi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. F değeri ($F < 0.05$) ve yüksek R^2 değeri ($R^2 \geq 0.95$) her bir örnek için deneysel verilerin modele uyduğunu göstermektedir (Garg et al, 2008).

Çizelge 4.1 ANOVA Tablosu

<i>ANOVA</i> *	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F Değeri</i>	<i>Önemlilik F Değeri</i>
Regression	9	6022.77	669.20	35.54	5.3×10^{-4}
Residual	5	94.15	18.83		
Total	14	6116.91			

*Çoklu $R=0.99$; $R^2=0.98$; Ayarlı $R^2=0.96$

Regresyon analizi sonucunda bulunan katsayılar "student t-test" ile istatistiksel önem açısından değerlendirilmiştir. P değerinin 0.05'ten küçük olması ilgili parametrenin deney sistemi üzerine etkisinin anlamlı olduğunu gösterir. (Can vd., 2006).

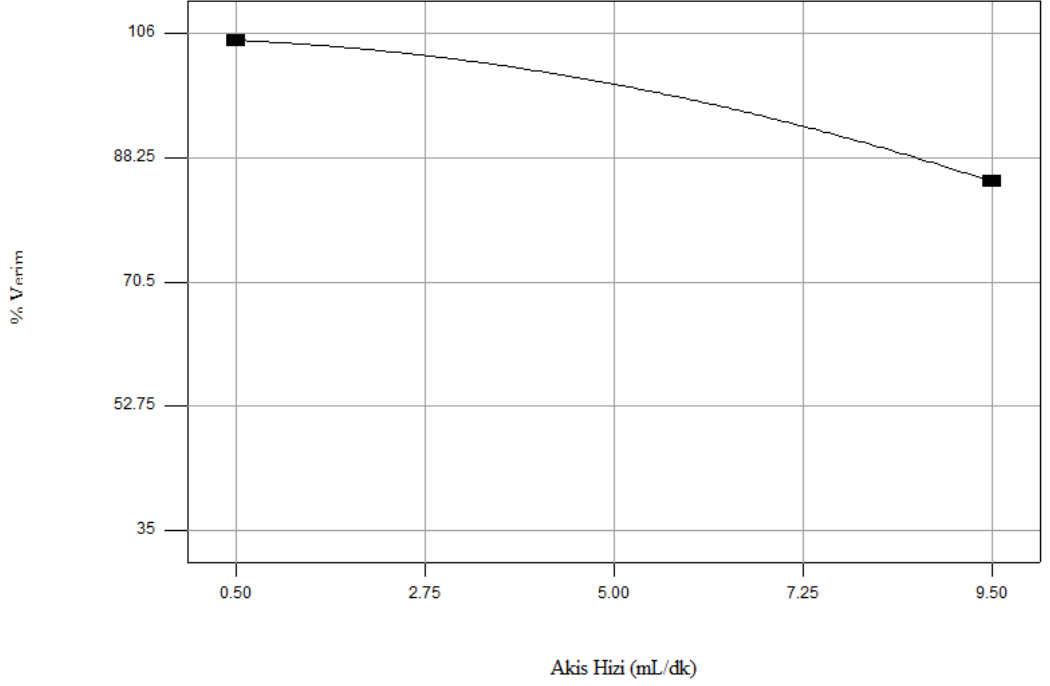
Çizelge 4.2 İyon Değişimini Etkileyen parametrelere ait katsayılar, t değerleri ve P-değerleri

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>t değeri</i>	<i>P-değeri</i>
<i>Kesişme</i>	98.75	2.51	39.42	1.98×10^{-7}
X ₁	-10.12	1.53	-6.60	1.20×10^{-3}
X ₂	-12.18	1.53	-7.94	5.11×10^{-4}
X ₃	15.40	1.53	10.04	1.68×10^{-4}
X ₁₁	-3.84	2.26	-1.70	1.50×10^{-1}
X ₂₂	-6.42	2.26	-2.84	3.61×10^{-2}
X ₃₃	-9.97	2.26	-4.42	6.91×10^{-3}
X ₁₂	-9.26	2.17	-4.27	7.95×10^{-3}
X ₁₃	9.25	2.17	4.26	8.00×10^{-3}
X ₂₃	15.18	2.17	7.00	9.19×10^{-4}

Çizelge 4.2'de verilen sonuçlara göre akış hızı, derişim ve yatak yüksekliği parametrelerinin üçü de istatistiksel açıdan önemlilik göstermektedir. Parametrelere ait katsayıların işaretlerinden akış hızı ve derişimin Dowex 1x8 üzerine uranyum adsorpsiyonunu azaltıcı yönde, yatak yüksekliğinin ise adsorpsiyonu arttırıcı yönde etki ettiği görülmektedir.

4.1 Akış Hızının Etkisi

Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda akış hızına ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=1.20 \times 10^{-3}$) akış hızının adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan küçük katsayı değeri ise ($X_1=-10.12$) akış hızının uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1'de akış hızı ile uranyum adsorpsiyon veriminin azalışı gösterilmiştir. Grafikte akış hızı arttırılırken diğer parametreler merkez noktalarda (Başlangıç uranyum derişimi: 4000 mg/L; yatak yüksekliği: 3cm) sabit tutulmuştur. Akış hızı arttıkça reçine ve uranyum çözeltisi arasındaki temas süresinin kısalması ve bunun sonucu olarak da adsorplanan uranyum miktarının düştüğü söylenebilir.

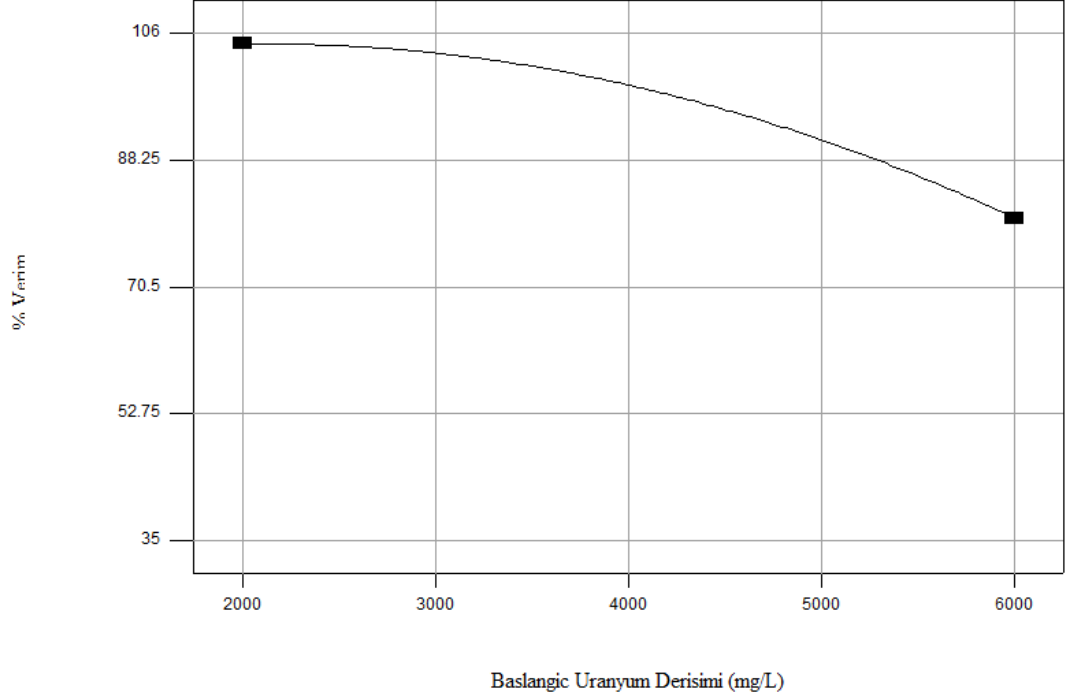


Şekil 4.1 Akış hızının iyon değişimi verimine etkisi¹

4.2 Başlangıç Uranyum Derişiminin Etkisi

Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda başlangıç uranyum derişimine ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=5.11 \times 10^{-4}$) derişimin adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan küçük katsayı değeri ise ($X_2=-12.18$) başlangıç derişiminin uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2'de başlangıç derişimi ile uranyum adsorpsiyon veriminin azalışı gösterilmiştir. Grafikte başlangıç derişimi arttırılırken diğer parametreler merkez noktalarda (akış hızı: 5mL/dk; yatak yüksekliği: 3cm) sabit tutulmuştur. En yüksek verim 2000 mg/L'de yakalanmış daha sonra ise derişim artışıyla verim düşmüştür. Bu durumda artan derişimle beraber ortamda bulunan $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyon sayısının arttığı, buna bağlı olarak da reçinenin aktif gruplarının hızlı bir şekilde dolduğu ve uranyum tri karbonat iyonlarını tutamadığı söylenebilir.

¹ Grafikler Design Expert 7.0.0 programında çizilmiştir. Veriler grafik üzerinde görünmemektedir.

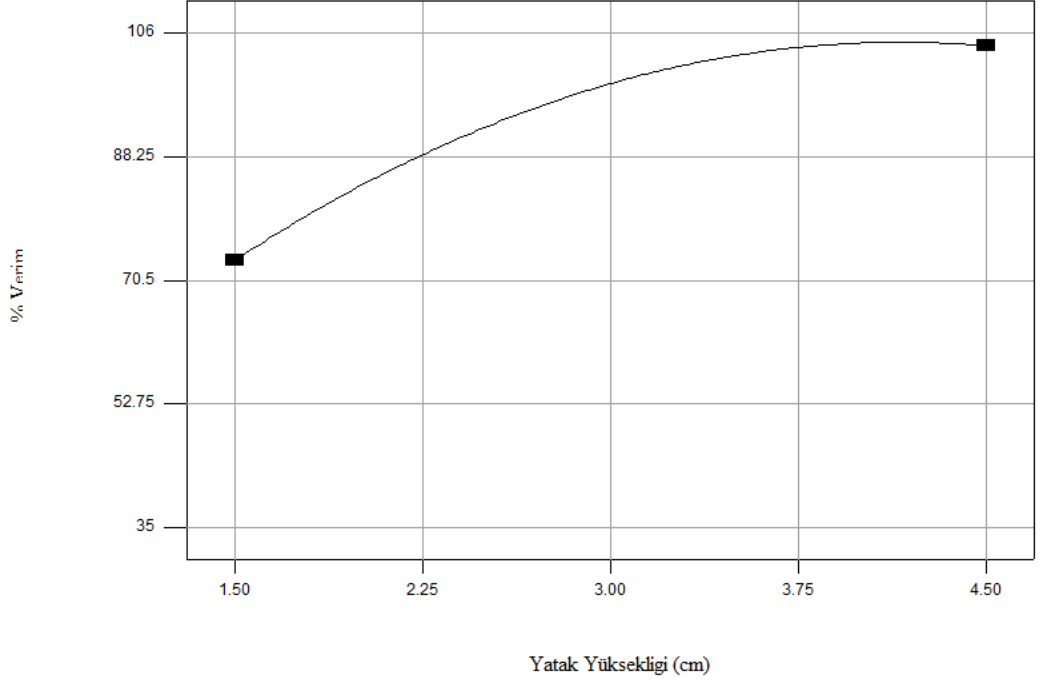


Şekil 4.2 Başlangıç uranyum derişiminin iyon değişimi verimine etkisi¹

4.3 Yatak Yükleğinin Etkisi

Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda yatak yükleğine ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=1.68 \times 10^{-4}$) yatak yükleğinin adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan büyük katsayı değeri ise ($X_3=15.4$) yatak yükleğinin uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3'de yatak yükleği ile uranyum adsorpsiyon veriminin artışı gösterilmiştir. Grafikte yatak yükleği arttırılırken diğer parametreler merkez noktalarda (akış hızı: 5mL/dk; başlangıç uranyum derişimi:4000 mg/L) sabit tutulmuştur. En yüksek verim 4.5 cm'lik yatak yükleğinde elde edilmiştir. Yatak yükleği azaldıkça uranyum adsorpsiyon verimi de düşmektedir. Yatak yükleği artışı ile $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonlarının reçine ile temas süreleri artmakta bu da iyon değişimi yapma şansını arttırmaktadır.

¹ Grafikler Design Expert 7.0.0 programında çizilmiştir. Veriler grafik üzerinde görünmemektedir.



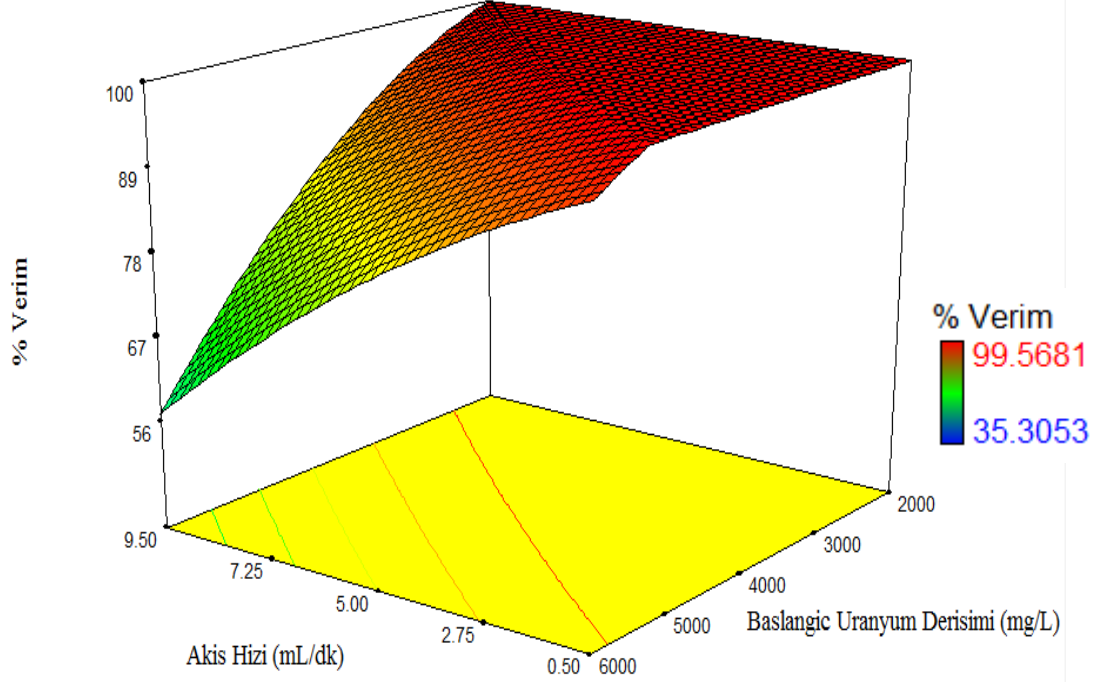
Şekil 4.3 Yatak yüksekliğinin iyon değişimi verimine etkisi¹

4.4 Parametrelerin İkili Etkileri

4.4.1 Akış hızı ve başlangıç uranyum derişiminin etkisi

Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda akış hızı ve başlangıç uranyum derişimi ikili etkileşimine ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=7.95 \times 10^{-3}$) bu iki etkinin adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan küçük katsayı değeri ise ($X_{12}= -9.26$) akış hızı ve başlangıç uranyum derişiminin uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4'de akış hızı ve başlangıç uranyum derişimi ile uranyum adsorpsiyon veriminin değişimi gösterilmiştir. Grafikte akış hızı ve başlangıç uranyum derişimi değiştirilirken yatak yüksekliği merkez noktada (3cm) sabit tutulmuştur. 2000-5500mg/L başlangıç uranyum derişimi ve 0.5-9.5 mL/dk akış hızı aralığında kırmızı ile gösterilen bölgede maksimum uranyum adsorpsiyonu görülmektedir.

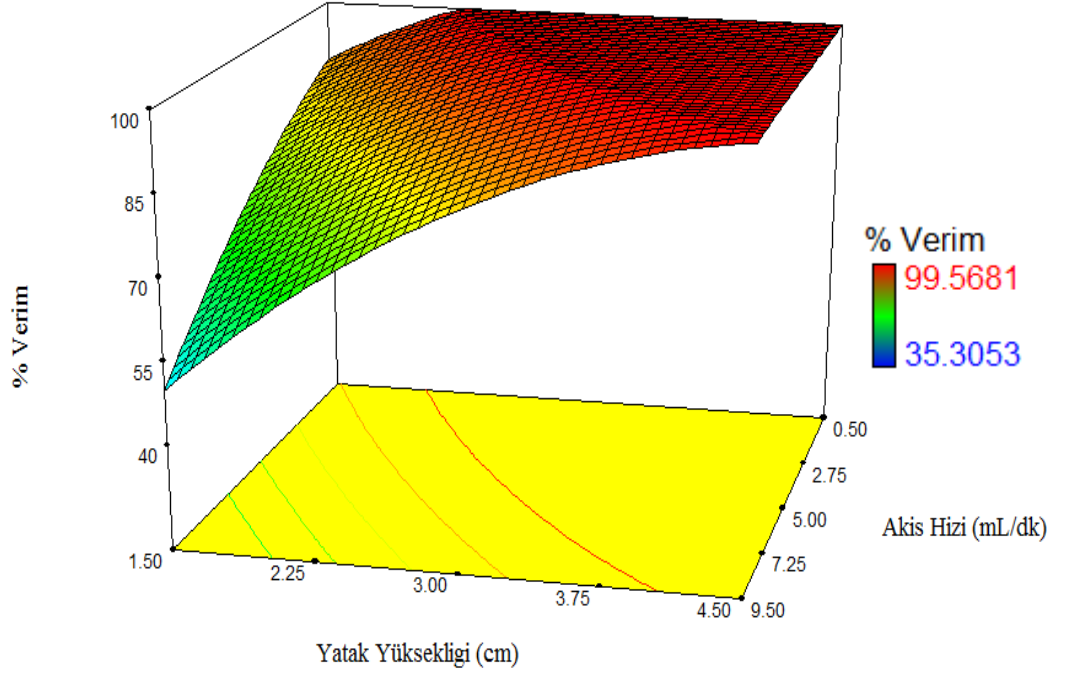
¹ Grafikler Design Expert 7.0.0 programında çizilmiştir. Veriler grafik üzerinde görünmemektedir.



Şekil 4.4 Akış hızının ve başlangıç uranyum derişiminin uranyum adsorpsiyonu verimine etkisi

4.4.2 Akış hızı ve yatak yüksekliğinin etkisi

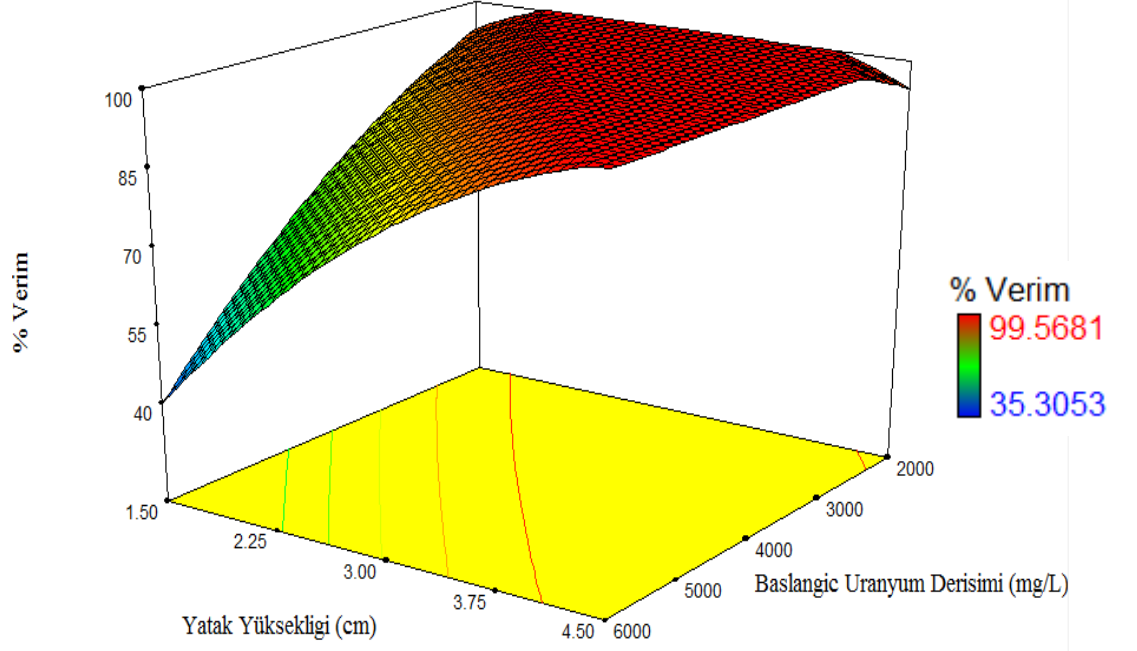
Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda akış hızı ve yatak yüksekliğinin ikili etkileşimine ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=8.00 \times 10^{-3}$) bu iki etkinin adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan büyük katsayı değeri ise ($X_{13}= 9.25$) akış hızı ve yatak yüksekliğinin uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.5'de akış hızı ve yatak yüksekliğinin ile uranyum adsorpsiyon veriminin değişimi gösterilmiştir. Grafikte akış hızı ve yatak yüksekliği değiştirilirken başlangıç uranyum derişimi merkez noktada (4000mg/L) sabit tutulmuştur. 0.5-9.5 mL/dk akış hızı ve 2.25-4.5 cm yatak yüksekliği aralığında kırmızı ile gösterilen bölgede maksimum uranyum adsorpsiyonu görülmektedir.



Şekil 4.5 Akış hızının ve yatak yüksekliğinin iyon değişimi verimine etkisi

4.4.3 Başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin etkisi

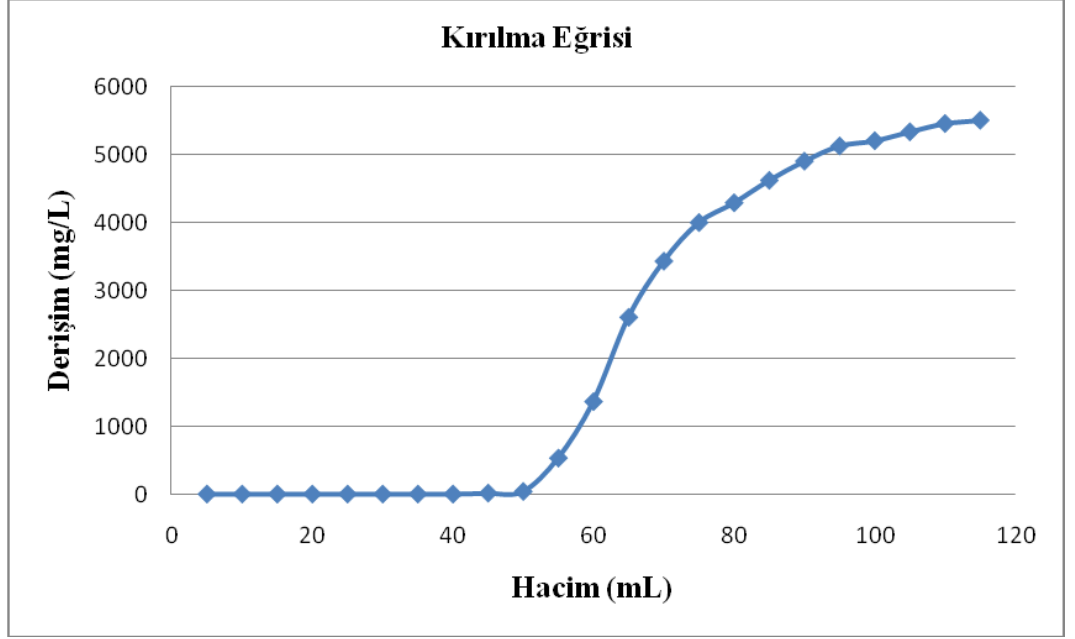
Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonunda başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin ikili etkileşimine ait P değerinin 0.05'ten küçük olması ($P=9.19 \times 10^{-4}$) bu iki etkinin adsorpsiyon üzerine etkisinin anlamlı olduğunu, sıfırdan büyük katsayı değeri ise ($X_{23}= 15.18$) başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin uranyum adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6'da başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliğinin ile uranyum adsorpsiyon veriminin değışimi gösterilmiştir. Grafikte başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliği değıştirilirken akış hızı merkez noktada (5mL/dk) sabit tutulmuştur. 2000-6000mg/L başlangıç uranyum derişimi ve 2.25-4.5 cm yatak yüksekliği aralığında kırmızı ile gösterilen bölgede maksimum uranyum adsorpsiyonu görülmektedir.



Şekil 4.6 Başlangıç uranyum derişiminin ve yatak yüksekliğinin iyon değişimi verimine etkisi

4.5 Kırılma Eğrisi

Dowex 1x8 reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ adsorpsiyonu deneyleri deneysel tasarım metoduyla yapılmış optimum sonuçlar bulunmuştur. Bulunan optimum koşullarda (0.5 mL/dk akış hızı, 6000 mg/L başlangıç uranyum derişimi ve 4.5 cm yatak yüksekliği) reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ yklemesi yapılmıştır. Kolonun çıkış çözeltileri 5'er mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Toplanan çıkış çözeltilerinin derişimleri ICP-OES cihazında ölçülerek Şekil 4.7'de görüldüğü gibi toplanan çözeltili hacmine karşılık çözeltili derişimi ile kırılma eğrisi çizilmiştir.



Şekil 4.7 Dowex 1x8 Reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ yüklenmesi çalışmasının kırılma eğrisi.

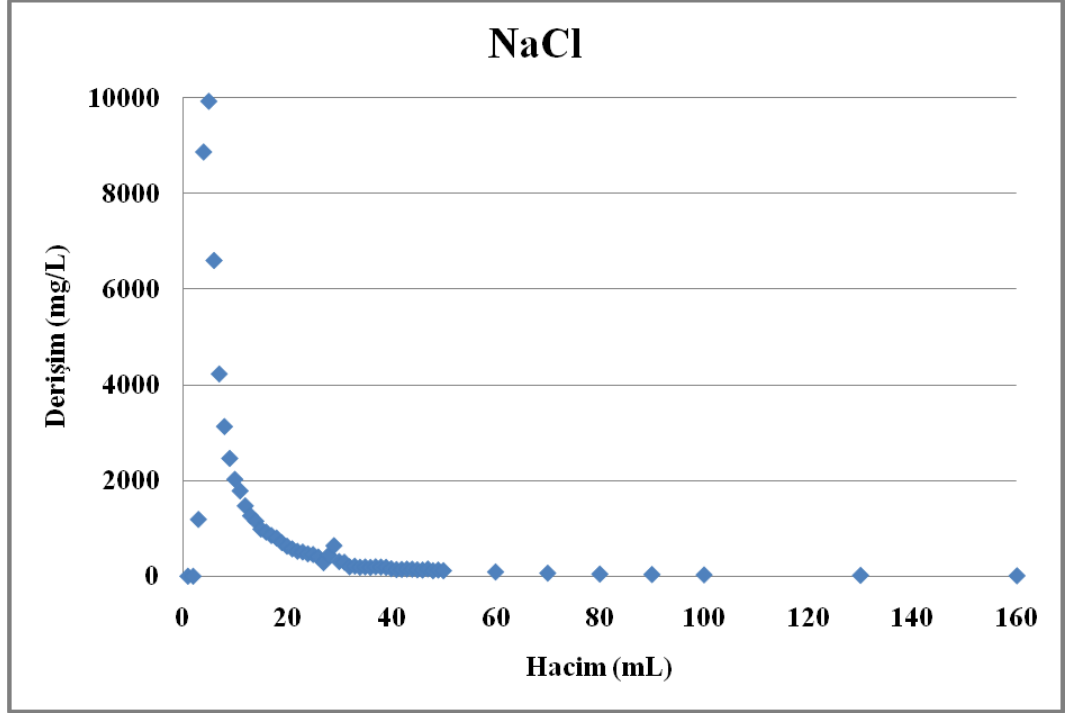
4.6 Geri Alım Denemeleri

Deneysel tasarım metoduyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre belirlenen optimum koşullar altında, Dowex 1x8 reçine üzerine 6000 mg/L'lik uranyum çözeltisi yüklenmiş ve %100 verim elde edilmiştir. Deneysel tasarım metoduna göre belirlenen optimum koşullar, akış hızının 0.5 mL.dk^{-1} , başlangıç uranyum derişiminin 6000 mg/L ve yatak yüksekliğinin 4.5 cm olduğu koşullardadır. Bu şartlar altında 30 mL uranyum çözeltisi reçineden geçirilmiş ve reçine üzerine $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonları yüklenmiştir. Adsorpsiyon aşamasından sonra elde edilen çözeltideki uranyum miktarı ICP-OES cihazıyla tayin edilmiş ve verimin %100 olduğu doğrulanmıştır. Daha sonra 1 N NaCl ve 1 N NH_4NO_3 çözeltileri elüent olarak denenmiştir.

4.6.1 NaCl 'nin elüent olarak etkisi

Bu aşama, 30mL 6000 mg/L 'lik uranyum çözeltisi 0.5 mL/dk akış hızıyla 4.5 cm yükseliğindeki Dowex 1x8 reçine üzerine yüklenmiştir. Daha sonra ICP-OES cihazıyla çözeltide kalan uranyum miktarı 0.72 mg/L olarak tespit edilmiş ve verimin yaklaşık %100 olduğu doğrulanmıştır. Uranyum yüklü reçineye 1N NaCl çözeltisi 0.5 mL/ dk akış hızıyla verilmiş, geçen çözelti 50mL'ye kadar 1mL'lik fraksiyonlar halinde 100mL'ye kadar 10mL'lik fraksiyonlar halinde ve 160mL'ye kadar 30mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Toplanan bu fraksiyonlar

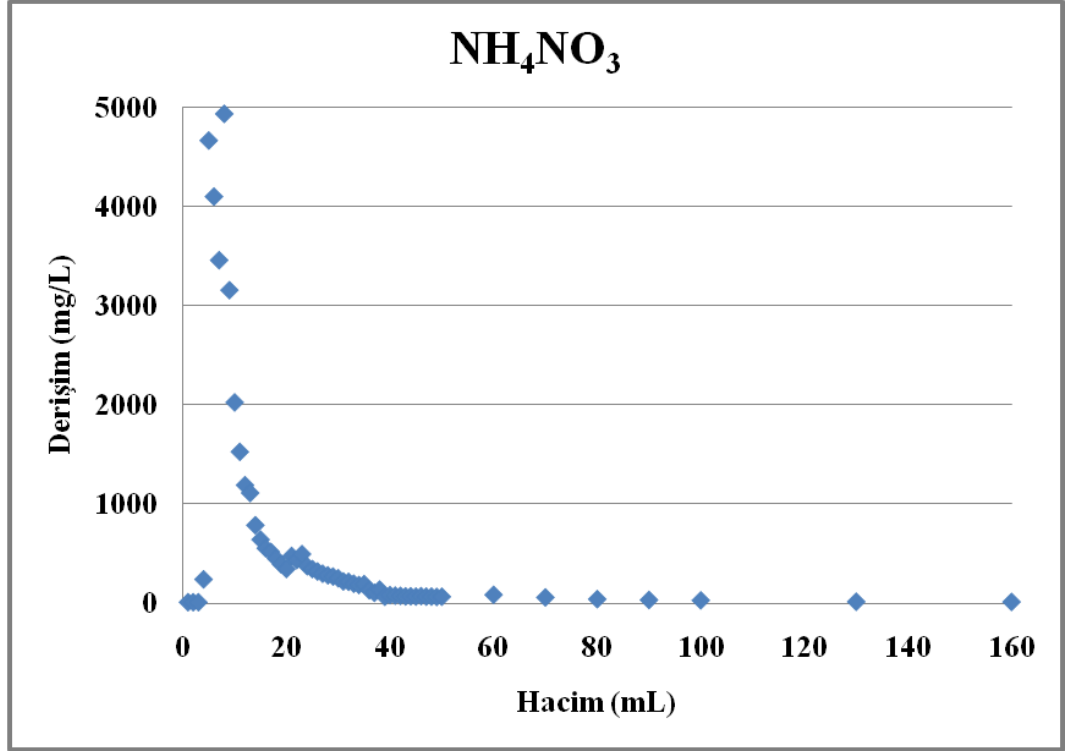
derişimine göre 10 veya 100 kat seyreltilerek uranyum derişimleri ICP-OES cihazında okunmuş ve elüsyon çözeltisi ile tekrar geri alınan uranyum miktarı hesaplanmıştır. Şekil 4.8 reçineden geçen çözelti hacmine karşılık reçineden alınan uranyum derişimini göstermektedir.



Şekil 4.8 NaCl elüent olarak kullanıldığında hacim- derişim değişimi

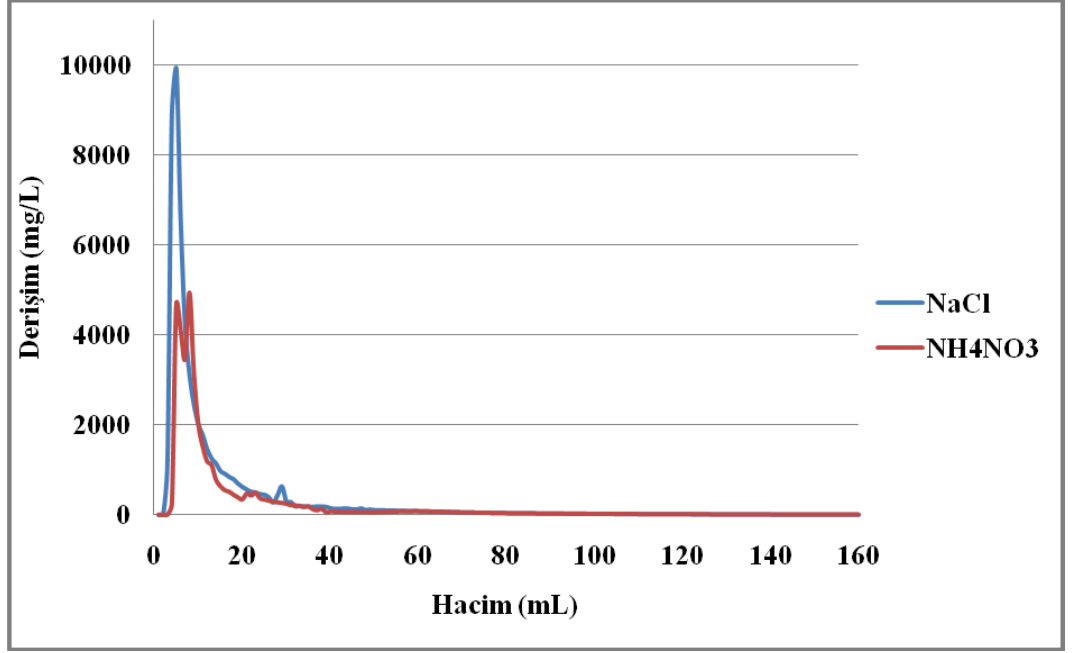
4.6.2 NH_4NO_3 'ün elüent olarak etkisi

Bu aşamada da, 30mL 6000 mg/L 'lik uranyum çözeltisi 0.5 mL/dk akış hızıyla 4.5 cm yüksekliğindeki Dowex 1x8 reçine üzerine yüklenmiştir. Daha sonra ICP-OES cihazıyla çözeltide kalan uranyum miktarı 2 mg/L olarak tespit edilmiş ve verimin yaklaşık %100 olduğu doğrulanmıştır. Uranyum yüklü reçineye 1N NH_4NO_3 çözeltisi 0.5 mL/ dk akış hızıyla verilmiş, geçen çözelti 50mL'ye kadar 1mL'lik fraksiyonlar halinde 100mL'ye kadar 10mL'lik fraksiyonlar halinde ve 160mL'ye kadar 30mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Toplanan bu fraksiyonlar derişimine göre 10 veya 100 kat seyreltilerek uranyum derişimleri ICP-OES cihazında okunmuş ve elüsyon çözeltisi ile tekrar geri alınan uranyum miktarı hesaplanmıştır. Şekil 4.9 reçineden geçen çözelti hacmine karşılık reçineden alınan uranyum derişimini göstermektedir.



Şekil 4.9 NH_4NO_3 elüent olarak kullanıldığında hacim -derişim değişimi

Şekil 4.10, elüsyon çalışmalarında NaCl ve NH_4NO_3 elüentlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi NaCl çözeltisi elüsyon çalışmalarının 5. mL'de 10000 mg/L kadar $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ iyonunu geri alınmasını sağlarken NH_4NO_3 maksimum 5000 mg/L $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ iyonunun 8. mL'de alabilmiştir. 1N NaCl ile yapılan elüsyon çalışmaları sonucunda verim %34 bulunurken, 1N NH_4NO_3 ile yapılanda %21 bulunmuştur.



Şekil 4.10 NH₄NO₃ ve NaCl elüent olarak kullanıldığında hacim-derişim değişimlerinin karşılaştırılması

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, nükleer güç reaktörlerinde yakıt olarak kullanılan uranyum dioksitin üretiminde, üretim sürecinde yer alan ve seramik oksit tozlarının çıkış maddelerini hazırlamada iki temel proses olan ADU ve AUC proseslerinin avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiş, ADU'ya göre çok daha üstün toz özellikleri gösteren AUC prosesinin, tek dezavantajı olan çöktürme işleminin kantitatif olmaması gözönünde bulundurularak, çözeltide kalan uranyumun kazanılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çöktürmenin yapıldığı çözeltilerin amonyum karbonat ilavesinden dolayı bazik olduğu ve pH'nın yaklaşık olarak 8.6'ya denk geldiği görülmüştür. Literatür taramalarına göre pH 8'den sonra uranyumun karbonatlı bileşiklerinin, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ formunun baskınlık gösterdiği saptanmıştır. İyon değişimi metodu ile yapılan çalışmalarda bu uranyum karbonat formunun kazanılması için optimum koşulları bulmak ve parametrelerin birbirleri ile etkileşimlerini incelemek amacıyla deneysel tasarım metoduyla akış hızı, başlangıç uranyum derişimi ve yatak yüksekliği parametreleri denenmiştir. Deneyler Dowex 1x8 reçine ile kolon yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında;

- Box-Behnken tasarım yöntemiyle yapılan deneyler sonucunda modelin önerdiği sonuçlar ile deneysel veriler arasında %98 oranında bir uyum

olduğu ve bu deneyler dizisinin Box-Behnken tasarımı sonuçları ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

- Akış hızı parametresi, kolon çalışması ile iyon değişimi metodu için önemli bulunmuş, akış hızı parametresinin değerleri artarken verimin düştüğü, düşük hızda geçen çözeltideki iyonlarla reçine arasında daha uzun süre temas olmasından dolayı çözelti ne kadar yavaş geçirilirse o kadar yüksek verim elde edileceği sonucuna varılmıştır.
- Başlangıç uranyum derişimi parametresi, bu çalışma için önemli bulunmuş Dowex 1x8 reçinenin kapasitesinden dolayı, reçineden geçirilen çözeltinin derişimi arttıkça tutma veriminde bir azalma görülmüştür.
- Yatak yüksekliği parametresi, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonlarının kolon çalışmasıyla Dowex reçine üzerine tutulması konusunda önemli bir parametredir. Yatak yüksekliği arttıkça artan reçine miktarı nedeniyle kolondan geçen çözeltideki iyonların tutulma verimi de artmaktadır.
- $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ iyonlarının %100 verimle kazanıldığı koşullar 0.5 mL/dk akış hızı, 6000 mg/L'lik başlangıç uranyum derişimi ve 4.5 cm yatak yüksekliğidir.
- Elüsyon çalışmaları için 1N NaCl ve 1N NH_4NO_3 çözeltileri denenmiştir. NaCl çözeltisinin yüklü reçine üzerinden uranyumun kazanılmasında daha verimli ve uygun olduğu görülmüştür.

Çalışmada uranyum kuvvetli bazik anyon değiştirici Dowex 1x8 reçinede başarı ile tutulmuştur. Geri alma işlemi için 1N NaCl çözeltisinin uygun olduğu görülmüştür. Sıyırma çözeltilerinden uranyumun HCl ilavesi ile asidik veya NaOH ilavesi ile bazik ortamda sodyum diüranat olarak çöktürülmesi ve toz özelliklerinin incelenmesi ile prosese geri kazandırma işlemleri başka bir çalışma konusu olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Benedict, M., Pigford, T. H., and Levi, H. W.**, 1981, Nuclear Chemical Engineering, Mcgraw-Hill Book Company, Newyork, 1008 p.
- Bezerra, M.,A., Santelli, R.,E., Oliveira P.,E., Villar , L.,S., and Escaleira L.,A.**, 2008, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 965–977p.
- Boualia, A., Mellah, A. and Silem, A.**,1989, Correlation empiriques de la densité du nitrate d'uranyle dans des solutions d'acide nitrique 0-1 M, *Hydrometallurgy*, 22:223-230.
- Can M. Y., Kaya Y., and Algur O., F.**, 2006, Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresource Technology*, 97:1761–1765.
- Dean, J. R.**, 1992, Atomic Absorbtion and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd, England, 206p.
- Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., and dos Santos, W.N.L.**, 2007, Box-Behnken design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods, *Analytica Chimica Acta*, 597:179-186.
- Garg U., K., Kaur M.P., Garg V.K., and Sud D.**, 2008, Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, *Bioresource Technology*, 99: 1325–1331.
- Govindan, P., Palamalai, A., Vijayan, K.S., Subbuthai, S., Murugesan, S., Mohan, S.V., and Subba Rao R. V.**, 2002, Development of a reconversion method for uranyl nitrate to oxide in the reconversion step of reprocessing of irradiated fuel, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 254:65-70.
- Gürel, L. and Apak, R.**, 2004, Recovery of uranium from ammonium uranyl carbonate (AUC) effluents by combined ion exchance and membrane separation, *Separation Science and Technology*, 39: 1857-1869.
- http.icp-oes.com** web sayfası (Erişim tarihi 10/12/010)
- International Bio-Analytical Industries**, www.ibilabs.com (Erişim tarihi 26/11/2010).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kaya, Y.**, 2002, Su Arıtımında Kullanılan İyon Değiştiricilerin Bazı Metal İyonlarıyla Kirlenmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 94s (Yayınlanmadı).
- Kirk Othmer**, 1997, Encyclopedia of Chemical Technology, A John Wiley-Interscience Publication, USA, 1039 p.
- Korkish, J.**, 1989, Ion Exchange Resins and Fundamental Concepts of Ion Exchange, Handbook of Ion Exchange Resins Theirs Application Inorganic Analytical Chemistry, Florida, 3-53s.
- Laderia, A.C.Q., and Morais, C.A.**, 2005, Uranium Recovery from industrial effluent by ion exchange-column experiments, *Minerals Engineering*, 18: 1337-1340.
- Mellah, A.**, 1987, Determination des Parametres de dissolution de Yellow Cake. Production de nitrate d'uranyle de purete nucleaire. Precipitation de l'AUC par les gaz, MSc, Au Centre d'Etudes Nucleaire et Solaires, 165p (Published).
- Mellah, A., Chegrouche, S., and Barkat, M.**, 2007, The precipitation of ammonium uranyle carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations, *Hydrometallurgy*, 85:163-171.
- Montgomery D.C.**, 1996, Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, USA, 684p.
- Perkin Elmer**, 2000, Optima 2000 DV User's Guide, Perkin Elmer Inc., Federal Republic of Germany.
- Rodrigues, A.**, 1986, Ion Exchange: Science and Technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, 614p.
- Sigma-Aldrich**, www.sigmaaldrich.com (Erişim tarihi, 18/12/2010).
- Song, Y., Wang, Y., Wang, L., Song, C., Yang, Z., and Zhao, A.**, 1999, Recovery of uranium from carbonate solutions using strongly basic anion exchanger⁴. Column operation and quantitative analysis, *Reactive & Funktional Polymers*, 39:245-252.
- Tel, H.**, 1992, AUC Çöktürme Koşullarının İncelenmesi ve Toz Özelliklerinin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 79s (Yayınlandı).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tel, H. and Eral, M., 1996, Investigation of production conditions and powder properties of AUC, *Journal of Nuclear Materials*, 231:165-169.

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, VCH Publishers, Federal Republic of Germany, 576 p.

www.wikipedia.org (Erişim tarihi 03/08/2010)

Vergili, İ., 2000, İyon Değişiricilerle Su Artımında Sık Rastlanan Sorular ve Çözüm Araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi (Yayınlanmadı).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ezgi YALÇINTAŞ

Doğum Yeri: İzmir

Doğum Tarihi: 23.11.1986

Öğrenim Durumu:

Lise: 2000-2004, Buca Anadolu Lisesi

Lisans: 2004-2009, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans: 2009-..., Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü