

## ÖZET

# SIVI NÜKLEER ATIKLARDAN BARYUM VE STRONSIYUMUN UZAKLAŞTIRILMASINDA HİDRATE SERİYUM DİOKSİTİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

NOSTAR, Emine

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

Ocak 2010, 89 Sayfa

Bu çalışmada baryum ve stronsiyum iyonlarının adsorpsiyon davranışlarını incelemek amacıyla farklı yöntemler kullanılarak hidrate seryum dioksit tozları hazırlanmıştır. Sentezlenen adsorbanlardan en etkin olanı ön denemelerle elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle seçilmiştir. Amonyum seryum(IV) nitrat tuzundan yola çıkılarak hazırlanan tozun hidrojen formunun en uygun adsorban olduğuna karar verilmiş, baryum ve stronsiyum iyonlarının alım çalışmaları bu adsorban ile yapılmıştır. Granüler formdaki adsorban ICP-OES, XRD, TGA/DTA, SEM ve yüzey alanı porozite analizleri ile tanımlanmış ve karakterize edilmiştir. Hidrate seryum dioksitin baryum ve stronsiyum iyonlarını adsorpsiyonu kesikli yöntem ile; pH, iyonların başlangıç derişimleri, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri hidrate seryum dioksit tozları için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliklerine uyarlanmıştır. Baryum ve stronsiyum adsorpsiyonları için hesaplanan ortalama serbest enerji (E) değerleri 3.79 ve 3.63 kJ.mol<sup>-1</sup>, adsorpsiyon mekanizmalarında fiziksel kuvvetlerin daha etkin olduğunu göstermektedir. Baryum ve stronsiyum adsorpsiyon sistemleri için termodinamik parametreler

standart entalpi ( $\Delta H^0$ ), standart entropi ( $\Delta S^0$ ) ve Gibbs serbest enerji ( $\Delta G^0$ ) değişimleri incelenmiştir. Sonuçlar, sorpsiyonların kendiliğinden istemli olarak gerçekleştiklerini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrate seryum dioksit, baryum, stronsiyum, adsorpsiyon, sıvı nükleer atıklar

**ABSTRACT****INVESTIGATION OF HYDRATED CERIUM  
DIOXIDE UTILIZATION FOR THE REMOVAL OF  
BARIUM AND STRONTIUM FROM LIQUID  
NUCLEAR WASTE**

NOSTAR, Emine

MSc, Nuclear Sciences Division

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ

January 2010, 89 pages

In this study, hydrous cerium dioxide powder was prepared by using different methods in order to investigate adsorption behaviors of barium and strontium ions. Most effective synthesized adsorbent was selected according to evaluation of data which were obtained from preliminary trials. According to results, hydrogen form powder which is prepared from ammonia cerium (IV) nitrate salts, has been decided that the most appropriate adsorbent and the adsorption studies of barium and strontium ions were done with this adsorbent. The granular form adsorbent was identified and characterized by ICP-OES, XRD, TGA/DTA, SEM and Specific Surface Area analysis. Adsorption of barium and strontium ions on hydrated cerium dioxide were investigated with batch method depending on effecting parameters such as pH, initial concentration of ions, temperature and contact time. Adsorption data for the hydrated cerium dioxide have been interpreted in terms Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equations. Calculated values of the adsorption mean free energy,  $E$  for barium and strontium adsorptions 3.79 and 3.63  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  showed that physical forces are more

effective in adsorption mechanism. Thermodynamic parameters such as standard enthalpy ( $\Delta H^{\circ}$ ), standard entropy ( $\Delta S^{\circ}$ ) and Gibbs free energy ( $\Delta G^{\circ}$ ) changes were investigated for barium and strontium adsorption systems. Results show that the adsorption mechanisms are spontaneous process.

**Key Words:** Hydrated cerium dioxide, barium, strontium, adsorption, liquid nuclear waste

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, yardımlarını ve değerli zamanını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ' a, önerileri ve bilgi birikimi ile çalışmama büyük katkıda bulunan 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.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi birikiminden, önerilerinden yararlandığım ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Meral ERAL' a şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarındaki yardımları ve katkılarından dolayı Uzman Dr. Şenol SERT, Ar. Gör. Berkan ÇETİNKAYA ve Ar. Gör. Dr. Süleyman İNAN' a teşekkür ederim.

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



## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİLLER TABLOSU</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÇİZELGELER TABLOSU</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>5</b>
2.1 Nükleer Enerji .....	5
2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi .....	11
2.3 Radyoaktif Atıklar .....	15
2.3.1 Radyoaktif atıkların sınıflandırılması .....	15
2.3.2 Radyoaktif atık yönetimi .....	18
2.4 Adsorpsiyon .....	21
2.4.1 Adsorpsiyon mekanizması ve türleri .....	21
2.4.2 Adsorpsiyon izotermi .....	23
2.5 Baryum ve Özellikleri .....	29
2.5.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu .....	29
2.5.2 Baryum izotopları .....	30
2.5.3 Baryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	31
2.5.4 Baryumun bileşikleri ve kullanım alanları .....	32
2.6 Stronsiyum ve Özellikleri .....	33
2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu .....	34
2.6.2 Stronsiyum izotopları .....	35
2.6.3 Stronsiyum'un fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	35
2.6.4 Stronsiyumun bileşikleri ve kullanım alanları .....	37
2.7 Seryum ve Özellikleri .....	38
2.7.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu .....	38
2.7.2 Seryum izotopları .....	38
2.7.3 Seryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	39
2.7.4 Seryum bileşikleri ve kullanım alanları .....	41
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>43</b>
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	43

3.2 Hidrate Seryum Dioksit Tozlarının Hazırlanması .....	44
3.3 Uygun Adsorbanın Seçimi .....	46
3.4 Baryum ve Stronsiyum Alım Denemeleri.....	46
3.4.1 pH etkisi .....	47
3.4.2 Baryum ve stronsiyum derişimlerinin etkisi .....	47
3.4.3 Sıcaklık etkisi .....	47
3.4.4 Çalkalama süresinin etkisi .....	47
3.5 Kullanılan Analiz Yöntemleri .....	48
3.5.1 X-Işını kırınımı (XRD) .....	48
3.5.2 Termal analiz yöntemleri .....	51
3.5.3 Taramalı elektron mikroskopu(SEM) .....	55
3.5.4 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, (ICP-OES) ..	58
3.5.5 Yüzey alanı ve por analizi .....	60
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
4.1 Hidrate Seryum Dioksit Tozlarının Hazırlanması .....	63
4.2 Uygun Adsorban Seçimi .....	64
4.3 Baryum ve Stronsiyum Alım Denemeleri.....	65
4.3.1 pH etkisi .....	65
4.3.2 Başlangıç derişiminin etkisi .....	67
4.3.3 Sıcaklık etkisi .....	71
4.3.4 Temas süresinin etkisi .....	74
4.4 Hidrate Seryum Dioksitin Karakterizasyonu .....	76
4.4.1 XRD analizi.....	76
4.4.2 Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz ( TGA-DTA) .....	76
4.4.3 SEM analizi.....	78
4.4.4 Yüzey alanı analizi.....	78
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>85</b>



**ŞEKİLLER TABLOSU**

Şekil 1.1 Hidrate-oksitlerin iyon değişim şeması.....	2
Şekil 2.1 Zincirleme fisyon tepkimesi.....	6
Şekil 2.2 Dünya elektrik üretimi.....	11
Şekil 2.3 Açık yakıt çevrimi.....	13
Şekil 2.4 Kapalı yakıt çevrimi 1.....	14
Şekil 2.5 Tipik bir yüksek seviyeli camlaştırılmış atık taşıma kabı.....	20
Şekil 2.6 Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.7 Baryum metalı.....	29
Şekil 2.8 Stronsiyum metalı.....	33
Şekil 2.9 Seryum metalı.....	38
Şekil 2.10 Seryum faz-diagram.....	40
Şekil 2.11 Serik amonyum nitrat/Seryum (IV) sülfat.....	42
Şekil 3.1 Genel seryum dioksit çöktürme yolları ve karakterizasyon metotları....	44
Şekil 3.2 Genel çöktürme prosesi akım şeması.....	45
Şekil 3.3 Paralel bir X ışını demetinin ardışık iki kristal düzlemi üzerinde yansıması.....	50
Şekil 3.4 Bir termal analiz enstrümanının genel şeması.....	51

Şekil 3.5 Genel bir DTA şeması .....	54
Şekil 3.6 SEM cihazının şematik yapısı.....	56
Şekil 3.7 ICP-OES sistemi .....	60
Şekil 3.8 IUPAC standart adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 4.1 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> adsorpsiyonunda pH etkisi .....	66
Şekil 4.2 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Sr <sup>+2</sup> adsorpsiyonunda pH etkisi.....	66
Şekil 4.3 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişimin etkisi.....	67
Şekil 4.4 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Sr <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişimin etkisi.....	68
Şekil 4.5 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> ve Sr <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunları için Langmuir İzotermi.....	70
Şekil 4.6 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> ve Sr <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunları için Freundlich İzotermi.....	70
Şekil 4.7 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> ve Sr <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunları için D-R İzotermi.....	71
Şekil 4.8 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	72
Şekil 4.9 Hidrate Ce <sub>02</sub> üzerine Sr <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	72
Şekil 4.10 lnKd ile 1/T arasındaki değişim.....	73

Şekil 4.11 Hidrate $CeO_2$ üzerine $Ba^{+2}$ iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	75
Şekil 4.12 Hidrate $CeO_2$ üzerine $Sr^{+2}$ iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	75
Şekil 4.13 Hidrate Seryum Dioksitin XRD spektrumu .....	76
Şekil 4.14 Hidrate Seryum Dioksitin TGA eğrisi.....	77
Şekil 4.15 Hidrate Seryum Dioksitin DTA eğrisi.....	77
Şekil 4.16 Hidrate Seryum Dioksit SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.17 Hidrate Seryum Dioksitin İzoterm Eğrisi.....	79
Şekil 4.18 Hidrate Seryum Dioksitin Por Dağılımı .....	79



## ÇİZELGELER TABLOSU

Tablo 2.1 Baryumun Özellikleri .....	31
Tablo 2.2 Stronsiyumun Özellikleri .....	36
Tablo 2.3 Seryumun Özellikleri .....	39
Tablo 4.1 Ba <sup>+2</sup> adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R parametreleri ...	69
Tablo 4.2 Sr <sup>+2</sup> adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R parametreleri ....	70
Tablo 4.3 Hidrate CeO <sub>2</sub> üzerine Ba <sup>+2</sup> ve Sr <sup>+2</sup> adsorpsiyonlarında elde edilen termodinamik veriler .....	75



## 1.GİRİŞ

Enerji politikaları ülkelerin gelişmesi için önemli bir alandır. Dünyada nüfus artışı, sanayileşme ve kentleşme olguları, küreselleşme sonucu artan ticaret olanakları, doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebi giderek artırmaktadır. Artan enerji ihtiyacına karşın nükleer enerji önemli bir alternatiftir.

Nükleer güç santrallerinde nükleer enerji üretimi nükleer teknolojinin en önemli uygulama alanıdır. Bunun yanı sıra tıp, sanayi, tarım, gıda güvenliği, bilimsel araştırmalar, uzay çalışmaları ve askeri alanlarda da nükleer teknoloji yaygın olarak kullanılmaktadır.

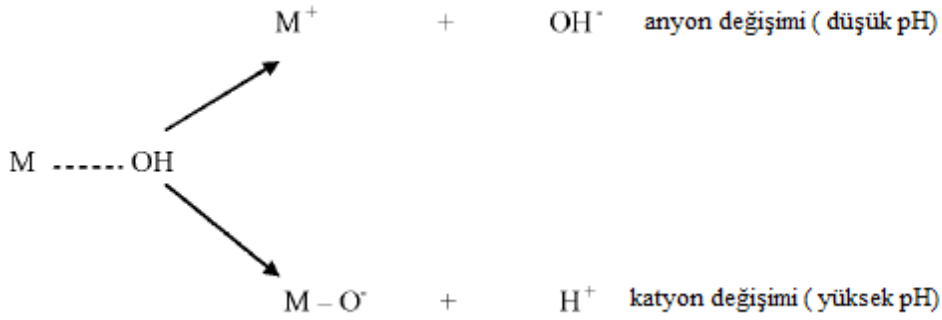
Nükleer teknolojinin en önemli problemi ise atık idaresidir. Nükleer santrallere sahip ülkelerde bu konuda köklü bilgi birikimleri olmasına rağmen, gelişen teknolojiyle uygulanan yöntemler de geliştirilmeye çalışılmaktadır. Nükleer enerji alanına yeni girecek ülkelerde ise radyoaktif atık yönetimi konusunda çalışmalara önem verilmelidir.

Nükleer yakıt çevrimi, uranyumun cevher olarak çıkarılması, zenginleştirilmesi, nükleer yakıtların üretilmesi, güç reaktörlerinde kullanılması, yeniden işlenmesi ya da elden çıkarılması gibi proseslerin tamamını içerir. Nükleer yakıt çevriminin her aşamasında farklı özelliklere sahip katı ve sıvı radyoaktif atıklar oluşmaktadır. Özellikle yakıtın reaktörde kullanılması sırasında oluşan yüksek düzey radyoaktif atıkların yönetimi dikkat edilmesi gereken bir konudur. Kullanılmış yakıt ya da yeniden işlenmesi sonucunda oluşan yüksek düzey atık, tüm radyoaktif atıkların hacimce %3'ünü, radyoaktivite yönünden ise %95'ini oluşturur (IAEA,2003).

Adsorpsiyona dayalı arıtma toksik radyonüklitlerin sıvı atıklardan uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır( Levi, 1963; Carley-Macanly, 1984; Abe et al., 1989, Mishra-Tiwary, 1999). Çeşitli sorbent/iyon değiştiriciler farklı türde radyoaktif sıvı atıkların arıtılmasında uygulama alanı bulmuşlardır.

Sıvı atıklardan uzaklaştırılacak iyonlar diğer iyonlarla birlikte ve genellikle çok düşük derişimlerde bulunurlar. Bu nedenle söz konusu izotopları seçici olarak ayırabilecek ve immobilize edebilecek, yüksek kapasiteli, kimyasal ve radyasyona karşı kararlılığı iyi ve kinetiği hızlı sorbentlere gereksinim vardır ( IAEA, 1996; IAEA, 2003). Bu özelliklerin yanı sıra, sorbentin takip eden immobilizasyona uygunluğu da, son atığın çevreye sızma olasılığını ortadan kaldırmak ve tamamen güvenli olarak depolanmasını garanti edebilmek için önemlidir ( Nakayama and Itoh, 2002).

Birçok sentetik inorganik madde iyon-değişimi özellikleri ile tanımlanmışlardır. Özellikle hidrate-oksitler inorganik iyon değiştiriciler içinde önem kazanmış ve günümüzde iyon değiştirici, katalizör ve nükleer enerji alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır. Hidrate oksitler metal oksitlerdir ve amfoter iyon değişim davranışları hidrate oksidin metal-oksijen (M-O) ve oksijen-hidrojen (O-H) bağlarıyla olduğu kadar merkez atomun alkaliliğiyle de ilgilidir. Bu davranış özelliği Şekil 1.1 de pH fonksiyonu olarak gösterilmiştir (Nilchi et al., 2008).



Şekil 1.1 Hidrate-oksitlerin iyon değişim şeması

Seryum (Ce) oksit en önemli nadir toprak oksididir. Bu yüzden birçok uygulamada boşlukları doldurmak için en çok araştırılan oksitlerdendir ( Burnajdad et al., 2009). Son yıllarda seryum oksit birçok alandaki etkin ve olası teknolojik uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Çok dayanıklı bir oksittir ve her metal katyonu sekiz oksijen atomuyla çevrili fluorit tip kristal



yapıdadır. Ce (IV) ve Ce(III) arasındaki kolayca dönüşme yeteneğiyle ilgili oksiyen tutma kapasitesi (OSC) en ilginç özelliğidir ( Natile et. al., 2005).

Yakın dönemde, çöktürme metoduyla hidrate seryum dioksit sentezi için pek çok çalışma rapor edilmiştir. Özellikle, reaksiyon sıcaklığı, atmosfer, çözgen, çöktürücü ve pH gibi parametrelerin elde edilen CeO<sub>2</sub> tozları üzerine etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Yabe ve Sato, başlangıç Ce(OH)<sub>3</sub> çökeleğinin alkalın ortamda 40°C de ipliksi yapıda olduğunu, havada Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> oksidasyonu küresel yapıya döndüğünü belirtmişlerdir ( Yabe et. al., 2003). Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> oksidasyonunun yüksek pH'larda daha iyi olduğunu ve çözelti renginin reaksiyon süresiyle değiştiğini rapor etmişlerdir ( Chen et. al., 1993). Djuricic ve Pickering CeO<sub>2</sub> tozunu Ce(3) nitrat çözeltisinden NH<sub>4</sub>OH ile oda sıcaklığında hazırlamıştır. Başlangıç çökeleğinin Ce(OH)<sub>3</sub> olduğunu ve reaksiyon ortamına hidrojen peroksit ilavesiyle CeO<sub>2</sub> tozlarının nano partikül boyutlarda elde edilebileceğini belirtmişlerdir ( Djuricic and Pickering, 1999).

Nilchi ve arkadaşları ise hidrate seryum (IV) oksiti oda sıcaklığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lü ortamda Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'tan NaOH ile çöktürme yoluyla hazırlamışlardır. Hazırlanan tozun özelliklerini incelemişler ve teknolojik olarak radyoaktif atık arıtmada <sup>140</sup>Ba, <sup>90</sup>Sr, <sup>99</sup>Mo, <sup>152</sup>Eu, <sup>131</sup>I, <sup>153</sup>Sm ve <sup>137</sup>Cs iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır (Nilchi et. al., 2008).

Yaklaşık 30 yıllık yarı-ömürleri ile toprak alkali bir metal olan <sup>90</sup>Sr ve alkali bir metal olan <sup>137</sup>Cs nükleer güç reaktörlerinde kullanılmış yakıtlardan ortaya çıkan tipik fisyon ürünleridir. Bu radyonüklitler, yüksek düzey radyoaktif atıkların aktivitesinin önemli bir kesrini oluştururlar ve nükleer atık yönetiminde uzaklaştırılması gereken en önemli izotoplardır. Bunların seçimli adsorpsiyonu ve güvenli bir şekilde depolanması önemlidir. Nükleer atık yönetiminde; radyoaktif sıvı atıklardan sezyum, stronsiyum gibi uzun ömürlü, toksik radyoizotopların uzaklaştırılması, sağlık güvenliği ve çevrenin korunması açısından önemlidir, ayrıca depolama problemlerini azaltır ve atıkların nihai elden çıkartılmasını kolaylaştırır. Diğer taraftan, değerlendirilebilir elementlerin nükleer atıklardan

geri kazanımı, bu elementlerin pahalı olmaları ve potansiyel uygulama alanlarının genişliği nedeni ile atık yönetimi uzmanlarının ilgisini çeken bir konudur (Efremenkov et al, 1992).

Baryum( $Z=56$ ), stronsiyum gibi toprak alkali bir element olup, radyoaktif izotopu  $^{140}\text{Ba}$  ( $t_{1/2} = 12.8$  gün) uranyumun fisyonu sırasında üretilen en toksik fisyon ürünlerinden biri ve ciddi bir radyoaktif kirleticidir. Radyumun bir homoloğu olan  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ra}^{+2}$  un radyokimyasal çalışmaları için de uygun bir katyondur. Baryum aynı zamanda stronsiyum gibi kemik arayıcı bir elementtir ve vücutta kalsiyum ile yer değiştirebilecek kimyasal ve fizyolojik özelliklere sahiptir. Bu nedenle, atıkların sulu sistemlere salınmasından önce baryumun uzaklaştırılması önem arz eder (Erten et. al., 2009).

Bu çalışmada, sıvı nükleer atıklardan baryum ve stronsiyumu uzaklaştırabilecek, yüksek kapasiteli, kimyasal ve mekanik dayanımı yüksek hidrate seryum dioksit elde etmek amacıyla 3 farklı yöntemle 5 tip oksit tozu hazırlanmıştır. Hazırlanan tozların bu iyonlara karşı adsorpsiyon davranışları ön denemelerle incelenmiş ve en uygun toz belirlenmiştir. Her iki iyon için en etkin adsorban olarak, amonyum seryum (IV) nitrat çözeltisinden amonyak ile çöktürülen ve H-formuna dönüştürülen seryum dioksit seçilmiş ve bu tozun karakterizasyonu ICP-OES, DTA/TGA, XRD, SEM ve Yüzey alanı-por analizleri ile yapılmıştır. Seryum dioksit üzerine baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden; pH, başlangıç iyon derişimi, sıcaklık ve temas süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Ayrıca verilerden yola çıkılarak seryum dioksit üzerine baryum ve stronsiyum adsorpsiyonlarının termodinamik özellikleride belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Nükleer Enerji

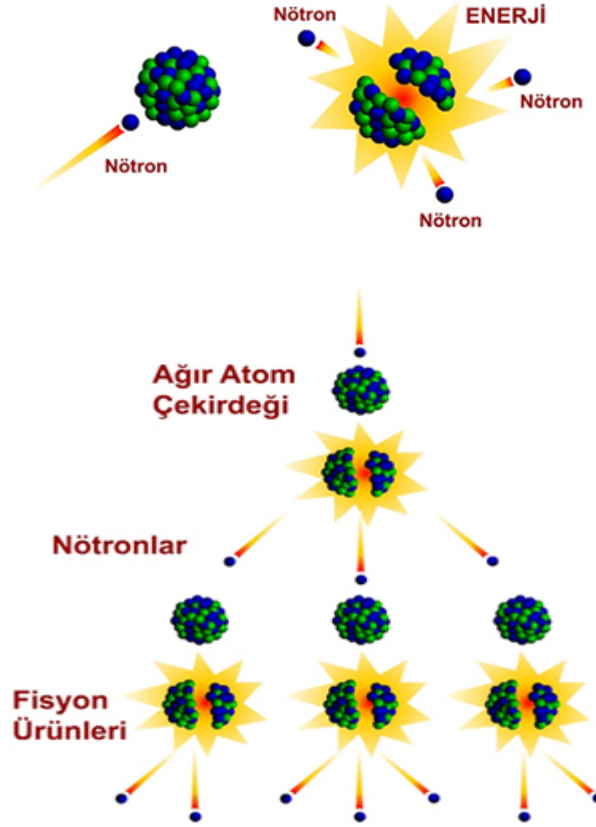
Enerji sektörü, ülkelerin kalkınma politikaları içinde hayati önem arz eden stratejik bir alan niteliğindedir. Artan enerji fiyatları, küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda artan duyarlılık, dünya enerji talebindeki artışa karşın tükenme eğilimine girmiş olan fosil yakıtlara bağımlılığın yakın gelecekte devam edecek olması, yeni enerji teknolojileri alanındaki gelişmelerin artan talebi karşılayacak ticari olgunluktan henüz uzak oluşu, ülkelerin enerji güvenliği konusundaki kaygılarını her geçen gün daha da artırmaktadır.

Dünyada nüfus artışı, sanayileşme ve kentleşme olguları, küreselleşme sonucu artan ticaret olanakları, doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebi giderek artırmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından yapılan projeksiyonlar, mevcut enerji politikaları ve enerji arzı tercihlerinin devam etmesi durumunda dünya toplam enerji talebinin 2005-2030 yılları arasında %49 artarak 11.4 milyar Ton Petrol Eşdeğerinden (TEP) 17.0 milyar TEP düzeyine ulaşacağını göstermektedir.

2007 yılında ülkemizin toplam birincil enerji tüketimi 107625 TEP, üretimi 27453 TEP olarak gerçekleşmiştir. Birincil enerji tüketimimizin yıllık %4.3 artış ile 2020 yılında 220 milyon TEP'e ulaşacağı öngörülmektedir (Dünyada yıllık ortalama artış %2.6'dır.). (<http://www.enerji.gov.tr/>(Erişim Tarihi:12.12.2009))

Artan enerji ihtiyacına karşın önemli bir alternatif olan nükleer enerjinin gelişimi, ondokuzuncu yüzyılın sonlarında radyoaktivitenin ve radyoaktif atomların keşfinden sonra, bilim çevrelerinde bu yeni keşfe yönelik büyük bir ilgi ve merak oluşmasıyla başlamıştır. Bazı bilim adamları bu keşfin tıp alanı üzerinde kullanımı üzerinde yoğunlaşırken, diğer bazı bilim adamları da radyasyonla ilgili süreçlerin enerji kaynağı olarak kullanılıp kullanılmayacağını merak etmiştir. İkinci Dünya Savaşının hemen öncesinde, uranyum gibi dev atom çekirdeklerin bölünmesini içeren "filyon (bölünme)" ve helyum gibi küçük atom çekirdeklerinin kaynaşmasını içeren "füzyon (kaynaşma)" tepkimelerinin keşfi ile beraber, daha önce hayal bile edilemeyecek boyutlardaki enerjinin üretilebileceği

anlaşılmıştır. 2 Aralık 1942 tarihinde, Chicago Üniversitesinde, Enrico Fermi ve arkadaşları kurdukları uranyum düzeneğinde zincirleme tepkimeyi gerçekleştirip, nükleer enerjinin büyük miktarlarda, sürekli ve kontrollü bir şekilde ortaya çıkartılabileceğini göstermiş ve böylece "nükleer enerji" çağı başlamıştır. Bu tarihten sonra, nükleer enerji ve ilgili diğer yan bilim dalları büyük bir hızla ilerlemiştir. Böylece nükleer enerji nükleer reaktör sistemleri ile elektrik enerjisine dönüştürülmeye başlanmıştır. Temel olarak fisyon sonucu açığa çıkan nükleer enerji nükleer yakıt ve diğer malzemeler içerisinde ısı enerjisine, bu ısı enerjisi de kinetik enerjiye ve daha sonrada jeneratör sisteminde elektrik enerjisine dönüştürülür. (<http://www.nukleer.web.tr/> (Erişim Tarihi: 12.12.2009))



Şekil 2.1 Zincirleme fisyon tepkimesi (www.taek.gov.tr )

Türkiye’de de bu gelişmeler izlenmiş, 1955 yılında “Atom Enerjisinin Barışçıl Amaçlarla Kullanılması” amacıyla toplanan 1.Cenevre Konferansını takiben, Türkiye’de 1956 yılında Başbakanlığa bağlı bir “Atom Enerjisi

Komisyonu" kurulmuştur. 1957'de ise Türkiye Birleşmiş Milletlerin bir kuruluşu olan Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA)'nın üyesi olmuştur. 1962 yılında Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezince 1 MW gücünde TR-1 adında "Havuz" tipi bir deney reaktörü işletmeye alınmıştır. Elektrik üretimi amacıyla kurulması tasarlanan nükleer santrallerle ilgili ilk etütler ise 1967-1970 yılları arasında yapılmıştır. 1972 yılında TEK'e bağlı olarak Nükleer Enerji Dairesinin kurulmasının ardından, ilk olarak, nükleer santral kuruluşuyla ilgili çalışmaları yönlendirecek ve yürütecek bir kadro oluşturulmuştur. 1970'li yılların başlarında, nükleer santral sahası için gerçekleştirilen fizibilite ve yer araştırmaları kapsamında, nükleer santralin maliyet/fayda açısından kurulabileceği en uygun yerler olarak; Mersin-Akkuyu, Sinop-İnceburun, ve Kırklareli-İğneada sahaları belirlenmiştir. Santral yeri seçimine ilişkin bilimsel/teknik kriterler ve güvenlik faktörleri nedeniyle, Güney Anadolu'da İçel ili, Gülnar ilçesine bağlı Akkuyu yöresi, ilk nükleer santralin kuruluş yeri olarak tespit edilmiştir. Akkuyu için hazırlanan 'yer raporu', lisanslama otoritesi olan Başbakanlık Atom Enerjisi Komisyonu'na sunulmuş, 1976 yılında Akkuyu Sahası için "yer lisansı" vermiştir. Yer lisansının alınmasından sonra, santralin projelendirebilmesi için gerekli ayrıntılı yer araştırmalarıyla beraber gerekli altyapıda tamamlanmıştır.

1976 yılı içinde 3 İsviçre ve 1 Fransız firmasından oluşan bir müşavir-mühendislik konsorsiyumu ile işbirliği halinde proje ve ihale şartnameleri hazırlanmış, 1977 yılı başında nominal 600 MWe gücünde bir santralin nükleer ve türbin adaları ve yakıt teminiyle ilgili teklifler istenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, "kaynar sulu reaktör(BWR)" tipi santral teklif eden ve İsveç firmaları ASEA-Atom ile STAL-LAVAL'dan oluşan konsorsiyum seçilmiştir. Firmalarla uzun süre yürütülen sözleşme görüşmeleri zamanında karara bağlanamamış ve Eylül 1979'da görüşmeler kesilmiştir. 1980 yılında Nükleer Silahların Yayılmasının Önlenmesi Anlaşması, NTP ve 1981 yılında ise IAEA ile Safeguard anlaşması imzalanmıştır. Yine 1981 yılı içerisinde ÇNAEM de TR-2 reaktörü kurulmuştur. 1982 yılında ise TAEK kurulmuş ve lisanslama otoritesi olarak görevlendirilmiştir. 1983 yılı sonbaharında 7 firmadan alınan tekliflere dayanarak hükümetçe alınan karar üzerine, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığınca 2 Kasım 1983 tarihinde;

- AECL (Kanada) firmasına Akkuyu'da 634 MWe gücünde (sonra 665 MW'ye çıkarıldı.)
- KWU (F.Almanya) firmasına Akkuyu'da 990 MWe gücünde
- General Electric (ABD) firmasına Sinop'ta 1185 MWe gücünde

bir veya iki nükleer santral kurmak üzere niyet mektupları verilmiştir. Ancak GE deprem gerekçesiyle çekilmiş, diğer firmalarla görüşmelerde çeşitli maddi problemlerle sonlandırılmıştır. Nisan 1986'da meydana gelen Çernobil nükleer santral kazasının yarattığı olumsuz ortam nedeniyle de Türkiye'de nükleer santrallerle ilgili çalışmalar askıya alınmıştır. Bu tarihten bir süre sonra yeniden girişimler başlamış ancak yine sonuç alınamamıştır. 2002 yılı sonlarında Başbakanlığa bağlı bulunan TAEK, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığına bağlanmış ve 2004 yılında nükleer santral kurulması ile ilgili olarak görevlendirilmiştir. Kasım 2004 tarihinde de, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), inşasına 2007 yılında başlanacak ve ilk ünite 2012 yılında devreye girecek şekilde toplam 5000 MWe'lik üç nükleer reaktör yapılacağını açıklamıştır. Bu karar sonrasında TAEK çalışmaları başlamış, detaylı teknik incelemeler sonunda da ilk nükleer santralin yeri için Akkuyu yerine Sinop seçilmiştir. 20 Kasım 2007 tarihinde Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren 5710 sayılı Nükleer Güç Santrallerinin Kurulması ve İşletilmesi ile Enerji Satışına İlişkin Yasada; Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 21 Ocak 2008 tarihine kadar nükleer güç santrallerine ilişkin bir yönetmelik çıkartması, yönetmeliğin ardından bir ay içerisinde de (21 Şubat 2008 tarihine kadar) ilgilenen firmalardan teklif almak üzere Türkiye Elektrik Ticaret ve Taahhüt A.Ş. (TETAŞ) tarafından ilana çıkılması öngörülmüştür. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), bu yasaya istinaden nükleer güç santrallerinin kurulması ve işletilmesine yönelik dokuz ana kriter açıklamıştır. 18 Mart 2008 tarihinde de Nükleer Güç Santrallerinin Kurulmasına yönelik Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan yönetmelik Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. 24 Mart 2008 tarihinde Türkiye Elektrik Ticaret ve Taahhüt A.Ş.

(TETAŞ) Genel Müdürlüğü, Mersin Akkuyu'da kurulacak nükleer güç santrali için "yarışma" adını verdiği bir elektrik satın alma ihalesine çıkmış, verilen ilanda santral kurup işletmek için tekliflerin 24 Eylül'de alınması öngörülmüştür. 24 Eylül 2008 tarihinde yapılan "yarışmada" sadece Atomstroyexport-Inter Rao-Park Teknik grubu Rus tipi VVER tasarımı ile teklif vermiştir. 19 Aralık 2008 tarihinde TAEK, Atomstroyexport-Inter Rao-Park Teknik grubunun teklif ettiği Rus tipi VVER tasarımının nükleer güç santrallerinin kurulması ve işletilmesine yönelik yayınladığı dokuz ana kriteri karşıladığını açıklamıştır. 19 Ocak 2009 tarihinde açılan fiyat zarfında Atomstroyexport-Inter Rao-Park Teknik grubunun kWsaat başına 21.16 sent gibi yüksek bir rakam önerdiği ortaya çıkmış, bu pahalı fiyat karşısında da ihale süreci belirsiz bir döneme girmiştir. TAEK, Sinop sahası için Eylül-2009 tarihine kadar kendi kendine yer lisansı verip, aynen Akkuyu ihale sürecine benzer bir şekilde Sinop sahası için de ihaleye çıkılacağını ve daha sonra da Sinop'ta Nükleer Yakıt Zenginleştirme Merkezi kurulacağını açıklamıştır. 10 Kasım 2009 tarihinde Danıştay Nükleer Güç Santrallerinin Kurulmasına yönelik yasanın 'yer tahsisi' ve 'birim satış fiyatı' konularını kapsayan iki maddenin daha yürütmesini durdurmuş ve 20 Kasım 2009 tarihinde Türkiye Elektrik Ticaret ve Taahhüt A.Ş. (TETAŞ), 24 Eylül 2008 tarihinde gerçekleştirilen yarışmayı iptal ettiğini açıklamıştır. . (<http://www.nukleer.web.tr/> (Erişim Tarihi: 10.12.2009))

Türkiye'nin günümüzdeki enerji politikası;

- Ülkemizin enerji güvenliğinin, çevresel etkiler gözetilerek, uygun maliyetlerle ve sürdürülebilir bir şekilde sağlanması,
- Ülkemizin bölgesel ve küresel enerji ticaretinde söz sahibi olması,
- Enerji verimliliğinin artırılması temel amaçlarını içermektedir.

Bu doğrultuda yüksek talep artışının karşılanması, yeterli yatırım yapılması ve ekonomik verimliliğin artırılması için, ülkemizde 2000 yılı sonrasında enerji sektöründe rekabeti öngören yeni yapılanmada 'Nükleer

enerjiyi 2020 yılına kadar olan dönemde elektrik üretim kompozisyonuna dâhil etmek' uzun vadeli plan çalışmalarında hala yer almaktadır.

Nükleer enerjinin elektrik üretimine dahil edilmesinden beklenen temel faydalar;

- Nükleer santrallerin işletmesinde uzun yıllar boyunca ihtiyaç duyulacak nükleer yakıtı depolamak göreceli olarak kolay ve ekonomik olduğundan, nükleer santrallerin enerji arz güvenliğinin sağlanmasına önemli katkı sağlaması,

- Nükleer santraller, iklim değişikliğine neden olan başta karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) olmak üzere sera gazı emisyonlarına neden olmadığından, artan elektrik talebinin olumsuz çevresel etkilere neden olmayacak şekilde karşılanmasında önemli bir seçenek olması,

- Nükleer teknolojide, ileri teknolojiye yatırım yapılması suretiyle enerji ithaline olan bağımlılığı azaltması,

- Nükleer santrallerin fosil yakıtlı santrallere oranla göreceli olarak daha yüksek inşaat ve yatırım maliyeti gerektirmelerine rağmen uzun vadede elektrik üretim fiyatlarının kararlılığının korunmasına katkıda bulunmaları,

- Nükleer teknolojinin ilgili bütün kalite gereklerine uyularak geliştirilmesi, sanayileşme sürecini tamamlamış ülkelerde bulunan kalite kültürünün ve bilimsel yönetim sistemlerinin yerli endüstri tarafından kazanılmasına yardımcı olmasıdır.

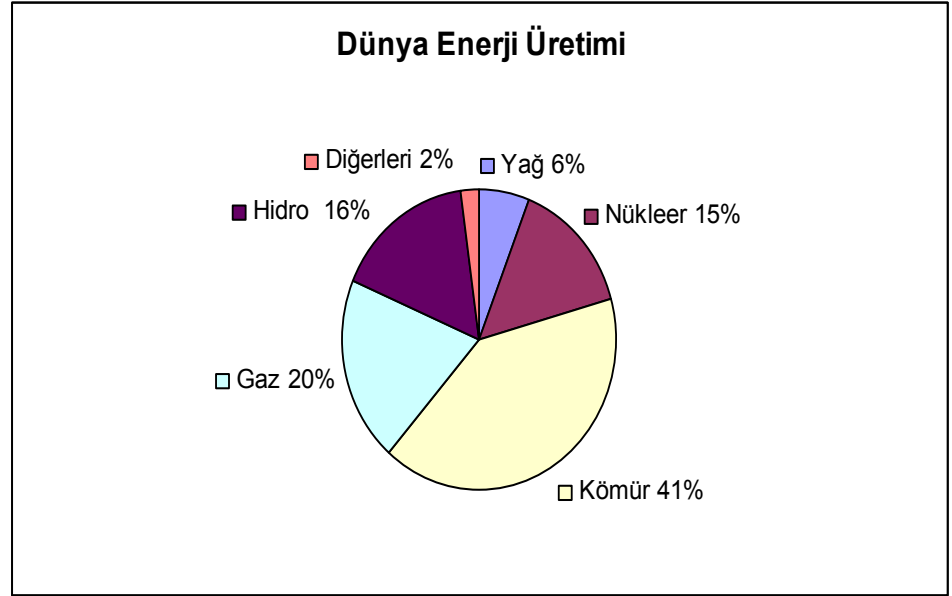
Fosil yakıtlı, özellikle kömür santrallerin, çevre etkisi nükleer santrallerle kıyaslanamayacak ölçüde olumsuzdur. Nükleer santraller, çevre etkisi bakımından tercih edilmesi gereken bir seçenektir, normal işletme koşulları altında çalışan nükleer reaktörlerin dışarıya verebilecekleri en fazla radyoaktivite, normal doğal



radyasyon seviyesinin %0,1-1'i ile sınırlandırılmıştır, pratikteki durum ise bu sınırların altındadır.

Elektrik üretiminin sürekliliği yönünden, nükleer santraller, termik ve hidrolik santrallere göre daha güvenlidir. (<http://www.enerji.gov.tr/>(Erişim Tarihi:12.12.2009))

Dünya genelinde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaştırılmasına yönelik gelişmelerin yanı sıra, nükleer enerji yatırımlarına yönelik projeler küresel ölçekte ivme kazanmaya başlamıştır. Şuanda aktif olarak 436 adet nükleer güç reaktörü toplam 370.304 GW(e) kapasite ile çalışmaktadır. Ayrıca yapım aşamasında olan 56 adet ve uzun süreli olarak kapatılmış 5 adet nükleer güç reaktörü bulunmaktadır. Ülkemizde ise nükleer güç santrallerinin kurulmasına yönelik süreç devam etmektedir.



Şekil 2.2 Dünya elektrik üretimi (<http://world-nuclear.org/>(Erişim Tarihi: 10.12.2009))

## **2.2 Nükleer Yakıt Çevrimi ( IAEA, 2009; <http://www.nukleer.web.tr/>(Erişim Tarihi:8.12.2009))**

Nükleer yakıt çevrimi, uranyumun cevher olarak çıkarılması, zenginleştirilmesi, nükleer yakıtların üretilmesi, güç reaktörlerinde kullanılması,

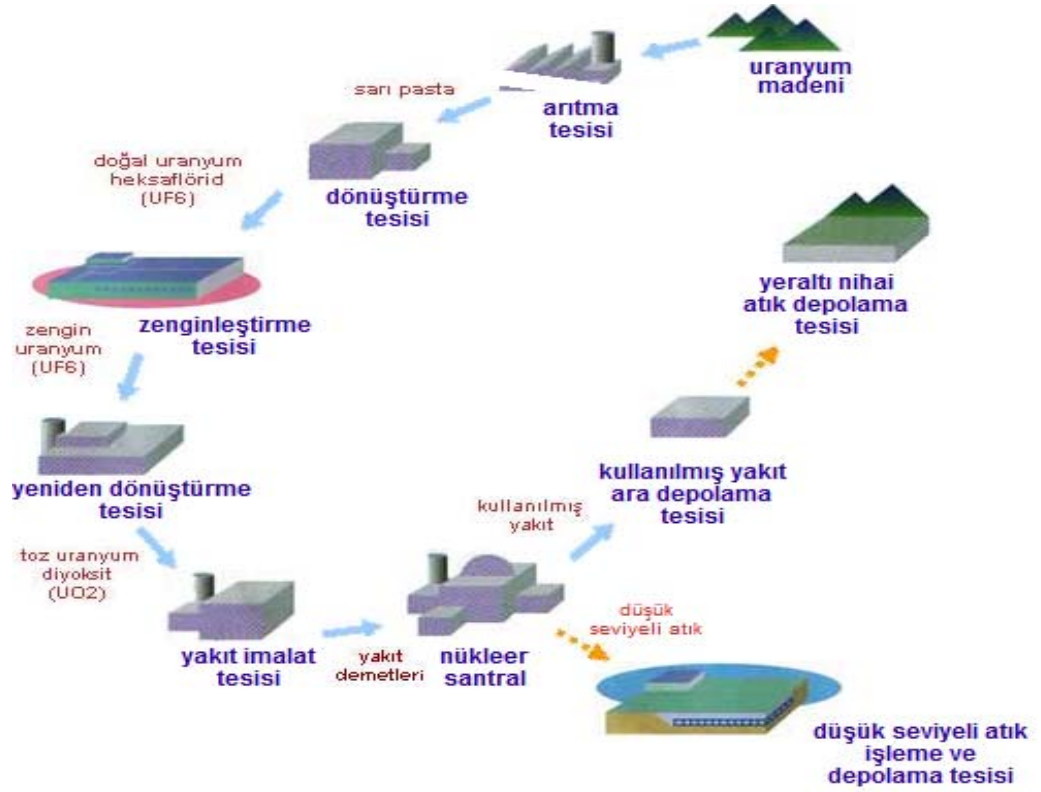
yeniden işlenmesi ya da elden çıkarılması gibi proseslerin tamamı olarak tanımlanabilir. Yakıtın ve reaktörün türüne, yakıt tekrar işleme prosesinin olup olmamasına göre pek çok yakıt çevrimi düşünülebilir. Ancak ticari olarak sadece iki farklı yakıt çevrimi kullanılmaktadır.

#### **Açık( tek-geçişli) Yakıt Çevrimi:**

Cevher, yatağından çıkartılıp yakıt demetleri haline getirildikten sonra reaktörde kullanılır. Kullanılmış yakıt yeniden işlenmez ve reaktör havuzlarında bekletilip koşullandırıldıktan sonra nihai depolamaya gönderilir fakat henüz nihai bir depolama tesisi kurulmamıştır. Açık yakıt çevrimi yeniden işleme tesisi gibi ileri teknoloji isteyen ve işletilmesi pahalı tesislere ihtiyaç duymadığından ve maden kaynaklı uranyum fiyatları çok düşük olduğundan en ekonomik yakıt çevrimi olarak görülmektedir. Ancak ekonomik olma avantajının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Yanmış yakıt içerisindeki yanmamış uranyum ve plutonyum gibi değerli malzemelerin kullanılmadan toprak altına gömülmesi,
- Yüksek seviyeli atık miktarının kapalı yakıt çevrimindekinden daha fazla olmasıdır.

Buna rağmen günümüzde nükleer teknolojiye sahip birçok ülke tarafından ( yaklaşık %80) tercih edilmektedir.

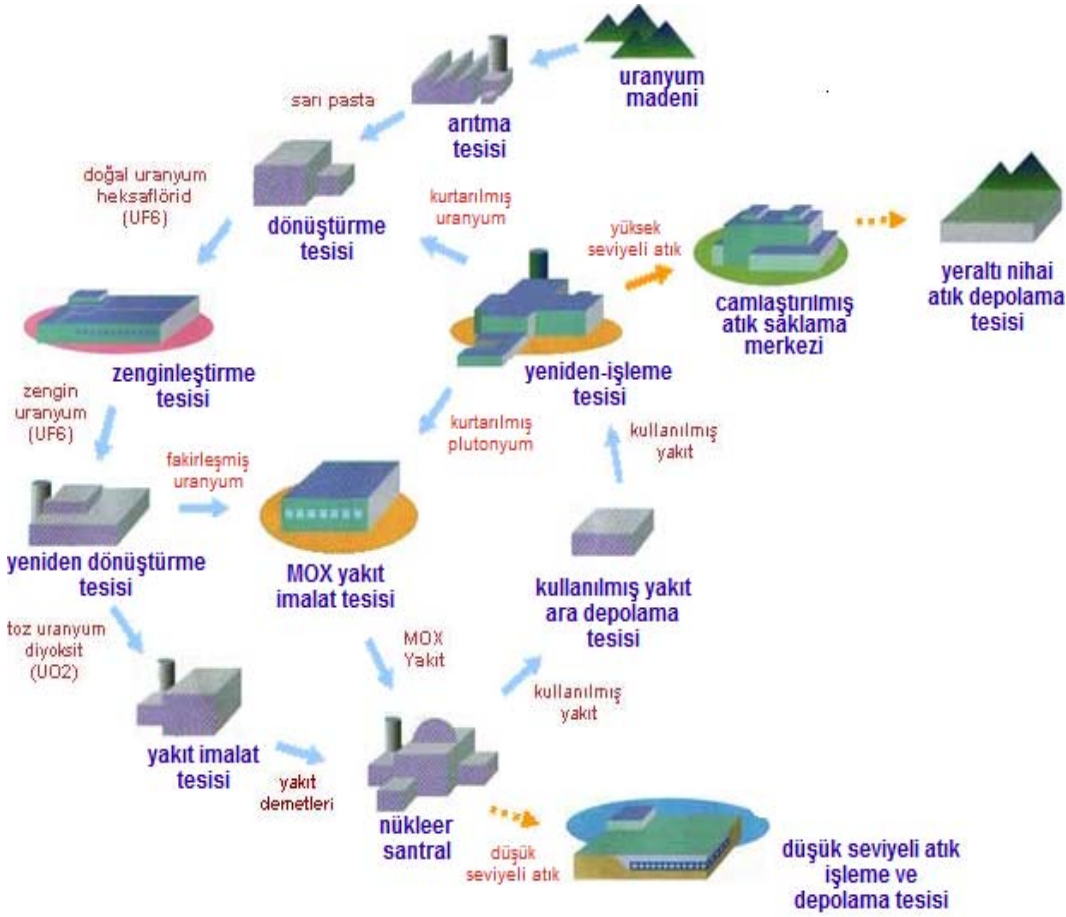


Şekil 2.3 Açık yakıt çevrimi( <http://www.nukleer.web.tr/> )

### Kapalı Yakıt Çevrimi:

Bu yöntemi özellikle 1974 petrol krizi sonrası Fransa ve Japonya gibi ülkeler enerjide dışa bağımlılığı azaltmak için öngörmüşlerdir. Bu yöntemde reaktörden çıkartılan kullanılmış yakıt içerisindeki yanmamış uranyum ve tepkime sonucu oluşan plutonyum ayrıştırılarak tekrar yakıt olarak kullanılmak için yeniden işlenir. Kapalı yakıt çevriminde yeniden-işleme tesisi, MOX yakıt imalat tesisi gibi bazı ilave ek tesisleri kurmak ve işletmek için ileri teknoloji kullanılmalıdır. Ayrıca işletilmesi sırasında yüksek güvenlik standartlarına uyulması gerekmektedir. Bu da yeniden işlemeyle kazanılan yakıtın madenden çıkartılan yakıttan %7-10 daha pahalıya mal olmasına neden olmaktadır. Günümüzde uranyum madeni fiyatlarının büyük ölçüde düşmüş olması kapalı yakıt çevrimi için önemli bir dezavantajdır. Gelecekte uranyum fiyatlarının artması ile kapalı çevrimin ekonomik hale gelebileceği düşünülmektedir. Şu anda kapalı yakıt çevriminin sadece Fransa, Japonya ve İngiltere’de ticari tesisleri vardır. Ayrıca üzerinde çalışılmakta olan plutonyum yakıtlı hızlı üretken

reaktörlerin (FBR) ekonomik hale gelmesinin de kapalı yakıt çevriminin ticari olarak kullanımını arttıracacağı düşünülmektedir.



Şekil 2.4 Kapalı yakıt çevrimi(<http://www.nukleer.web.tr/>)

Nükleer yakıt çevrimi uranyum madenciliği ile başlar. Madenden çıkartılan uranyum %99.3 U-238 ve %0.7 U-235 izotoplarını içerir. Yakıt olarak U-235 kullanılır. U-238 ise nötron ile reaksiyona sokularak yakıt olarak kullanıma uygun plutonyum elde etmede kullanılabilir. Maden filizi arıtma tesislerinde ezilir. Asit veya karbonat ile yıkanarak eritilir. Bu şekilde uranyum ayrıştırılır ve kimyasallarla çöktürülür. Böylece sarı pasta ( $U_3O_8$ ) elde edilir. Yaklaşık %75 uranyum içeren sarı pasta zenginleştirme tesislerinde daha kolay işleyebilmek amacıyla bir dizi işlemden geçirilerek  $UF_6$ 'ya dönüştürülür.  $UF_6$  gazı dönüştürülüp kolayca işlenebilir, sıvıya dönüştürülerek kaplara ve aygıtlara kolaylıkla doldurulup boşaltılabilir, katı halde ise kolaylıkla saklanabilir. Katı

halde zenginleştirme tesislerine getirilen  $UF_6$  gazlaştırılarak U-235ce zenginleştirilir ve başlangıçta %0.7 olan U-235 izotopik konsantrasyonu %3-5 düzeyine çıkartılır. Böylece uranyum nükleer santrallerde enerji üretimine uygun hale gelir. Zenginleştirilmiş  $UF_6$  yakıt imalatına uygun  $UO_2$  tozuna dönüştürülür.  $UO_2$  yakıt imalat tesislerinde yakıt pelletlerine dönüştürülür. Bunlar zirkaloy çubuklara doldurulur ve bu çubuklar bir araya getirilerek yakıt demetleri elde edilir. Yakıt demetleri reaktöre yüklenerak ortalama 3-4 yıl boyunca kullanılır. Yakıt demetleri reaktörden çıkartıldığında %1 oranında U-235 ve U-238'in nötronlarla tepkimesi sonucu oluşan plutonyum içerir. Kullanılmış yakıt santral sahasında belirli bir süre bekletildikten sonra, açık yakıt çevriminde öncelikli olarak ara depolama tesisinde bekletilir ve daha sonra nihai depolama tesisine gönderilir. Kapalı yakıt çevriminde ise kullanılmış yakıt belirli bir süre ara depolama tesislerinde bekletildikten sonra yeniden-işleme tesisine gönderilir. Yeniden-işleme tesislerinde kullanılmış yakıt içerisindeki değerli malzemeler ayrıştırılarak tekrar yakıt haline dönüştürülmek üzere ilgili tesislere gönderilir. Geride kalan yüksek seviyeli atıklar ise camlaştırılmış atık saklama merkezine gönderilir. Camlaştırılmış atıklar soğumaları için 30-50 yıl arası merkezde saklandıktan sonra nihai olarak depolanır.

## **2.3 Radyoaktif Atıklar (IAEA,2003)**

### **2.3.1 Radyoaktif atıkların sınıflandırılması**

Radyoaktif atık; Gaz, sıvı veya katı formda bulunabilen, radyoaktivitesi hükümetler veya yerel kuruluşlar tarafından ICRP'nin (International Commission on Radiation Protection) önerileri ile belirlenen limitleri aşan her türlü atık materyali olarak tanımlanabilir. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansına (IAEA) göre radyoaktif atık, ulusal otoriteler tarafından güvenli olarak adledilen miktardan daha fazla radyonüklid konsantrasyonu içeren ve yakın gelecekte herhangi bir kullanım alanı olmayan herhangi bir materyaldir. TAEK tarafından hazırlanan Nükleer Yakıt Çevrim Dışı Atık Yönetmeliği Taslağında ise, "Radyoaktif Atık: Tekrar kullanılması düşünülmeyen her türlü radyoaktif madde veya radyoaktif maddelerle bulaşmış diğer malzemeler" olarak tanımlanmıştır.

Radyoaktif atıklar tıp, endüstri, araştırma gibi değişik uygulama alanlarında değişik aktivite, fiziksel ve kimyasal durumlarda ortaya çıkmaktadırlar. Radyoaktif atıkların güvenli, ekonomik ve çevresel/toplumsal açılardan kabul edilebilir bir şekilde yönetilmeleri gerekir. Atık yönetimini kolaylaştırabilmek amacıyla radyoaktif atıklar değişik ölçütler çerçevesinde sınıflandırılmaktadırlar. Birçok ülke, uygulanacak atık yönetiminin gerektirdiği özelliklere bağlı olarak değişik atık sınıflandırma sistemi geliştirmiştir. Atıklar sınıflarının gerektirdiği şekilde işlenmekte ve bertaraf edilmektedirler.

Radyoaktif atıklar genellikle radyasyon düzeyi ve aktif kalma sürelerine göre sınıflandırılır. Uluslar arası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından önerilen sınıflandırmaya göre radyoaktif atıklar serbest atık (exempt waste, EW), çok kısa ömürlü atık (very short lived waste, VSLW), çok düşük düzey atık (very low level waste, VLLW), düşük düzey atık (low level waste, LLW), orta düzey atık (intermediate level waste, ILW) ve yüksek düzey atık (high level waste, HLW) olarak 6 farklı gruba ayrılmıştır.

Serbest atıklar(EW): Çok az radyoaktif materyal içerdiğinden dolayı “radyoaktif” olarak sınıflandıramayacağımız ve nükleer düzenleme kontrollerinden muaf atıklardır. TAEK tarafından, “Toplum üyesi kişilerde en çok 0.01 mSv mertebesinde yıllık doz oluşturacak aktivite veya aktivite konsantrasyonu içeren radyoaktif atık” olarak tanımlanmaktadır. (IAEA tarafından tavsiye edilen aktivite konsantrasyonları ele alınan radyonüklidin tipine bağlı olup 0.1 Bq/g’dan 104 Bq/g’a kadar değişiklik gösterir.) Tamir edilen ya da sökülen nükleer tesislerdeki kullanılmış materyaller (beton, sıva, tuğla, metal, vana, boru tesisatı), kimya ve çelik endüstrisinde üretimde kullanılan çeşitli minerallerdeki doğal radyoaktiviteden kaynaklanan atıklar bu muaf atık örnekleridir. Bu atıkları depolamak için özel tesisler kurma çalışmaları Fransa’da devam etmektedir.

Çok kısa ömürlü atık(VSLW): Bozunması için bir kaç yıla kadar depolanan, elden çıkarma, kullanma ve deşarj için kontrolden muaf olan atıktır. Temelde araştırma ve medikal amaçlı kullanılan kısa yarı ömürlü radyonüklitleri içermektedir.

Çok düşük düzey atık(VLLW): Serbest atık kriterlerini karşılamayan fakat yüksek düzey koruma ve izolasyon gerektirmeyen, yakın yüzeylerde depolamaya uygun olan atıklardır. Bu sınıftaki atıklar, düşük aktiviteye sahip toprak ve çakılı içerir.

Düşük düzey atık(LLW): Yüksek aktivite düzeyine sahip kısa yarıömürlü radyonüklitler ile düşük aktiviteli uzun ömürlü radyonüklitleri kapsar. Normal olarak, elbise, eldiven, şişe, şırınga gibi az miktarda ve kısa ömürlü radyoaktif maddelere temas etmiş eşyalar ve araçlar düşük seviyeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Düşük seviyeli atıklara plastik eldivenler kullanarak temas etmek mümkündür, işleme ve taşıma sırasında düşük radyoaktif içeriği sebebiyle zırhlama gerektirmez. Düşük düzey atıklar ortaya çıkan toplam radyoaktif atıkların hacimce %90'nını, radyoaktivite yönünden %1'ini oluştururlar. Bunlar ortama verilmeden önce radyoaktivitelerinin tehlike sınırlarının altına düşürülmesi gerekir. Genellikle kapalı konteynırlarda yakılarak veya sıkıştırılarak hacim azaltılması da uygulanır.

Orta düzey atık(ILW): Daha çok endüstri sektöründe ortaya çıkmaktadır. Nükleer malzemelerle beraber kullanılmış donanımlar veya radyoaktif sıvıları temizlemek için kullanılan iyon-değişim reçineleri bu sınıfa girmektedir. Orta seviyeli atıklar genellikle ihmal edilebilir düzeyde ısı oluşmasına sebep olmakta, fakat çevresindekileri korumak için zırh kullanımı gerektirecek kadar da ısınım salmaktadır. Kullanılmış yakıtların yeniden işlenmesi sırasında, yakıttan arta kalan yapısal metal parçaları da orta seviyeli atık sınıfına girmektedir. Radyoaktivitesi fazla özel koruma kaplarına ihtiyaç duyan orta düzey atıklar tüm radyoaktif atıkların hacimce %7'sini, radyoaktiflik yönünden %4'ünü oluştururlar. Kısa yarı ömürlü olanlar yakılır, uzun yarı ömürlü olanları(genellikle yakıt yeniden işleme tesislerinden kaynaklanır); uygun koşullarda derin yer altı yapılarında zararsız hale gelinceye kadar depolanır.

Yüksek düzey atık(HLW): Yeniden işlemeye sokulmayan kullanılmış nükleer yakıtlar ve yeniden işleme tesisi atıkları bu sınıfta bulunmaktadır. Bu iki tür atık her ne kadar farklı şekil ve biçimlerde de olsa, birçok açıdan aynı şekilde yönetilmektedir. Temel olarak çok yüksek ısınım seviyesine sahip bulunmakta ve

genellikle çok uzun süreler radyoaktif kalmaktadır. Bu atıklar, tüm radyoaktif atıkların hacimce %3'ünü, radyoaktivite yönünden %95'ini oluştururlar. Yüksek oranda ısı yaydıklarından öncelikle üretim yerlerinde soğutma havuzlarında soğutularak ve ilk andaki ısı üretiminin ve radyoaktifliğin azalması sağlanır. Yeniden proseslenecek atıkların taşınması ve ulaşımı da özel önlem altında yapılmalıdır. Derin, kararlı jeolojik oluşumlar içinde gömme genellikle bu tip atığın uzun dönem yönetiminde kullanılması planlanan bir seçenektir. Şimdiye kadar çıkan yüksek seviyeli radyoaktif atıklar geçici depolama yöntemleriyle bekletilmektedir.

### **2.3.2 Radyoaktif atık yönetimi**

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı(IAEA) tarafından hazırlanmış olan Kullanılmış Yakıt ve Radyoaktif Atık Yönetimi Güvenliği Birleşik Sözleşmesi (Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management) isimli anlaşma ile temel güvenlik ölçütleri teknik ve yönetsel açılarından belirlenerek, atık güvenliği uluslararası ölçekte güvence altına alınmıştır.

Uluslar arası Atom Enerjisi Ajansının yayınladığı Radyoaktif Atık Yönetimi Prensipleri genel anlamda;

- İnsan sağlığının ve çevrenin korunması için sınırlar-ötesi birçok ülke tarafından benimsenmiş korunma önlemlerinin atık yönetimi sırasında dikkate alınması,
- Atıkların gelecek nesillere olacak etkisinin bugün kabul edilebilir olandan daha yüksek olmaması ve gelecek nesillere bırakılacak uygunsuz yüklerin engellenmesi,
- Uygun bir ulusal yasal altyapının oluşturulması, bu altyapının bağımsız denetleme birimi tarafından denetlenmesinin sağlanması ve bu hususlarla ilgili sorumlulukların ve yükümlülüklerin açık bir şekilde belirlenmesi,



- Farklı aşamalar arasındaki etkileşimlerde de dikkate alacak şekilde atık oluşumunun mümkün olan en alt miktarlarda gerçekleşmesinin sağlanması,
- Atık yönetimi tesislerinin güvenliğinin uygun bir şekilde garanti altına alınması, hususları sağlanacak şekilde gerçekleştirilmesini talep etmektedir.

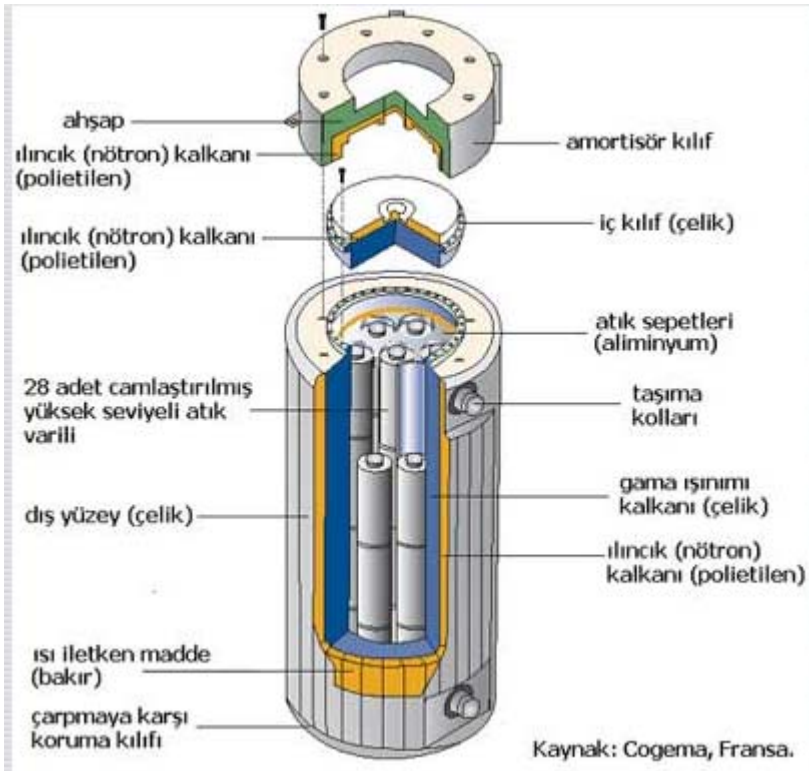
Radyoaktif Atıkların yönetilebilmesi için gerekli olan faaliyetler;

- Oluşan atık miktarlarının en aza indirilmesi,
- Güvenli bir şekilde taşınabilmeleri ve nakliye sırasında korunmanın sağlanabilmesi amacıyla atıkların işlemden geçirilmesi, paketlemesi,
- Ara depolama,
- Nihai depolama, şeklinde sınıflandırılabilir.

*Oluşan atık miktarının azaltılması;* mevcut tesislerde, oluşan atıkların miktarlarını iyi işletme yöntemleri sayesinde, azaltmak mümkün olabilmektedir. Nükleer reaktörlerdeki çok yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle, üretilen birim enerji miktarı başına oluşan atık hacimleri nispeten düşük olmaktadır. Farklı reaktörler ve yakıt çevrimleri, farklı miktarlarda ve türde atıkların oluşmasına sebep olmaktadır. Önemli miktarda radyoaktif atığın fabrikalar, hastaneler, kanser tedavi merkezleri gibi enerji üretimi dışındaki faaliyetler sırasında ortaya çıkmakta olduğu da unutulmamalıdır. Ayrıca, radyoaktif atıklar bütün toplumsal faaliyetler sırasında oluşan zehirli atıkların ancak küçük bir kesimini oluşturmaktadır. Dünyada yaklaşık yılda 10500 ton ağır metal içeren yüksek seviyeli atık ortaya çıkmaktadır. Bugüne kadar 70000 ton ağır metal içeren yüksek seviyeli atık işlenip, oksit yakıt olarak hafif su reaktörlerinde kullanılmış olmasına karşın, dünyada biriken toplam yüksek seviyeli atık miktarı 130000 tonu aşmıştır. Bunun nedeni düşük uranyum fiyatlarından dolayı yakıt yeniden işlemenin tercih edilmemesidir. Nükleer enerjinin en büyük problemi olan atık

sorunundan dolayı nükleer endüstri, bugüne kadar ortaya çıkan yüksek seviyeli atıkları yakan ya da bugünkü reaktörlerle karşılaştırıldığında çok düşük düzeylerde yüksek seviyeli atık üreten yeni tasarım (eriyik tuz, hızlı üretken ve hızlandırıcı güdümlü sistem) arayışlarına gitmektedir.

İşlemden geçirme ve paketlenme; düşük ve orta seviyeli katı atıklar sıkıştırılarak hacimleri küçültülmekte, sıvı atıklar ise oldukları gibi saklanamayacağından katı hale dönüştürülmektedir. Bu işlemlerin ardından, düşük ve orta seviyeli atıklar paketlenerek ara depolama alanlarına veya çelik variller/kutular içinde nihai depolama alanına alınmaktadır. Yüksek seviyeli atıklarda ise, yeniden işleme uygulanmamış kullanılmış yakıt atıkları sadece özel kapların içine konarak ara depolama ve atık depolama alanlarına alınmaktadır. Yeniden işleme tesisi atıkları ise sıvı atıklardır ve camlaştırılarak sabit ve kararlı bir matris yapının içine hapsedilmektedir. Bu türlü sabitleştirilmiş atıklar çok kalıcı ve sağlam olmakta ve uzun süreler hapsedildikleri ortamda hareketsiz halde kalabilmektedir.



Şekil 2.5 Tipik bir yüksek seviyeli camlaştırılmış atık taşıma kabı (<http://www.nukleer.web.tr> (Erişim Tarihi:28.11.2009))

Ara depolama: düşük ve orta seviyeli atıklar yer-altı depolama sahası varsa belirli aralıklarla doğrudan depolara gönderilir. Bir depolama sahası bulunmadığı durumlarda ise bir binada ara depolama alanları kullanılır. Yüksek seviyeli atıklar ise nihai depolamaya gönderilmeden önce soğumaları için ara depolama tesislerinde bekletilmektedir.

Atıkların nihai depolaması: nihai depolama tesislerine yerleştirilen atıkların çok uzun süreli gözetim altında tutulması ve izlenmesi gerekir. Yeraltı depolama alanları yardımıyla, bunların halk ve çevreden güvenli bir şekilde izole edilmiş olacakları öngörülmektedir. Yüksek seviyeli atıkların nihai depolama alanlarında saklanmasına yönelik uzmanlar tarafından kabul görmüş yöntemler bulunsa da, bu konuda özellikle halk kesiminde çok sınırlı bir oy birliği bulunmaktadır. Bu yüzden çözüm konusunda henüz bir karara varılabilmemiş değildir.

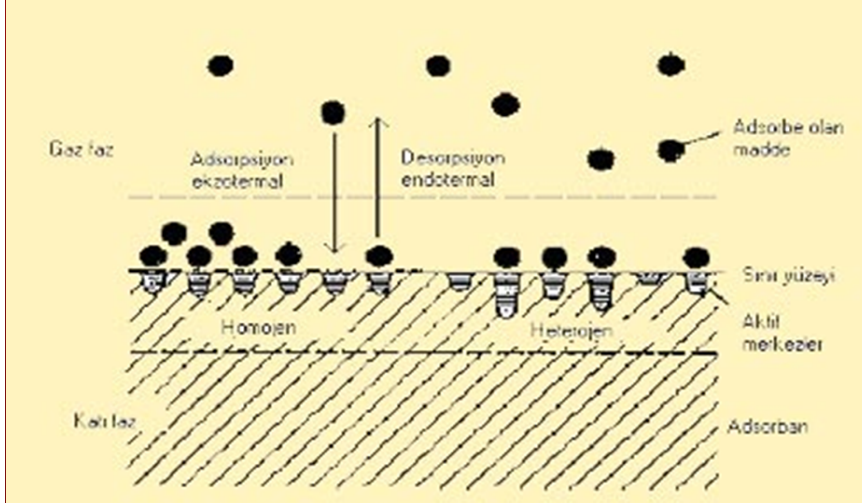
Ülkemizde Radyoaktif Atık Yönetimi ve Depolama tesisleri hususundaki yasal düzenleme 2690 sayılı Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Kanununun 4. Maddesinin (f) bendinde ve "Radyasyon Güvenliği Tüzüğü'nün" 8. Maddesinin (c) bendinde yer almaktadır. Belirtilen yasal yetkiler çerçevesinde TAEK Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi bünyesinde Düşük ve Orta Seviyeli Radyoaktif Atık (LILW) işleme ve geçici depolama tesisi kurulmuş olup, bu tesis faaliyetlerine devam etmektedir. 1989 yılında kurulan ülkemizin tek düşük düzeyli Radyoaktif Atık İşleme Tesisi Radyoaktif Atık Yönetimi Biriminde bulunmaktadır. (<http://www.nukleer.web.tr> (Erişim Tarihi:8.12.2009))

## **2.4 Adsorpsiyon (Kirk-Othmer,1991)**

### **2.4.1 Adsorpsiyon mekanizması ve türleri**

Adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin iki faz arasındaki ara yüzeyde birikmesi olayıdır. Adsorplayan maddeye adsorban ( adsorbent ), yüzeyde tutunan maddeye ise adsorplanan ( adsorbate ) denir. Adsorban yüzeyinde tutunan maddelerin yüzeyden ayrılması olayı ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Birbiriyle etkileşen fazlara bağlı olarak adsorpsiyon sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerinde görülebilir. Adsorpsiyon sistemi, adsorban ile ara yüzey arasında bir dengedir.



Şekil 2.6 Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi

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

### **Fiziksel adsorpsiyon:**

Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem genellikle tersinirdir. Adsorpsiyon ısı  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı (multimoleküller) olabilir.

### **Kimyasal adsorpsiyon:**

Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Çözelti molekülleri ile yüzey uçları arasında kimyasal bağ oluşmasıyla sonuçlanan bir elektron alışverişine dayanır. Adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyona göre oldukça yüksek, yaklaşık olarak  $-200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'dir. Kimyasal adsorpsiyon özel işlem uygulanmazsa geri dönüşümsüzdür ve sadece tek tabakalıdır.

### **Değişim adsorpsiyonu:**

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle meydana gelmektedir. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorban ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. Elektron yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak mümkün değildir. Çoğu adsorpsiyon olayında üç tür birlikte veya ardı ardına görülür.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleşti için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatiftir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatiftir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler(yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon özellikleri, adsorbanın ve adsorplananın cinsine ve miktarına, adsorplananın basıncına, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerine bağlıdır.

### **2.4.2 Adsorpsiyon izotermi**

Adsorpsiyon tamamlandığında oluşan, adsorban yüzeyinde biriken ve çözültide kalan madde derişimi arasındaki denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorplanan madde miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya adsorplanmadan çözültide kalan maddenin denge derişimine bağlayan denklem veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermi sadece adsorplanan madde miktarı ile çözültide kalan maddenin denge derişimi arasında deneysel olarak gözlenebilen ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir.

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerini değerlendirmek ve adsorpsiyon izotermi çizmek için üretilen çok sayıda eşitlik vardır. Bir adsorpsiyon için adsorplanan madde veya adsorbanın özelliklerine göre bu eşitliklerden biri veya bir kaçı daha uygun olabilir. ( Sarıkaya, 1997)

### **Langmuir denklemi:**

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında türetilen ve 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 doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyonudur.'* varsayımına dayanır.

Langmuir izoterm eşitliği,

$$C_e / q = C_e / q_s + 1 / q_s b$$

şeklinde verilebilir. Burada,

$C_e$ : Maddenin çözültideki denge derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$q$ : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

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

$b$ : Langmuir sabitidir. ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C_e$  değerlerine karşı  $C_e/q$  değerleri göz önünde tutularak çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi  $1/q_s$  ve kesim noktası  $1/q_s \cdot b$  değerlerini verir. Langmuir sabiti,  $b$ 'nin düşük bir değere sahip olması adsorbanın adsorblanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $q_s$  adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleşebileceği bağlanma bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı,  $q$  ise katı yüzeyinde bulunan ve adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir (Sarıkaya,1997; Gürboğa, 2004).

### **Freundlich denklemi:**

Langmuir denkleminin uygulanabildiği adsorpsiyon sistemleri dışında ideal olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından Freundlich denklemi geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon potansiyel enerjilerinin üstel olarak dağıldığını kabul ederek türetilen Freundlich izoterm eşitliği, adsorbanın doygunluk kapasitesi ile ilgili bir bilgi vermez.

Freundlich izoterm eşitliği,

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

şeklinde verilir. Burada,

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

$C$ : Maddenin çözeltideki denge derişimini ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),

$n, k$ : Freundlich sabitlerini ifade eder.

Bu eşitlik bir doğru denklemine dönüştürüldüğünde,

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

$\text{Log } q$  ile  $\text{Log } C$  arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden  $k$  ve kesim noktasından gidilerek  $1/n$  değerleri hesaplanır. Burada  $k$  değeri adsorbanın adsorblanan türlere olan ilgisi hakkında genel bir fikir verirken,  $1/n$  değeri ise adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin dağılımı ile ilgilidir.  $1/n$  değerinin ( $0 < 1/n < 1$ ) yüksek olması adsorban yüzeyinde güçlü sorpsiyon kuvvetlerinin etkin olduğu anlamına gelir. (Sarıkaya,1997; Gürboğa, 2004).

### **Dubin-Radushkevich Denklemi**

Dubin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, Langmuir izoterminde olduğu gibi homojen yüzey ya da sabit sorpsiyon potansiyelinin varlığını kabul etmez ve Freundlich adsorpsiyon izotermine alternatif olarak kullanılır.

D-R izoterm eşitliği,

$$C = C_m \exp(-K\varepsilon^2)$$

şeklinde verilir.

Bu eşitlik,

$$\ln C = \ln C_m - K\varepsilon^2$$

şeklinde doğru denkleme dönüştürülür. Burada,

$C$ : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$C_m$ : Adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mol g}^{-1}$ ),

$K$ : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ),

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



R: Gaz sabitini ( $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T: Sıcaklığı (K) ifade eder.

Ortalama Sorpsiyon Enerjisi (E), bir mol maddenin çözültiden katı yüzey üzerine tutunduğunda serbest enerji değişimidir. Ortalama Sorpsiyon Enerjisi,

$$E = (-2K)^{-1/2} \text{ eşitliği ile hesaplanır.}$$

E değeri, adsorpsiyon olayında etkin olan reaksiyon mekanizması ile ilgili fikir verir. Eğer E değeri  $8-16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  aralığında ise iyon değiştirme söz konusudur.  $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetler etkindir.  $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olması durumunda adsorpsiyonda etkin olan mekanizma kimyasal sorpsiyondur (Gürboğa, 2004; Akar et. al., 2006).

### **BET izotermi:**

BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Bu model adsorbanın 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;

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

şeklindedir. Bu bağıntıda,

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

P<sub>0</sub>: T sıcaklığında adsorplanmış olan maddenin doymuş buhar basıncı (atm),

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

c: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabittir.

Bu eşitliğe göre adsorban yüzeyini kaplayan tek moleküler adsorpsiyon tabakasını oluşturmak için gerekli olan gazın hacmi bilindiğinde adsorbanın yüzey alanını hesaplamak mümkündür. Yüzeyi kaplayan tek molekülün filmin yoğunluğu, aynı sıcaklıkta yüzeyde adsorplanan sıvının yoğunluğuna eşit ise adsorplanan her molekülün yüzeyde bir hacim kapladığı kabul edilmiştir.

Apsise  $P/P_0$  değerleri, ordinata  $P/V(P_0-P)$  değerleri yerleştirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $(c-1)/V_m c'$  yi, ordinatı kestiği nokta da  $1/V_m c'$  yi verir. Bu iki eşitlikten yararlanarak  $V_m$ ,

$$V_m = \frac{1}{\text{egim} + \text{kesisme}}$$

eşitliği ile hesaplanır. Bir molekül gaz tarafından kaplanan  $S_0$  yüzeyi bilinirse adsorbanın toplam yüzeyi hesaplanabilir.  $V_m$  hacmindeki molekül sayısı,

$$n = N \frac{V_m}{22400}$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada,

N: Avogadro sayısı,

$V_m$ : °C' de 760 mmHg basıncında ölçülen hacimdir ( $\text{cm}^3$ ).

Toplam yüzeyi ( $S, \text{m}^2$ ) veren eşitlik ise,

$$S = nS_0 \text{ 'dır.}$$

Adsorbanın kütlesi m ise, spesifik yüzey ( $\sigma, \text{m}^2/\text{g}$ ) eşitliği;

$$\sigma = \frac{nS_0}{m}$$

ile hesaplanır. Katı yüzey üzerine adsorplanan gazın azot, argon ve karbon dioksit olması halinde  $S_0$  değerleri sırası ile  $16,2 \text{ \AA}^2$ ,  $14,4 \text{ \AA}^2$ ,  $17,0 \text{ \AA}^2$  dir ( Daniels et. al.,1962; Berkem ve Baykut, 1977).

## 2.5 Baryum ve Özellikleri ( Kirk-Othmer, 1991;

<http://en.wikipedia.org/> (15.11.2009))



Şekil 2.7 Baryum metali ([http://en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org/))

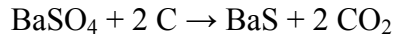
Baryum periyodik cetvelin 2A grubunda beşinci sırada yer alan elementtir. Sembolü Ba olan element havada hemen sarıya dönen gümüşü beyaz renkte bir toprak alkali metalidir. Atom numarası 56 ve atom ağırlığı  $137.327 \text{ g/mol}$ 'dür.

Baryum ilk olarak 1774 yılında İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Sheele tarafından tanımlanmıştır fakat izole edilememiştir. Baryum oksit ilk olarak Guyton de Morveau tarafından barote olarak adlandırılmış, bu isim daha sonra Antoine Lavoisier tarafından barit olarak değiştirilmiştir. İlk olarak izolasyonu ise, 1808 yılında İngiliz kimyacı Humphry Davy tarafından eriyik baryum tuzlarının elektrolizi ile yapılmıştır.

### 2.5.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu

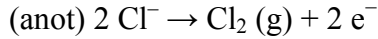
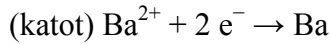
Baryum yer kabuğunda ortalama  $\%0.0425$  konsantrasyonla, deniz suyunda ise  $13 \mu\text{g.L}^{-1}$  civarında bulunmaktadır.

Yüksek reaktivitesi nedeniyle doğada element halinde bulunmaz. *Barite* (baryum sülfat, BaSO<sub>4</sub>) ve *witherite* (baryum karbonat, BaCO<sub>3</sub>) formları ana mineralleridir. *Benitoite* baryum içeren nadir bir cevherdir. En sık bulunan ve en çok kullanılan baryum kaynağı *Barit* madenidir. Doğada sedimentler (tortul, çökelme ile meydana gelmiş ) olarak bulunur. Denizlerin ya da suların taşınmasıyla tabakalar meydana gelmiştir. Genellikle sıcak su çıkan bölgelerde görülür. Beyaz, ağır toz olan baryum sülfat (BaSO<sub>4</sub>), bilinen bütün tuzlar içinde en az çözünenlerden biridir. Baryum bileşiklerinin çoğu, sülfatın sülfüre indirgenmesi yöntemiyle üretilir.



Daha sonra baryum sülfür hidroliz edilerek veya asitle muamele edilerek, klorür, nitrat ve karbonat gibi diğer bileşik formları elde edilir.

Baryum metali ise genellikle eriyik baryum klorürün ( BaCl<sub>2</sub>) elektrolizi ile elde edilir.



Ayrıca baryum oksidin 1100-1200 °C de alüminyum tozlarıyla indirgenmesiyle de baryum metali elde edilir.



Geniş barit rezervleri Çin, Almanya, Hindistan, Fas ve ABD de bulunmaktadır. Dünya barit baz rezervleri (ekonomik rezerv+gelecekte ekonomik olabilecek rezerv) 500 milyon ton civarındadır. Türkiye'deki barit baz rezervleri ise 20 milyon ton civarındadır.

### 2.5.2 Baryum izotopları

Doğal baryum yedi kararlı izotopun karışımıdır. Bu kararlı izotoplar <sup>130</sup>Ba(%0.101), <sup>132</sup>Ba(%0.097), <sup>134</sup>Ba(%2.42), <sup>135</sup>Ba(%6.59), <sup>136</sup>Ba(%7.81),

$^{137}\text{Ba}$ (%11.32) ve  $^{138}\text{Ba}$ (%71.66)'dur. Bunun dışında bilinen yirmi iki izotopu oldukça radyoaktifirler ve milisaniye ile birkaç dakikalık yarılanma süreleri vardır. Bunlar içinde dikkate değer olanlar ise 10.51 yıllık yarılanma ömrüyle  $^{133}\text{Ba}$ , 12.8 günlük yarılanma ömrüyle  $^{140}\text{Ba}$  ve 2.55 dakikalık yarılanma ömrüyle  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  izotoplarıdır.

### 2.5.3 Baryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Baryumun bazı özellikleri Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Baryum yumuşak ve esnek bir metaldir. Diğer metallere göre uçucudur ve destile edilebilir. Isı ve elektriği iyi iletir. Tel ve levha haline getirilebilir. Sıcakta parlak bir alevle yanar. Baryum tuzlarının sarı-yeşil alev renginden faydalanılarak, 0.001 mg baryumun tespit edilebilme imkanı vardır.

Baryum çok aktif bir element olduğundan, bileşiklerinin oluşumundaki serbest enerji (dışarı verilen ısı) çok yüksektir. Bileşiklerinde +2 değerlikli baryum; su, oksijen, azot, hidrojen, amonyak, halojen ve kükürt ile reaksiyon verir. Ayrıca magnezyum, kurşun, platin, silisyum, kalay, çinko, alüminyum ve civa ile amalgam oluşturur. Baryumun, hava veya diğer oksitleyici gazların mevcut olduğu ortamda tutulması, şiddetli reaksiyonu sebebiyle, tehlikelidir. Bu yüzden toz baryum, kuru hava, argon ve helyum gibi inert gaz atmosferinde depo edilir. Yüksek aktifliği sebebiyle baryum toksik adledilir.

Çizelge 2.1 Baryumun Özellikleri

Özellikler	Değerleri
Atom Numarası	56
Atom Ağırlığı, g/mol	137,327
Elektron Konfigürasyonu	[Xe] 6s <sup>2</sup>
Elektron Enerji Seviyeleri	2, 8, 18, 18, 8, 2
Fiziksel Hali	Katı
Yoğunluk, g.cm <sup>-3</sup> ( 20 °C)	3.51
Erime Noktası, °C	727

Kaynama Noktası, °C	1897
Erime Isısı, kJ.mol <sup>-1</sup>	7.12
Buharlaştırma Isısı, kJ.mol <sup>-1</sup>	140.3
Özgül Isı Kapasitesi, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (25 °C)	28.07
Oksidasyon Basamağı	2
İyonizasyon Enerjileri, kJ.mol <sup>-1</sup>	1. 502.9 2. 965.2 3. 3600.0
Atom Çapı, nm	0.222
Kovalent Çap, nm	0.215
Van der Waals Çap, nm	0.268
Kristal Yapısı	Kübik-yüzey merkezli
Magnetik	Paramagnetik
Elektriksel direnç, nΩ.m (20 °C)	332
Termal İletkenlik, W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (300 K)	18.4
Termal Genleşme, µm.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (25 °C)	20.6

#### 2.5.4 Baryumun bileşikleri ve kullanım alanları

Baryumun hemen hemen bütün bileşikleri zehirlidir. Saf baryum, suya karıştırılınca zararsız olduğu halde, baryum tuzları, suda ya da asitlerde erimiş olarak, vücuda girerlerse, şiddetli zehirlenmelere yol açabilirler.

Toprak alkali metallerinin özellikleri birbirine çok benzer. Özellikle kalsiyum, stronsiyum ve baryum diğerlerinden ayrılır. Bunlar suyu ayrıştırarak hidrojen açığa çıkarırlar ve hidroksit (OH) oluştururlar. Karbonatları ısıyla kolayca ayrıştırır fakat baryum karbonat (BaCO<sub>3</sub>) diğerlerine göre en zor ayrışandır. Sülfat bileşikleri ise suda neredeyse hiç çözünmez.

Metalik baryumun teknolojiye kullanım alanı çok azdır. Sadece vakum tesislerinde deoksidan madde olarak kullanımı vardır. Bunun yanında <sup>133</sup>Ba izotopu nükleer fizik çalışmalarında gama-ışını detektörlerinin kalibrasyonunda standart kaynak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca baryum YBCO( yitriyum-baryum-bakır-oksit) süper kondüktörlerinin önemli bir bileşenidir. Baryum-nikel

alaşımaları buji teli yapımında kullanılırken, baryum oksitte floresan lambalarda elektronların serbest kalmasını kolaylaştıran kaplama olarak kullanılır.

Baryum bileşikleri, özellikle barit petrol endüstrisi için çok önemlidir. Barit lastik yapımında ve yeni petrol kuyularının yapımında kullanılır. Ayrıca kurşun, gümüş ve çinko üretiminde kullanılması da önemlidir. En son kullanım alanlarından birisi ise fren balatalarının altlık malzemesi olarak kullanımındır.

Baryum sülfat floresans özelliği olduğundan tıpta kanser teşhislerinde, kâğıt kaplamalarda, boya sanayisinde, plastik, tekstil, mürekkep, kauçuk, batarya ve pil yapımında kullanılır. Boya sanayisinde kullanım amacı kalıcı beyazlık sağlamak veya beyazlatmaktır.

Baryum karbonat ise özel camların yapımında, klor ve sodyum hidroksit üretiminde kullanılır. Fare zehiri olarak ta kullanımı vardır.

Baryum nitrat ve klorat ise havai fişeklere yeşil renk vermek için kullanılır.

Baryum peroksit aluminotermik reaksiyonlarda katalizör olarak ve ağartmada yükseltgen madde olarak kullanılmaktadır.

Baryum titanate ( $BaTiO_3$ ) ise 2007 yılında elektrikli arabalar için yeni nesil bataryalarda kullanılmak üzere önerilmiştir.

## 2.6 Stronsiyum ve Özellikleri (Kirk-Othmer, 1991; [www.epa.gov/](http://www.epa.gov/) (13.11.2009))



Şekil 2.8 Stronsiyum metali (<http://en.wikipedia.org>)

Stronsiyum periyodik cetvelin 2A grubunda kalsiyum ve baryum arasında yer alır. Havada hızlıca sarıya dönen gümüşü bir toprak alkali metalidir. Atom numarası 38 ve atom ağırlığı  $87.62 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir.

İlk olarak 1790 yılında Aldair Crawford ve William Cruikshank radyoaktif olmayan stronsiyumu strontianite minerali içinde İskoçya'da tespit etmişlerdir. Metalik stronsiyum 1808 yılında Sir Humphery Davy tarafından stronsiyum klorür ve civa oksit içeren karışımın elektrolizi ile elde edilmiştir.

### **2.6.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu**

Stronsiyum, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 15. sıradadır ve volkanik kayalarda ortalama % 0.034 konsantrasyondadır. Deniz suyunda en çok bulunan elementlerde ise 5. sırada yer almaktadır.

Celestine (Stronsiyum sülfat,  $\text{SrSO}_4$ ) ve strontianite (stronsiyum karbonat,  $\text{SrCO}_3$ ) formları stronsiyumun ana mineralleridir. Celestine teorik olarak ağırlıkça % 56.4 stronsiyum oksit içerirken, bu oran strontianite de %70.2'dir. Bunlardan celestine tortul yataklarda madencilik tesisleri kurulumu için daha uygun miktardadır. Ama strontianite rezervinin daha az olmasına rağmen, stronsiyumun sıklıkla karbonat formunda kullanılmasından dolayı daha kullanışlıdır.

Metalik stronsiyum eritilmiş stronsiyum klorürün potasyum klorür karışımının elektrolizi ya da stronsiyum oksidin alüminyum ile vakum ve stronsiyum damıtma sıcaklığı altında indirgenmesiyle elde edilebilir. Geçiş noktaları  $235^\circ\text{C}$  ve  $540^\circ\text{C}$ ' de metalin üç allotropu bulunur.

En büyük ticari işletme İngiltere'de bulunmaktadır. British Geological Survey'in 2007 yılı verilerine göre 2/3'lük payıyla Çin stronsiyum üretiminde birinci sıradadır, İspanya ve Meksika da ilk sıralarda yer almaktadırlar.



### 2.6.2 Stronsiyum izotopları

Stronsiyumun bilinen 20 tane izotopu vardır. Doğal haldeki stronsiyum,  $^{84}\text{Sr}$  (0.56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9.86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7.0%) ve  $^{88}\text{Sr}$  (82.58%) olmak üzere 4 kararlı izotoptan oluşmaktadır. Sadece  $^{87}\text{Rb}$  bozunma ürünü olan  $^{87}\text{Sr}$  radyojeniktir.

16 tane radyoaktif izotopu içerisinde en önemlileri 28.78 yıl yarılanma ömrü ile  $^{90}\text{Sr}$  ve 50.5 günlük yarılanma ömrü ile  $^{89}\text{Sr}$ 'dur.

Radyoaktif  $^{90}\text{Sr}$  diğer radyonüklitler gibi 1940'larda yapılan atom bombasını geliştirmeye yönelik nükleer çalışmalar sırasında bulunmuştur. Uranyum ve plütonyumun nükleer reaktör ve silahlardaki fisyonlarının ürünüdür. Nükleer reaktör atıklarında bulunan  $^{90}\text{Sr}$  reaktörü ve reaktör sıvısını kontamine edebilir. 1950 ve 1960 yılları arasındaki atmosferik nükleer silah testleri ve 1986 Chernobyl nükleer kazası sonucunda büyük miktarda  $^{90}\text{Sr}$  oluşmuş ve dünyaya dağılmıştır.  $^{90}\text{Sr}$  beta parçacıkları yayımlayarak  $^{90}\text{Y}$ 'a bozunur. Kimyasal olarak kalsiyum gibi davrandığı için kemiklerde ve dişlerde birikebilir.

### 2.6.3 Stronsiyum'un fiziksel ve kimyasal özellikleri

Stronsiyumun bazı özellikleri Çizelge 2.2 de gösterilmiştir.

Gümüşü renkteki stronsiyumun rengi oksitli yapının oluşmasıyla hemen sarıya döner. Kalsiyumdan daha reaktif olmasına rağmen baryum kadar reaktif değildir.

Stronsiyum yüksek kimyasal reaktivliğinden dolayı birçok element ile reaksiyon vermektedir. Su ile güçlü tepkimeler verdiği ve havada hemen oksitlendiği için su ve hava ile temas edemeyecek şekilde saklanmalıdır. Su, oksijen, azot, flor ve kükürt ile reaksiyona girerek oluşturduğu çeşitli bileşiklerinde +2 değerlidir ve güçlü bir indirgendir. Asitlerle kuvvetli reaksiyona girer ve hidrojen çıkışına neden olur. Nitrik asitle reaksiyonu azot oksitler oluşturur ve hızlıdır. Sülfürik asit ile reaksiyonu ise çözünmeyen sülfatların oluşumundan dolayı çok yavaştır. Stronsiyumun çözünebilir tuzları

asetat, klorür, bromür, iyodür, nitrat, permanganat, sülfür, klorat, bromat ve perklorattır.

Stronsiyum nitrat ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), stronsiyum oksitin veya stronsiyum sülfürün nitrik asit üzerine etkisiyle, sıcakta susuz tuz, soğukta ise hidrate tuz ( $4 \text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde elde edilir. Susuz halde, erime sıcaklık aralığı  $570\text{-}645 \text{ }^\circ\text{C}$ , spesifik ağırlığı ise 2.986 olan renksiz, kristal yapıda bir tozdur. Hidrat formunun ise yoğunluğu  $2.2 \text{ g/cm}^3$  ve erime noktası  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Ticari olarak susuz tuz üretilir. Susuz hali kararludur ancak  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot oksitlerinin varlığında dekompoze olmaya başlar.

Çizelge 2.2 Stronsiyumun Özellikleri

Özellikler	Değerleri
Atom Numarası	38
Atom Ağırlığı, g/mol	87.62
Elektron Konfigürasyonu	[Kr] $5s^2$
Elektron Enerji Seviyeleri	2, 8, 18, 8, 2
Fiziksel Hali	Katı
Yoğunluk, $\text{g.cm}^{-3}$ ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )	2.63
Erime Noktası, $^\circ\text{C}$	769
Kaynama Noktası, $^\circ\text{C}$	1384
Erime Isısı, $\text{kJ.mol}^{-1}$	7.43
Buharlaştırma Isısı, $\text{kJ.mol}^{-1}$	136.9
Özgül Isı Kapasitesi, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )	26.4
Oksidasyon Basamağı	2
İyonizasyon Enerjileri, $\text{kJ.mol}^{-1}$	4. 549.50
	5. 1064.2
	6. 4138.0
Atom Çapı, nm	0.215
Kovalent Çap, nm	0.195
Van der Waals Çap, nm	0.249
Kristal Yapısı	Kübik-yüzey merkezli
Magnetik	Paramagnetik

Elektriksel direnç, $n\Omega \cdot m$ (20 °C)	132
Termal İletkenlik, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (300 K)	35.4
Termal Genleşme, $\mu m \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (25 °C)	22.5

#### 2.6.4 Stronsiyumun bileşikleri ve kullanım alanları

Stronsiyum metali ve alaşımlarının kullanım alanları sınırlıdır. %10 Sr-%20-40 Zn alaşımı ergimiş bakırda deoksidan madde olarak kullanılmaktadır. Sr, silisyum kristallerinin şekil ve boyutlarını değiştirip çok ince dağılım sağladığından Al-Si alaşımlarında aşılama madde olarak kullanılır. Ayrıca atomik çapı büyük olduğundan X ışınlarının nötralize edilmesinde de Sr kullanılmaktadır.

Stronsiyum bileşiklerinin ise çeşitli kullanım alanları vardır. Stronsiyum sülfür (SrS) celestine karbonla reaksiyonu sonucu oluşur. Havai fişek ve fosforesan madde olarak boyalarla kullanılır. Strontianite cevherinin %60'lık asitte çözünmesi sonucu elde edilen stronsiyum nitrat ( $Sr(NO_3)_2$ ), ilaç sanayinde ve aleve verdiği koyu kırmızı renk dolayısıyla havai fişeklerde kullanılır. Stronsiyum oksit (SrO),  $SrCO_3$ 'ün 1400-1500 °C civarında vakum altında kömürle reaksiyonu sonucu oluşur. İlaç sanayinde, havai fişeklerde ve Sr-Ferrit üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Niobyumoksit ve kromseskioksitle reaksiyonu sonucu oluşan Sr-Ni-Kromseskioksit elektrik sanayinde kullanılır. Stronsiyum hidroksit ( $Sr(OH)_2$ )  $SrCl_2$ 'ün soda liçisiyle kristalleşir ve şeker fabrikalarında melasten şekeri kurtarmak için kullanılmıştır. Stronsiyum hekzaferit ( $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ ) elektromotor gücün en ucuz kaynağı olan sabit mıknatıslarda en çok aranan malzemedir. Stronsiyum silikat ise yüksek kaliteli demir üretiminde British Cast Iron Research Association tarafından geliştirilen bir yöntemle kullanılmaktadır. Stronsiyum kromat da kromaj kaplamacılığında düzenleyici olarak kullanılır.

## 2.7 Seryum ve Özellikleri (Molycorp Inc., 1995; <http://en.wikipedia.org>)



Şekil 2.9 Seryum metali (<http://en.wikipedia.org>)

Seryum periyodik tabloda lantanit serisinde ikinci sıradaki elementtir. Atom numarası 58 ve atom ağırlığı 140.155 a.b'dir. Gümüşü, yumuşak ve esnek bir element olan seryum havada kolayca oksitlenir.

Seryum 1803 yılında İsveç'te Jöns Jakob Berzelius ve Wilhelm Hisinger ve onlardan bağımsız olarak Almanya'da Martin Heinrich Klaproth tarafından bulunmuştur. Adını ise iki yıl önce (1801) keşfedilen Ceres astroidinden almıştır.

### 2.7.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu

Seryum yerkabuğunda nadir toprak elementleri içinde en çok bulunandır ve konsantrasyonu ortalama %0.0046'dır. Doğada diğer nadir toprak elementleriyle beraber karışık olarak bulunan seryum, Allanite (orthite)—(Ca, Ce, La, Y)<sub>2</sub>(Al, Fe)<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH), monazite (Ce, La, Th, Nd, Y)PO<sub>4</sub>, bastnasite (Ce, La, Y)CO<sub>3</sub>F, hydroxylbastnasite (Ce, La, Nd)CO<sub>3</sub>(OH, F), rhabdophane (Ce, La, Nd)PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) ve synchysite Ca(Ce, La, Nd, Y)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F gibi pek çok mineral içerisinde bulunur. Bunlardan monazite ve bastnasite en önemli seryum kaynaklarıdır. Ayrıca uranyum, toryum ve plütonyumun fisyon ürünleri içinde de seryum bulunmaktadır.

### 2.7.2 Seryum izotopları

Seryum doğada <sup>136</sup>Ce( % 0.193), <sup>138</sup>Ce(%0.250), <sup>140</sup>Ce(%88.48) ve <sup>142</sup>Ce(%11.07) olmak üzere 4 kararlı izotopun karışımı şeklinde bulunur. <sup>142</sup>Ce'nin çift beta bozunumu yaptığı ve yarı ömrünün 5×10<sup>16</sup> yıldan fazla olduğu öngörülmektedir ama asla gözlemlenememiştir. Seryumun izotopları <sup>119</sup>Ce-<sup>157</sup>Ce

aralığındadır. Karakterize edilen 27 radyoizotopundan en kararlıları  $^{144}\text{Ce}$  (yarı ömrü: 284.893 gün),  $^{139}\text{Ce}$  (yarı ömrü: 137.640 gün) ve  $^{141}\text{Ce}$  (yarı ömrü: 32.501 gün)'dur.

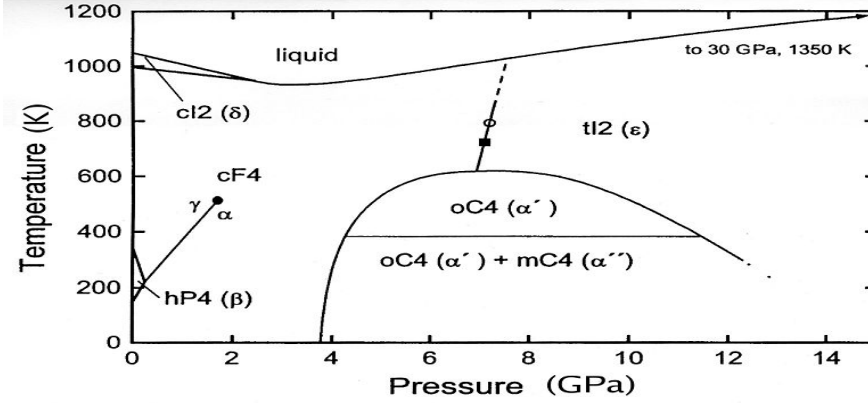
### 2.7.3 Seryumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Seryumun bazı özellikleri Çizelge 2.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Seryumun Özellikleri

Özellikler	Değerleri
Atom Numarası	58
Atom Ağırlığı, akb	140.115
Elektron Konfigürasyonu	[Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Elektron Enerji Seviyeleri	2, 8, 18, 19, 9, 2
Fiziksel Hali	Katı
Yoğunluk, g.cm <sup>-3</sup> (20 °C)	6.770
Erime Noktası, °C	795
Kaynama Noktası, °C	3443
Erime Isısı, kJ.mol <sup>-1</sup>	5.46
Buharlaşma Isısı, kJ.mol <sup>-1</sup>	398
Özgül Isı Kapasitesi, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (25 °C)	26.94
Oksidasyon Basamağı	4,3,2
İyonizasyon Enerjileri, kJ.mol <sup>-1</sup>	1. 534.40 2. 1050.0 3. 1949.0
Atom Çapı, nm	0.181
Kovalent Çap, nm	0.204
Kristal Yapısı	Kübik-yüzey merkezli
Magnetik	Paramagnetik
Elektriksel direnç, nΩ.m (20 °C)	828
Termal İletkenlik, W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (300 K)	11.3
Termal Genleşme, μm.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (25 °C)	6.3

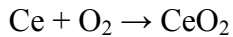
Seryum lantanit serinin ikinci ve en reaktif elementidir. Renk ve parlaklık olarak demire benzemesine rağmen yumuşaktır ve şekillendirilebilir. Seryum radyoaktif olmayan bir element olarak en uzun sıvı aralığına sahiptir.



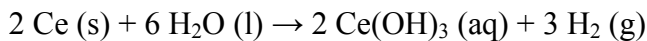
Şekil 2.10 Seryum faz-diagram (<http://en.wikipedia.org/wiki/Cerium>)

Seryumun yükseltgenme basamakları +2, +3 ve +4'dür. +2 az bulunur ve  $CeH_2$ ,  $CeI_2$  ve  $CeS$  olarak görülür. Seryum 3 ve 4 oksidasyon basamakları alkalilik açısından tamamen farklıdır. Seryum (III) kuvvetli bir bazken, seryum (IV) zayıftır. +3 değerlikli lantanitler birbirine çok benzer davranışlar gösterdikleri için diğer nadir toprak elementlerinden ayırmak için seryum +4 değerlikli hale yükseltgenir. Seryum (IV) asidik ortamda güçlü bir oksidanttır ama alkali ortamlarda kararlıdır.

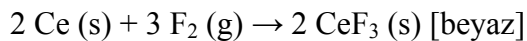
Seryum metali havada yavaşça kararır ve kolayca seryum (IV) oksit formuna yanar;

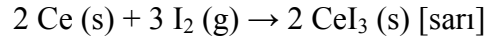
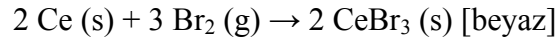
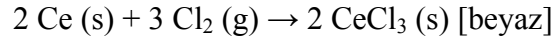


Seryum oldukça elektropozitifdir ve soğuk su ile yavaş, sıcak su ile hızlıca reaksiyon vererek seryum hidroksit oluşturur;

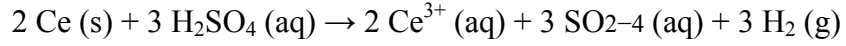


Seryum metali bütün halajonler ile de reaksiyon verir;





Seryum seyreltik sülfürik asit içerisinde çözünür ve renksiz seryum (III) iyonlarını içeren  $[\text{Ce}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$  kompleks yapısını oluşturur;



Seryum nadir toprak karışımları içerisinde amonyak ve hidrojen peroksit ilavesiyle kolayca tespit edilebilir. Eğer seryum varsa sıvı çözeltilerde karakteristik koyu kahverengi bir renk gözlemlenir.

#### 2.7.4 Seryum bileşikleri ve kullanım alanları

Seryum (IV) tuzları kırmızı, turuncu veya sarı renklidirler. Seryum (III) tuzları ise beyaz ya da renksizdirler. Seryum (III) cam yapımında kullanılır, ultraviyole ışığı neredeyse tamamen absorbe eder.

Seryum bileşikleri, cam yapımında hem bileşen, hem de renk giderici olarak kullanılır. Seryum oksit de, cam parlaticı olarak kullanılmaktadır. Petrol arıtımında katalizör olarak kullanılmasının yanında, metalürjik ve nükleer uygulamalarda da yeri vardır. Alaşımları ısıya dayanıklı hale getirmek için, yapılarına katılır.

En bilinen bileşiği seryum (IV) oksittir. Kendi kendini temizleme özelliğine sahip fırın duvarlarında olduğu kadar, kırmızı parlatma tozu olarak da kullanılır. Ayrıca yakıt hücresi elektroliti, katalizör ve suyu ayırıp hidrojen üretmek için seryum (IV) oksit ve seryum (III) oksit ( $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) çemberi olarak kullanılır.

Seryum(III) oksit altın-sarı rengindedir. Motorlu araçlardan CO emisyonunu azaltmak için katalitik dönüştürücü olarak kullanılır. Seryum (IV) oksitin hidrojen ile indirgenmesiyle üretilir. Diğer sıcaklıklarda piroforik Seryum(III) oksit oluşur.

Seryum (IV) tuzları +3 ve +4 değerlikleri alabilen, kuvvetli yükseltgeyici özellik taşıyan maddelerdir. Seryum (IV) tuzlarının hibritleşmemiş elektronik yapıları  $5s^25p^64d^{10}4p^1$  ve  $5s^25p^64d^{10}$  şeklindedir. Seryum (IV) metal iyonu yükseltgen metaller arasında en büyük yükseltgenme potansiyeline sahip elementlerden biridir. Seryum (IV) ve seryum (III) çifti asitli çözeltilerde nötralize olur ve nötralizasyon esnasında seryum (IV) bazik tuzları halinde çöker.

Titrasyonlarda yükseltgen madde olarak amonyum seryum (IV) sülfat  $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$  ve amonyum seryum (IV) nitrat  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  en yaygın kullanımı olanlardır.

Serik amonyum nitrat  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ , turuncu-kırmızı renkli, suda çözünen bir tuzdur. Organik sentezlerde yükseltgen madde olarak ve kantitatif analizlerde standart oksidant olarak kullanılır.



Şekil 2.21 Serik amonyum nitrat/Seryum (IV) sülfat (<http://commons.wikimedia.org>)

Seryumun diğer bileşikleri seryum (III) klorür ( $CeCl_3$ ), seryum (III) karbonat ( $Ce_2(CO_3)_3$ ), seryum (III) florür ( $CeF_3$ ) ve seryum (III) trifat ( $Ce(OSO_2CF_3)_3$ )'tır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Amonyum Seryum (IV) Nitrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , M:548,23 g/mol, Merck

Seryum (III) Nitrat Hekza Hidrat,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M:434,23 g/mol, Merck

Stronsiyum Nitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , M:211,63 g/mol, Merck

Baryum Nitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , M:261,35 g/mol, Merck

Nitrik Asit,  $\text{HNO}_3$ , d:  $\text{g/cm}^3$ , M: g/mol, Merck

Amonyak,  $\text{NH}_3$ , d:  $\text{g/cm}^3$ , M: g/mol, Merck

Sodyum Hidroksit,  $\text{NaOH}$ , M:40.00 g/mol, Merck

Deiyonize su, (18 Mohm, TOC 1-5 ppb)

Sartorius CPS 224 Analitik Terazî

Metroohm 654 pH metre

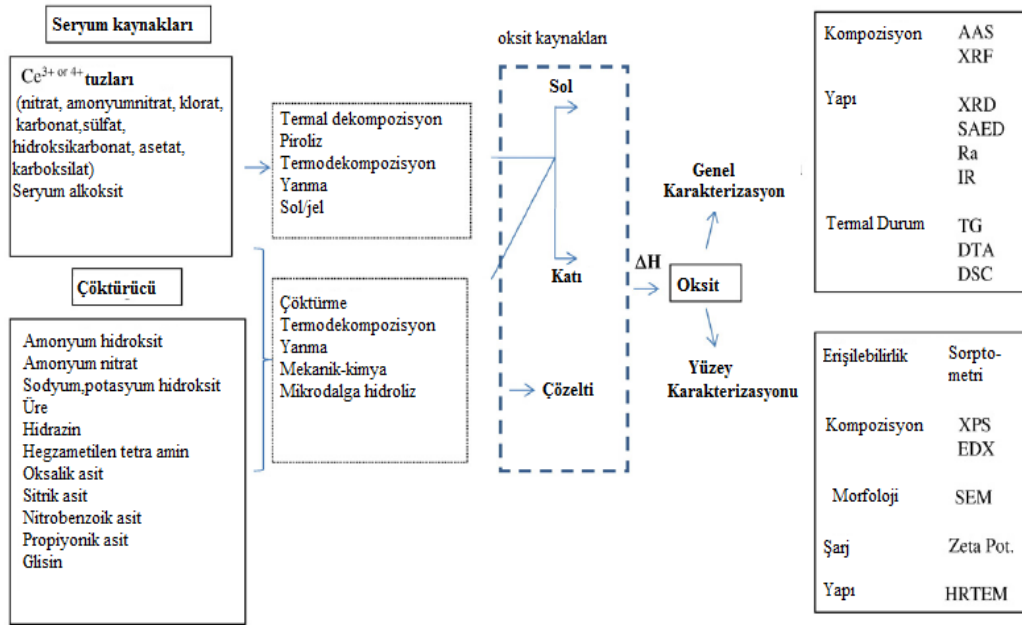
Filtre kağıdı (Whatman No. 41)

Nüve Vakum Etüvü

IKA Kontakt Termometre ve Manyetik Karıştırıcı

Perkin Elmer Optima 2000 DV ICP-OES

### 3.2 Hidrate Seryum Dioksit Tozlarının Hazırlanması



Şekil 3.1 Genel seryum dioksit çöktürme yolları ve karakterizasyon metotları

Şekil 3.1 de seryum dioksit tozu elde etmek için uygulanabilecek genel işlemler ve tozların karakterizasyonu için yapılabilecek analizler gösterilmiştir.

Bu çalışmada hidrate seryum dioksit tozlarının hazırlanmasında 3 farklı çöktürme yöntemi kullanılmıştır.

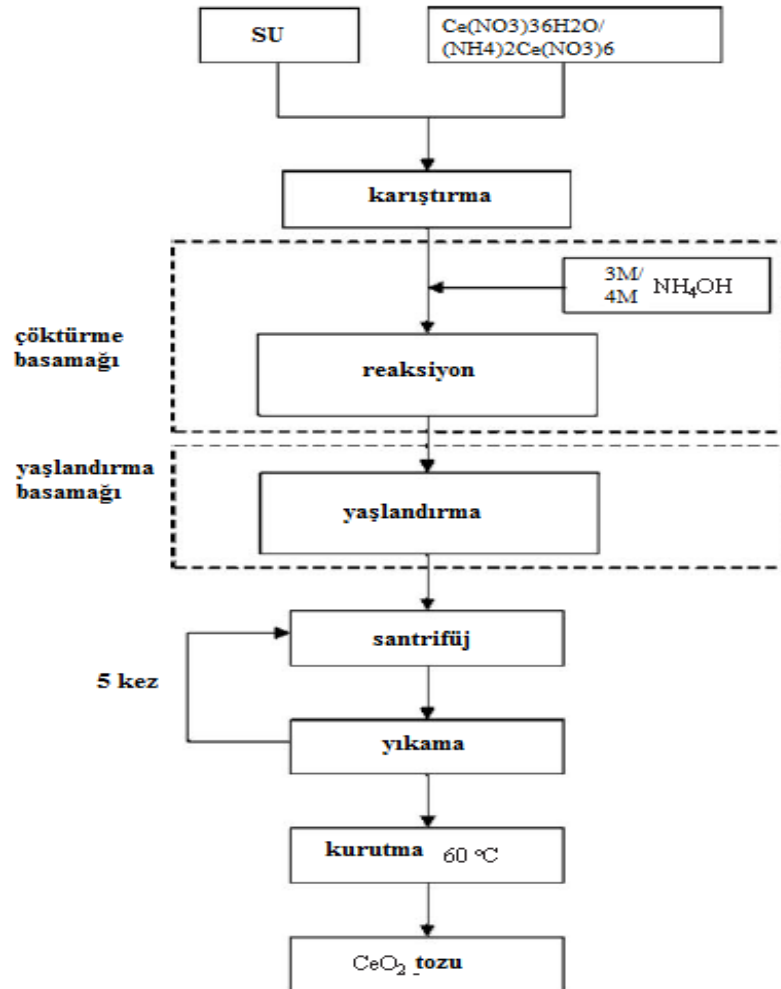
**1.Yöntem:** Bu yöntemde başlangıç materyali olarak seryum nitrat hekza hidrat ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) kullanılmıştır. 0.4M seryum nitrat çözeltisine stokiometrinin 1.65 katı olacak şekilde 3M amonyum hidroksit ilave edilmiştir. Çöktürme oda sıcaklığında, sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Başlangıçta ki berrak çözeltiden çöktürme sonunda sarı renkli yoğun bir çökelek elde edilmiştir. pH ise 3.0'dan 9.20'ye kadar yükselmiştir.

**2.Yöntem:** Bu yöntemde ise başlangıç materyali seryum nitrat hekza hidrat ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), aseton/su sisteminde hazırlanmış, yüzey aktif madde olarak Tween 80 eklenmiştir. 3M amonyum hidroksit ile çöktürme yine oda sıcaklığında ve sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Başlangıç çözeltisinin görünümü berrak, pH'ı 2.70'dir. Elde edilen çökelek ise yine sarı, yoğundur ve pH'ı 9.20'dir.

**3.Yöntem:** Bu yöntemde başlangıç materyali amonyum seryum (IV) nitrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) çözeltisidir. 0.4M amonyum seryum nitrat çözeltisine stokiyometrinin 1.65 katı olacak şekilde 4M amonyum hidroksit çözeltisi ilave edilmiştir. Çöktürme oda sıcaklığında, sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Başlangıçtaki turuncu renkli çözeltiden çöktürme sonunda açık sarı renkli bir çökelek elde edilmiştir. pH ise 0.7'den 9.30'a kadar yükselmiştir.

Her üç yöntem sonunda da elde edilen çökelekler santrifüjlenmiş ve amonyak gibi kirliliklerden arındırmak için defalarca yıkamıştır. Daha sonra 60 °C etüvde 48 saat kurutulmuştur.

Ayrıca 1. ve 3. yöntemle elde edilen çökeleklerin bir kısmı seyreltik nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) içerisinde 48 saat bekletilerek hidrojen formuna da çevrilmiştir.



Şekil 3.2 Genel çöktürme prosesi akım şeması

### 3.3 Uygun Adsorbannın Seçimi

Elde edilen beş farklı yapıdaki tozdan uygun olanının seçilebilmesi için, tozların baryum ve stronsiyum alımları incelenmiş, % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

Tozların baryum ve stronsiyum alım denemelerinde 'batch (kesikli) yöntem' tekniği kullanılmıştır. 100 mg.L<sup>-1</sup> baryum ve stronsiyum içeren 25ml'lik Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltilerinin pH'ları 7, 9, 10 ve 11 olacak şekilde seyreltik nitrik asit ve seyreltik amonyak kullanılarak ayarlanmıştır. Tozlardan 0.100'er g ilave edilen çözeltiler termostatlı su banyolu çalkalayıcıda 25°C'de 2 saat çalkalanmıştır. Çalkalamadan sonra katı adsorbanlar süzme işlemi ile çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Adsorbanlar tarafından tutulmadan çözeltilerde kalan baryum ve stronsiyum iyon derişimleri ICP-OES ( Optima 2000 DV model) cihazı ile ölçülmüştür. Cihazda örneklerin derişimlerinin okunabilmesi için ilk olarak hazırlanan standart çözeltilerle baryum ve stronsiyum için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Örneklerin ölçülmesiyle elde edilen denge derişimleri ve başlangıç derişimleri göz önünde bulundurularak tozların %adsorpsiyon verimleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Bütün bu denemeler sonunda amonyum seryum nitrattan yola çıkılarak hazırlanan tozun hidrojen formunun uygun adsorban olduğuna karar verilmiştir.

### 3.4 Baryum ve Stronsiyum Alım Denemeleri

Baryum ve stronsiyum alım denemeleri uygun adsorban olarak seçilen amonyum seryum nitrattan yola çıkılarak hazırlanan hidrate seryum dioksit ile gerçekleştirilmiştir. Ortam pH'ının, baryum ve stronsiyum başlangıç derişimlerinin, sıcaklığın ve çalkalama süresinin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Baryum ve stronsiyum adsorpsiyonlarına ilişkin adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuş ve termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.4.1 pH etkisi

Hidrate seryum dioksit tozu üzerine baryum ve stronsiyum iyonlarının alımında pH'ın etkisini gözlemleyebilmek için  $Ba(NO_3)_2$  ve  $Sr(NO_3)_2$  stok çözeltilerinden 10'ar ml'lik  $50mg.L^{-1}$  derişimli çözeltiler hazırlanmış ve seyreltik  $NH_4OH$  ve  $HNO_3$  yardımıyla pH'ları 5, 7, 9, 10 ve 11 olarak ayarlanmıştır. 0.100 er g adsorban ilavesinden sonra  $25\text{ }^\circ C$ 'de 2 saat süreyle termostatlı su banyolu çalkalayıcıda çalkalanmıştır. ICP-OES cihazında yapılan ölçümler yardımıyla % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

### 3.4.2 Baryum ve stronsiyum derişimlerinin etkisi

$Ba(NO_3)_2$  ve  $Sr(NO_3)_2$  stok çözeltilerinden 50ppb-200ppm aralığında farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve pH'ları seyreltik  $NH_4OH$  ve  $HNO_3$  yardımıyla 10.70'e ayarlanmıştır. 10'ar ml'lik çözeltiler 0.100 er g adsorban ilavesinden sonra  $25\text{ }^\circ C$ 'de 2 saat süreyle termostatlı su banyolu çalkalayıcıda çalkalanmıştır. ICP-OES cihazında yapılan ölçümler yardımıyla % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

### 3.4.3 Sıcaklık etkisi

Baryum ve stronsiyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için stok çözeltilerinden 10'ar ml'lik  $50\text{ }mg.L^{-1}$  derişimli çözeltiler hazırlanmış ve seyreltik  $NH_4OH$  ve  $HNO_3$  yardımıyla pH'ları 10.70 olarak ayarlanmıştır. 0.100 er g adsorban ilavesinden sonra 2 saat süreyle termostatlı su banyolu çalkalayıcıda  $25, 30, 40, 50, 60\text{ }^\circ C$ 'lerde çalkalanmışlardır. ICP-OES cihazında yapılan ölçümler yardımıyla % adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

### 3.4.4 Çalkalama süresinin etkisi

Baryum ve stronsiyum adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi incelenirken derişimleri  $50\text{ }mg.L^{-1}$ , pH'ları 10.70 olan 10ml'lik çözeltiler 0.100 er g adsorban ilave edilerek, termostatlı su banyolu çalkalayıcıda 15, 30, 60, 120 ve 240 dakikalık sürelerle çalkalanmıştır. % Adsorpsiyon verimleri ICP-OES cihazında yapılan ölçümlerle hesaplanmıştır.

### 3.5 Kullanılan Analiz Yöntemleri

#### 3.5.1 X-Işını kırınımı (XRD) (Aras ve Tunalı, 1980; Gündüz, 1999)

Birçok analiz yöntemi katı materyalleri karakterize etmek için kullanılır. X-ışını kırınımı da kristallerin karakterize edilmesinde kullanılan enstrümantal analiz yöntemlerinden biridir. X-ışını kırınımı metoduyla, X-ışınları kullanılarak moleküllerin geometrileri veya şekilleri bulunur. XRD birçok jeolojik araştırmada, taramalı elektron mikroskobu gibi diğer analiz yöntemlerini tamamlar. XRD sayesinde mineraller hızlı ve güvenilir bir şekilde tanımlanır. Eğer numune karışım ise, XRD verileri ile bulunan farklı minerallerin oranlarını belirlemek için analiz edilebilir. 1919 da A.W.Hull ‘ Kimyasal Analizlerde Yeni Bir Yöntem’ adlı yayınında her kristal maddenin bir kırınım yapısı verdiğine, aynı maddenin her zaman aynı yapıyı verdiğine ve bir karışım içinde ki maddelerin birbirlerinden bağımsız olarak kendi kırınım yapılarını verdiklerine özellikle değinmiştir. Ayrıca XRD analizi ile minerallerin kristallik derecesi, ideal yapılarından olası bozunmaları ve yapılarında su içeren minerallerin hidrat derecesi belirlenebilir.

Günümüzde 50000 inorganik 25000 organik kristalin kırınım modelleri toplanmış, manyetik veya optik ortamlarda standart olarak saklanmaktadır.

Katı maddeler amorf veya kristal yapıda olabilir. Amorf yapılarda atomlar düzensiz bir yapıdadırlar. Kristal yapılarda ise iyon, atom, molekül gibi birimler bir düzen içinde bir araya gelerek belirli geometrik şekiller oluştururlar. Katı maddelerin %95’i kristal olarak tanımlanabilir. Kristallerde belirli açılarla birbirini kesen ‘kristal yüzleri’ olarak adlandırılan düzlemler vardır. Kristal yüzleri atom, iyon veya moleküllerin belirli bir düzene göre istiflenmesinden dolayı oluşur. Şekilleri ve aralarındaki açılar katılar için önemli bir ayırt edici özelliktir.

Kristallerdeki atom ya da moleküller arasındaki uzaklığın ölçülmesi katının yapısı hakkında bilgi verir. Kristal yapının incelenmesinde X-ışınlarından

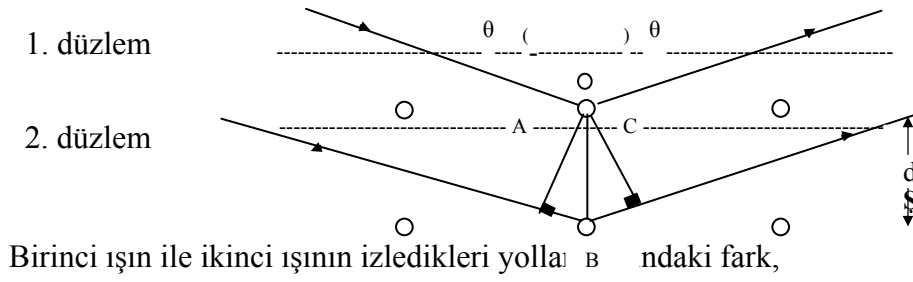
yararlanılmasının nedeni dalga boylarının ( $0,1-100\text{\AA}$ ) katı veya sıvılarda yer alan atomlar arasındaki mesafe kadar kısa olmasıdır.

X ışınları, vakum altında, ısıtılmış katot ve anot içeren büyük bir tüpte üretilir. Katot tarafından salınan elektronlar, katot ve anot arasındaki yüksek voltajlı ( $15-60\text{kV}$ ) ortamda hızlanarak, çoğunlukla bakır ve molibdenden oluşan anoda çarparlar. Çarpan elektronların enerjisi anodu oluşturan metalin atomlarına geçer ve elektronlarını daha yüksek bir enerji düzeyine çıkarır. Bu yüksek düzeydeki elektronlar daha düşük enerjili düzeye indikleri zaman enerjiyi X-ışınları şeklinde yayarlar. Bu X-ışınlarının dalga boyu anodun karakteristiğidir.

Bu X-ışınları koşullandırılır ve iyice öğütülmüş ( genellikle 10 mikrondan daha küçük ) örneğin üzerine yönlendirilir. Bir detektör tarafından algılanan X-ışını sinyalleri mikroişlemci tarafından veya elektronik olarak sayım oranına dönüştürülür.

Kristallerin incelenmesinde, X ışınları belirli bir  $\theta$  açısıyla kristal yüzeyine gönderilir. Işınlar kristal 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. Işığı elektromanyetik dalga olarak düşünürsek aynı fazlı iki dalga girişim sonucunda genliği iki katına çıkmış bir ışın gibi davranır. Böyle bir girişim ekranda parlak leke oluşturur. Karşıt fazlı iki ışın da birbirini yok ederek siyah leke oluştururlar. Lekeler belirli bir düzen içinde sıralanmışlardır ve incelenen maddede atom veya moleküllerin düzenlenişi ve atomlar arasındaki uzaklıklar hakkında detaylı bilgiler verirler.

Işınlar kristalin birbirini izleyen katmanlarındaki atomlarla etkileşerek kırınıma uğrarlar. Bu ışıklardan yüzeydeki atomla etkileşen ışın en kısa yol, içerdeki atomlarla etkileşenler ise daha uzun yollar izlemektedirler. Paralel bir X ışını demetinin ardışık iki kristal düzlemi üzerinde yansıması Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



$\Delta l = AB + BC$  Şekil 3.3 Paralel bir X ışını demetinin ardışık iki kristal düzlemi üzerinde yansımaları

$\Delta l = 2AB$  dir.

Bu fark katmanlar veya iki atom arasındaki uzaklık  $OB = d$  cinsinden gösterilebilir.

$$\sin \theta = \frac{AB}{d}$$

Parlak lekenin oluşması için izlenen yollar arasındaki uzaklık farkı, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam sayılı katları olmalıdır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Burada  $n$ , tam sayıdır. Kristal yapının incelenmesinde kullanılan bu bağıntıya Bragg eşitliğidir. Bragg eşitliği kullanılarak kristalde birbirini izleyen düzlemler arasındaki mesafe ( $d$ ) hesaplanır. Bu değer kristal türleri için karakteristiktir.

Bir kristalde birbirinden farklı kristal düzlemlerinin birbirinden ayırt edebilmek için adına Miller indisleri denilen bir yazılım dili kullanılır. Bunun için kristal ağız düzleminin (yani düzgün kristal düzlemleri)  $x, y, z$  koordinat sisteminde  $x, y, z$  eksenleri ile kesim noktaları olan  $A, B, C$  noktaları ile belirlenir.  $A, B, C$  koordinatlarının tersi olan  $1/A, 1/B, 1/C$  değerleri bulunduktan sonra bu üç kesir için ortak payı veren  $D$  sayısı hesaplanır. Bu durumda;  $h = D/A, k = D/B, l = D/C$  şeklinde tanımlanan  $h, k, l$  tamsayı değerleri ağız düzleminin koordinat eksenindeki konumunu belirleyen indisleri verir.

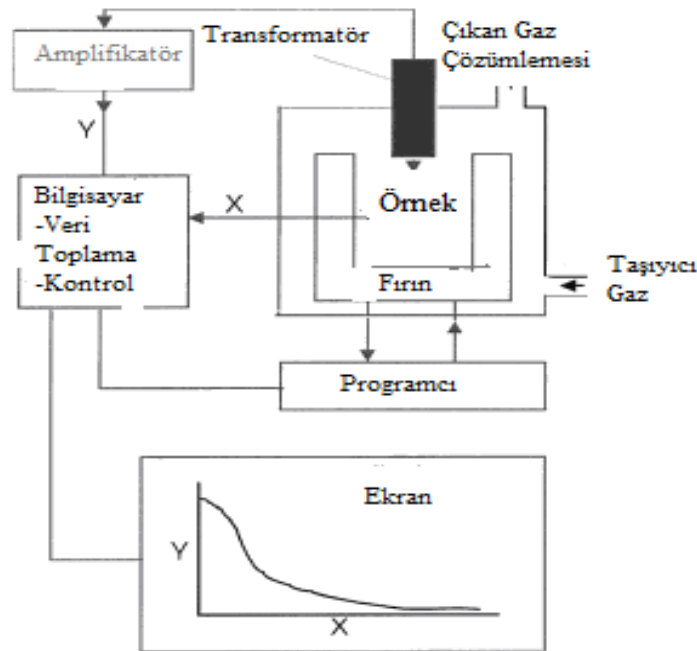


### 3.5.2 Termal analiz yöntemleri (Gündüz,2002)

Termal analiz yöntemleri kullanılarak kontrollü sıcaklık programları altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Termomekanik Analiz (TMA), Dilatometri (DIL), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Dielektrik Termal Analiz (DEA), Çıkan Gaz Çözümlemesi (EGA), Termal-optik Analiz (TOA) sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı özelliklerin ölçümüyle materyallerin karakteristik analizlerinde kullanılan termal analiz yöntemleridir.

#### Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal analiz yöntemlerinden termogravimetrik analiz daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemek için tercih edilir. Ancak termogravimetrik olarak elde edilen bilgiler öteki termal metotlarla elde edilen bilgilerden sınırlıdır. Bu metotla sadece bozunma, oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonlar incelenir. TGA, DTA, FT-IR ve MS gibi tekniklerle bir arada kullanılır.



Şekil 3.4 Bir termal analiz enstrümanının genel şeması

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

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

- Hassas bir terazi,
- Fırın,
- Mikrobilgisayar/mikroişlemci,
- İnert gazlı bir temizleme sistemi,
- Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemi, olmak üzere beş temel parçadan oluşur.

Termoterazi cihazı ile örnek hem ısıtılır hem de kütlesindeki değişim izlenir. İlk ve son sıcaklık, sıcaklıktaki artış hızı kontrollü olarak ayarlanır. Fırın sıcaklığı bir sıcaklık algılayıcı cihaz (termal sıcaklık çifti, thermocouple ) ile izlenir. Kütle ölçümleri ise yüksek duyarlılığa sahip mikro terazilerle yapılır. Terazi kolu kuvarstan yapılmıştır ve bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulur. Terazinin koluna ışığa duyarlı null dedektör bağlanır. Terazide oluşan hareket, dedektör üzerinde ışık demetinde gerçekleşen sapmanın gözlenmesiyle saptanır. Işık demetindeki sapma elektromıknatıstan geçen akımın değişmesine neden olur. Bu akım incelenen örneğin kütlesine bağlıdır ve izlenir. Oluşan elektrik sinyalleri monitörde görüntülenir.

Termogravimetrik analiz cihazında örneği ve fırını bir gaz ile sürekli temizleyen bir sistem vardır. Çalışmanın inert atmosferde yapılması gerekliyse fırın azot ya da argon gazıyla, oksitleyici bir ortam gerekliyse hava ya da oksijen ile temizlenir. Bilgisayar kontrolü ile yapılan bu işlemler, bazı cihazlarda bulunan sistemler ile analiz esnasında kesilir ya da değiştirilir.

### **Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Diferansiyel termal analiz yöntemiyle ısı adsorplayan ya da salan bir maddede gerçekleşen, bozunma gibi kimyasal ya da buharlaşma gibi fiziksel değişimler saptanır. Sıvı ya da katı olabilen örneklerin ağırlığı genelde 5-15mg'dır. DTA, belirli hızda, aynı koşullarda ısıtılan ya da soğutulan örnek ve inert referans madde arasındaki sıcaklık farkını ölçer.

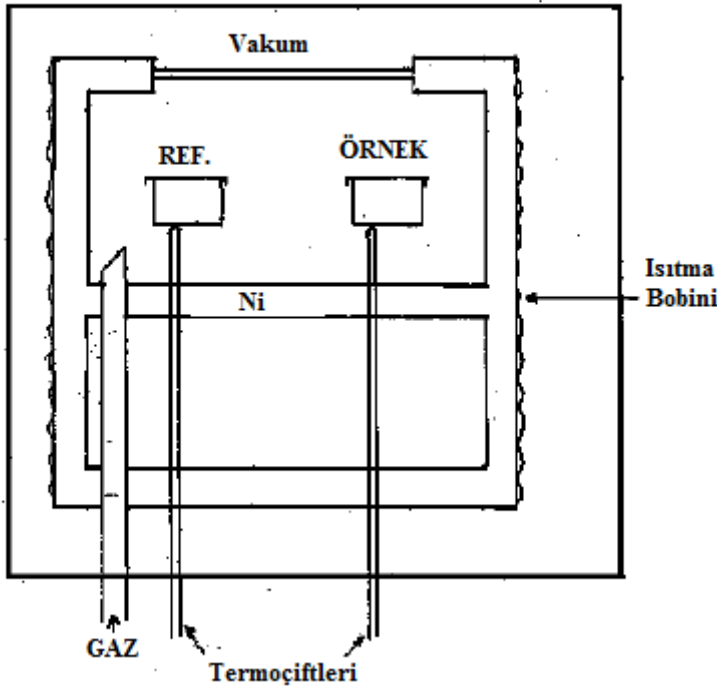
Diferansiyel termal analiz yönteminde, örnek ile reaktif olmayan referans maddeye (standart) kontrollü bir sıcaklık programı uygulanır. Bu uygulamada cihazın sıcaklığı sabit olarak artırılır. Örnek ile standart madde arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeden biri için kontrollü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak devamlı kaydedilir ve bir diferansiyel termogram elde edilir.

DTA ile elde edilen termogram referans maddesinin sıcaklığına bağlı olarak örnek sıcaklığının arttığı ya da azaldığı proseslere karşılık gelen çeşitli pikler gösterir. Diferansiyel termal analiz pikleri, sıcaklığın artmasıyla maddede meydana gelen fiziksel değişimler ve maddenin girdiği kimyasal reaksiyonlardan ileri gelmektedir.

Piklerin görüldüğü sıcaklık kalitatif, pik alanı ve yüksekliği ise kantitatif analiz için kullanılır. Piklerde gözlenen yukarıya doğru sapmalar ekzotermik reaksiyonların, aşağıya doğru sapmalar ise endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini gösterir. Endotermik olan fiziksel değişimler genel olarak; desorpsiyon, erime, buharlaşma, süblimleşme, kimyasal reaksiyonlar ise bozunma, dehidrasyon ve indirgenmedir. Ekzotermik olan fiziksel değişimler; absorpsiyon ve kristalizasyon, kimyasal reaksiyonlar polimerleşme ve oksitlenmedir.

Diferansiyel termal analiz cihazları genel olarak;

- Termoçiftlere bağlı örnek ve referans kabı, seramik ya da metal blok,
- Fırın,
- Sıcaklık programcısı,
- Kayıt sistemi parçalarından oluşur.



Şekil 3.5 Genel bir DTA şeması

Diferansiyel termal analiz cihazlarında, kullanılan fırında örnek ve referansı koymak üzere iki ayrı kap bulunur. Bu kapların dış yüzeylerine çok yakın yerlere iki ayrı termocift yerleştirilir. Referans olarak genellikle cam boncuk, silisyum karbür, alümina gibi sıcaklığa karşı inert bir inorganik madde kullanılır. Numuneye ait termociftin çıkış potansiyeli bir mikrobilgisayara bağlanır. Bu bilgisayar bir yandan numunenin sıcaklığını muntazam olarak önceden programlanan hıza göre yükseltirken, öte yandan fırına giren akım

şiddetini kontrol eder. Cihazda ayrıca numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen  $\Delta E$  potansiyel farkı yükseltılarak  $\Delta T$  sıcaklık farkına çevrilir ve ordinat eksenine kaydedilir. Böylece differansiyel termogram elde edilir.

Fırın ve sıcaklık programlayıcıları TG'de kullanılanlar ile benzerdir. Çalışmalar fırın içinde vakumlu, inert, reaktif, yükseltgen gibi çeşitli ortamlarda yapılabilir.

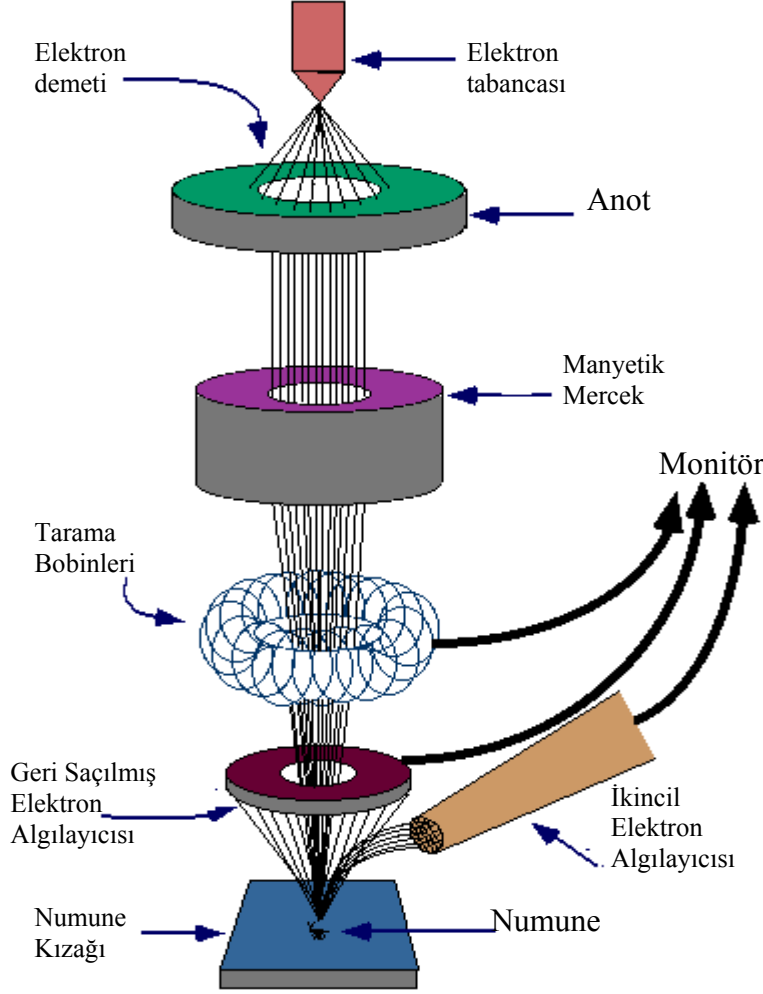
### **3.5.3 Taramalı elektron mikroskobu(SEM)( S.L. Flegler, 1993; <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) örneklerin yüzeyini yüksek enerjili elektron demetiyle tarayarak görüntü elde eden bir tür elektron mikroskobudur. Elektronun atomla etkileşmesiyle örnekten örneğin yüzey topografyası, kompozisyonu ve elektrik iletkenliği gibi diğer bazı bilgileri içeren sinyaller alınır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu;

- Optik Kolon,
- Numune Hücresi,
- Görüntüleme Sistemi, olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

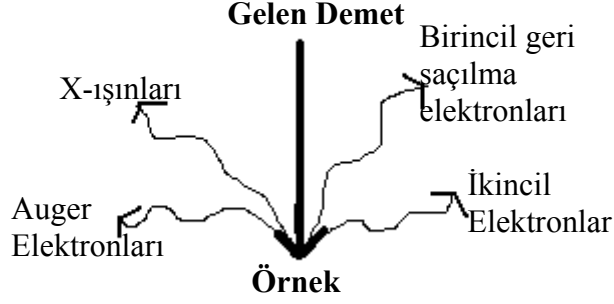


Şekil 3.6 SEM cihazının şematik yapısı. (<http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>)

Optik kolon kısmında elektron tabancası ile üretilen elektron demeti mikroskoba doğru vakum altında dikey bir yol izler. Elektron demeti ilk olarak yüksek gerilimin uygulandığı anot plakasından geçer ve elektronlar numuneye doğru hızlanır. Kolonda ayrıca ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonucu oluşan girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur.



Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse, topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı, bir açı

altında tutulup sinyaller toplandığında gölge görüntüsü elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

SEM analizi vakum altında yapıldığından ve görüntü elde etmek için elektronlar kullanıldığından numunelerin özel olarak hazırlanması gerekir. Su vakum altında buharlaşacağından tamamen uzaklaştırılmalıdır. Tüm metaller iletken olduklarından ön hazırlık gerektirmezler. Ametal örnekler ise ‘püskürtümle kaplayıcı’ kullanılarak ince katman bir iletken malzeme ile kaplanır.

### **3.5.4 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, (ICP-OES) (Dean,1992; Perkin Elmer, 2000)**

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer), birçok elementin aynı anda hem nitel hem de nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Kimya, biyoloji, ilaç sanayi ve çevre gibi alanlarda 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 ve 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 10000K’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 salarlar. 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;

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

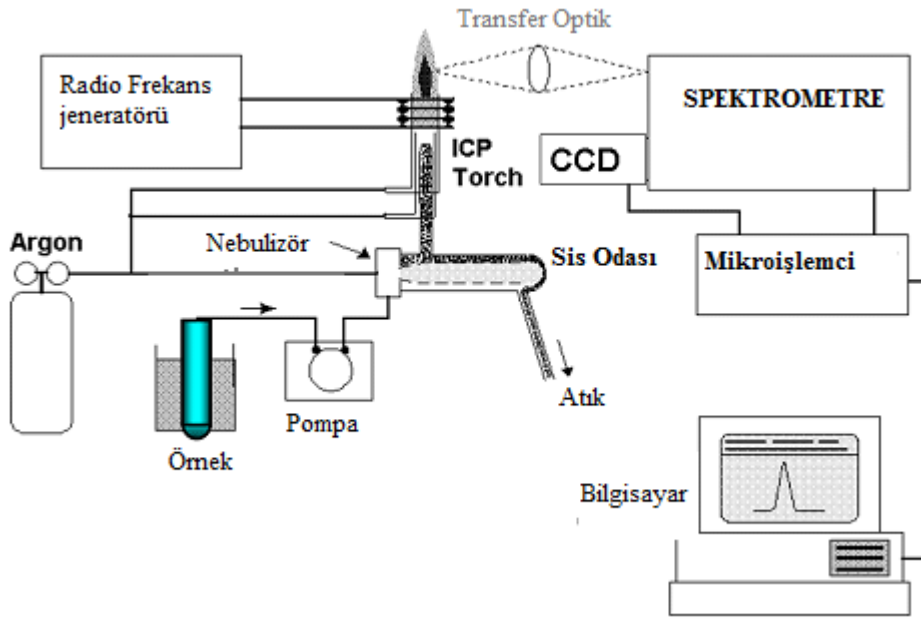
ICP-OES cihazı ICP ve optik spektrometre kısımlarında oluşmaktadır. ICP torch 3 adet yoğunlaştırılmış kuvars cam tüp ve torch çevresinde radyo frekansı (RF) jeneratör bobini içerir. Torch'un açılmasıyla, su soğutmalı indüksiyon bobini içerisinde argon bulunan oldukça küçük bir hacimde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Plazma sıcaklığı 7000-10000K arasındadır.

Örneğin sisteme giriş yaptığı kısım bir peristaltik pompa, sisleştirici (nebulizer) ve sis odasından (sprey 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.

Yayımlanan ışık, spektrometrede dalga boyu bileşenlerine göre ayrılmaktadır. Spektrometrelerde aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir element ölçülebilir veya çoklu dalga boyunda çoklu element belirlenebilir.



Şekil 3.7 ICP-OES Sistemi  
([http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp\\_oes\\_01\\_optima\\_7x00\\_dv.html](http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp_oes_01_optima_7x00_dv.html))

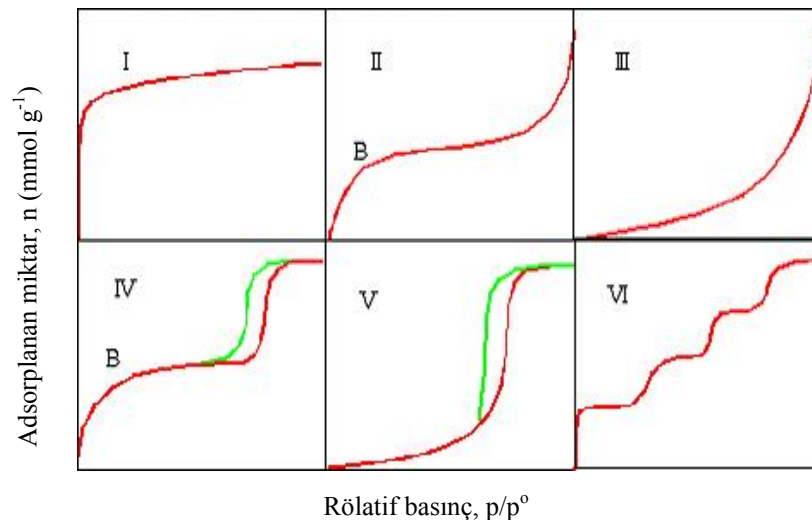
### 3.5.5 Yüzeysel alan ve por analizi ( Webb and Orr, 1997; Lu and Zhao, 2004)

Yüzeysel alan analizi cihazları statik hacimsel prensiplere dayanarak katı örnekleri gaz adsorpsiyonu tekniği ile karakterize etmek için kullanılır. Hem fiziksel hem de kimyasal sorpsiyon sağlanarak metallerin toplam yüzeysel alanı, spesifik yüzeysel alanları, gözenek yapıları ve yüzeysel dağılımları hesaplanabilir.

Yüzeysel alan ölçümünde ilk olarak, örnekteki nem ve atmosferik buharlar helyum, azot gibi adsorbe olmayan bir gaz ile boşaltılıp, ısıtılarak uzaklaştırılır.

Gazın adsorplanması için, örnek sıcaklığı sıvı azot, sıvı argon gibi uygun bir soğutucunun sıcaklığına düşürülür. Adsorplanan gaz miktarı ile gaz basınç verileri arasında belli bir sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi çizilir ve spesifik yüzey alanını  $m^2g^{-1}$  cinsinden elde etmek için gaz adsorpsiyon teorileri ile yorumlanır.

6 adet IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) standart adsorpsiyon izotermi vardır. Sistemler farklı gaz/katı etkileşmeleri gösterir ve elde edilen izotermeler bu standart izotermeler referans alınarak yorumlanır.



Şekil 3.8 IUPAC standart adsorpsiyon izotermeleri  
(<http://saf.chem.ox.ac.uk/Instruments/BET/sorpoptprin.html>)

Bu izotermelerde, Tip1 oldukça küçük porlara sahip adsorbanların karakteristiğidir. Tip 2 ve 4, poröz olmayan adsorbanları veya göreceli olarak büyük porlara sahip adsorbanları işaret etmektedir. Tip 3 ve 5, adsorplanan moleküllerin birbirleri üzerindeki ilgilerinin katıya oranla daha fazla olduğu, yüzey alanı ve por analizi için anlamsız olan koşullarda oluşmaktadır. Tip 6 ise tamamen üniform bir yüzeye sahip olan, poröz olmayan bir katının göstergesidir.

Por (Gözenek) katı maddeler üzerindeki küçük açıklıklara denir. Porlar genel olarak açık ve kapalı porlar olmak üzere ikiye ayrılır. Açık porlar, maddenin yüzeyi ile bağlantı halindedirler. Kapalı porların dış yüzey ile bir bağlantısı yoktur. Adsorpsiyon, kataliz, ayırma, süzme ya da membran gibi uygulamalar için

açık por yapısı gereklidir, kapalı porlar bunlar için uygun değildir. Porlar; silindirik, küresel veya yarık biçimi gibi pek çok şekilde var olabilirler. Eğer tüm por yapısı benzer şekil ve ölçülerde ise düzenli por yapısı olarak tanımlanır. Toplam por boşluğunun malzemenin hacmine olan oranına porozite denir. Poröz malzemeler genelde 0.2–0.95 oranında poroziteye sahiptir.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) porları büyüklüklerine göre şu şekilde sınıflandırmıştır. Por Çapı 20 Å (2 nm)'nin altında olanlar mikropor, 20–500 Å (2–50 nm) arasında olanlar mezopor, 500 Å (50 nm)'den büyük olanlar makropor olarak adlandırılır. Günümüzde bu boyutlara uyan malzemeler aynı zamanda nanoporoz malzemeler olarak da bilinmektedir.

İzotermi oluşturmak için uygulanan birçok matematiksel model vardır. Spesifik yüzey alanı hesapları için BET, mikro ve mezo por hacim ve dağılımlarını hesaplamak için ise BJH modelleri kullanılabilir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

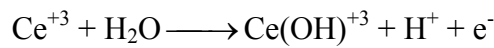
### 4.1 Hidrate Seryum Dioksit Tozlarının Hazırlanması

Çöktürme koşulları toz özellikleri ve tozların adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkilidir. Bu nedenle adsorpsiyon verimi yüksek bir adsorban elde edebilmek için bölüm 3.2 de belirtilen yöntemlerle farklı toz özelliklerine sahip beş tip adsorban hazırlanmıştır.

Seryum nitrat hekza hidratin başlangıç materyali olarak kullanıldığı ilk yöntemde amonyum hidroksit ile reaksiyon sonucunda hidrate seryum dioksit tozları elde edilmiştir.

Başlangıçta 3.04 olan pH'ın 3M NH<sub>4</sub>OH ilavesiyle yükselmeye başlamasıyla çözeltide partiküllü yapı oluşmaya başlamış ve yoğunlaşarak devam etmiştir. Stokiyometrinin 1.65 katı olacak miktarda NH<sub>4</sub>OH ilave edildiğinde pH 9.20'ye ulaşmış ve işlem kesilmiştir. Çöktürme işlemi süresince çözeltide renk değişimleri de gözlemlenmiştir. Başlangıçtaki berrak çözelti ilk olarak açık kahverengi partiküllü bir görünüme daha sonrada sarı renkli yoğun bir görünüme ulaşmıştır.

Elde edilen çökelek santrifüjde 4100rpm hızda 30 dakikalık sürelerle deiyonize su ile defalarca yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda oluşan sarı tozlar 60°C etüvde 48 saat süreyle kurutulmuş, renklerinin daha belirgin bir sarıya döndüğü gözlemlenmiştir. Oluşan sarı renk Ce<sup>+3</sup> iyonlarının Ce<sup>+4</sup> iyonlarına yükseltgenliğini göstermektedir. Yükseltgenme reaksiyonu;



şeklindedir.

Bu yöntemle elde edilen tozların bir kısmı 0.1N HNO<sub>3</sub> içerisinde 48 saat bekletilerek hidrojen formuna çevrilmeye çalışılmıştır. Ancak tozlar nitrik asit

içerisinde bozunmuş ve kimyasal kararlılığı olmadığı için hidrojen formunun kullanımından vazgeçilmiştir.

Uygulanan 2. yöntemde yüzey aktif madde tween-80 aseton içerisinde çözülmüş, üzerine seryum nitrat çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra 1. yöntemdeki işlemler aynı şekilde uygulanmıştır. İki yöntemde de benzer özellikler gözlemlenmiştir.

Son olarak başlangıç materyali olarak  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  yerine  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  kullanılmıştır. 0.4M amonyum seryum nitrat çözeltisine 4M  $NH_4OH$  sürekli karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir.

Çözeltinin başlangıç pH<1'dir.  $NH_4OH$  ilavesiyle pH yükselmeye başlamış ve lokal çökelmeler gözlemlenmiştir. pH'ın 7.0'a yükselmesiyle çökelek yoğunlaşmaya başlamış, pH 9.30' da işlem kesilmiştir. İşlem süresince yine renk değişimleri gözlemlenmiştir. Başlangıçta  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  tozunun renginden dolayı turuncu renkteki çözelti sararmaya başlamış, sonuç olarak oldukça açık sarı renkli çökelek elde edilmiştir.

Diğer yöntemlerdeki yıkama ve kurutma işlemleri aynı şekilde uygulanmış, daha koyu sarı renkli tozlar elde edilmiştir.

1.yöntemde olduğu gibi bu yöntemle elde edilen tozların bir kısmı yine 0.1N  $HNO_3$  içerisinde 48 saat bekletilerek hidrojen formuna çevrilmiş, herhangi bir bozunma gözlemlenmemiştir. 48 saat sonunda hidrojen formuna dönüşmüş tozlar yeniden deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

## 4.2 Uygun Adsoban Seçimi

Farklı çöktürme yöntemleri ile elde edilen tozların baryum ve stronsiyum adsorpsiyonunu incelemek amacıyla ön denemeler yürütülmüştür. Tozların adsorpsiyon verimleri Bölüm3.2'de anlatıldığı şekilde hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Ön denemelerde amonyum seryum nitrattan çöktürülen tozların

hidrojen formunun baryum ve stronsiyum alım kapasitesinin daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Bu nedenle, baryum ve stronsiyum alım denemelerinde amonyum seryum nitrattan çöktürülen tozların hidrojen formunun kullanılmasına karar verilmiştir.

### 4.3 Baryum ve Stronsiyum Alım Denemeleri

Uygun adsorbanın belirlenmesinden sonra adsorpsiyonu etkileyen pH, başlangıç derişimi, çalkalama sıcaklığı ve süresi parametreleri incelenmiştir.

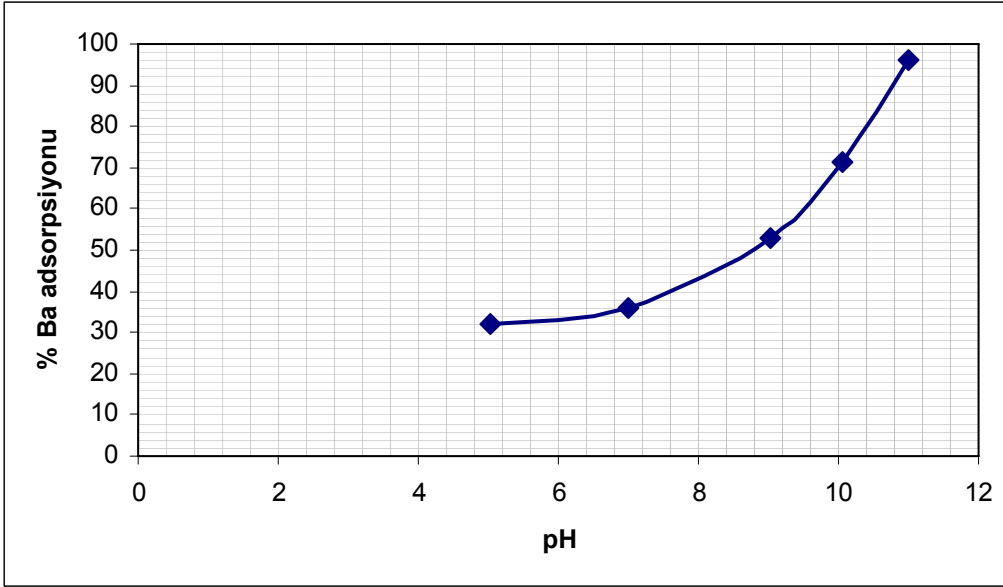
% Adsorpsiyon verimleri;

$$\%Ads = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.  $C_i$  başlangıç iyon derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  ise dengedeki iyon derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dir.

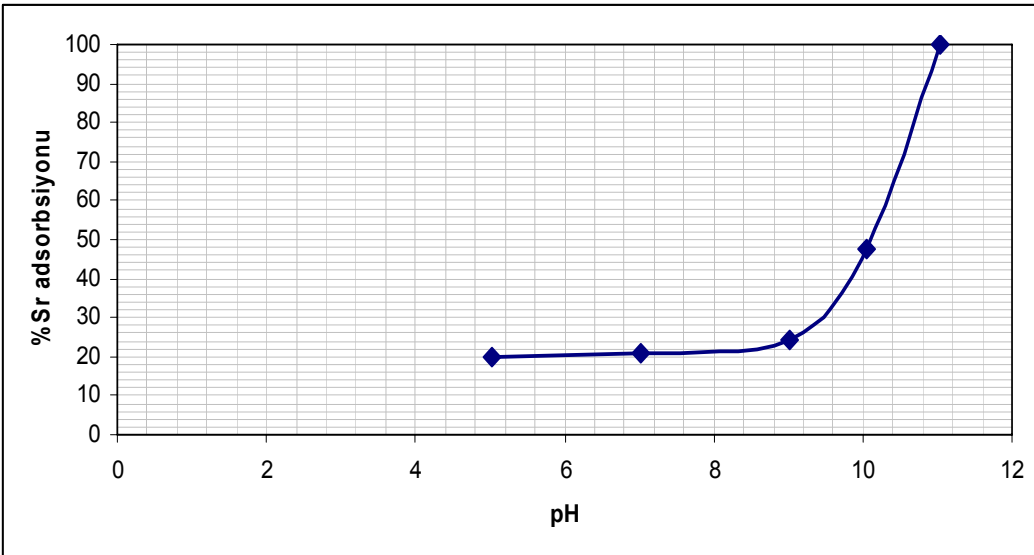
#### 4.3.1 pH etkisi

10 ml  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  derişimli baryum ve stronsiyum çözeltileri 0.100 g hidrojen formunda hidrate seryum dioksit ile değişik pH larda termostatlı su banyolu çalkalayıcıda, 130 devir/dakika çalkalama hızıyla  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle çalkalanmışlardır. Hidrate  $\text{CeO}_2$  üzerine  $\text{Ba}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. Grafikte pH 7 ile 10 arasında  $\text{Ba}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunda keskin bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda pH etkisi (Sıcaklık: 25 °C, Ba<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözeltili hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorban miktarı:0,1000g)

Şekil4.2 de adsorban üzerine Sr<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi gözlemlenmektedir. Grafikte pH 5 ile 9 arasında hemen hemen sabit bir değer gözlenirken, 9 ile 11 aralığında Sr<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunda keskin bir artış olduğu görülmektedir. pH 11 de adsorpsiyon verimi %100 değerine ulaşmaktadır.



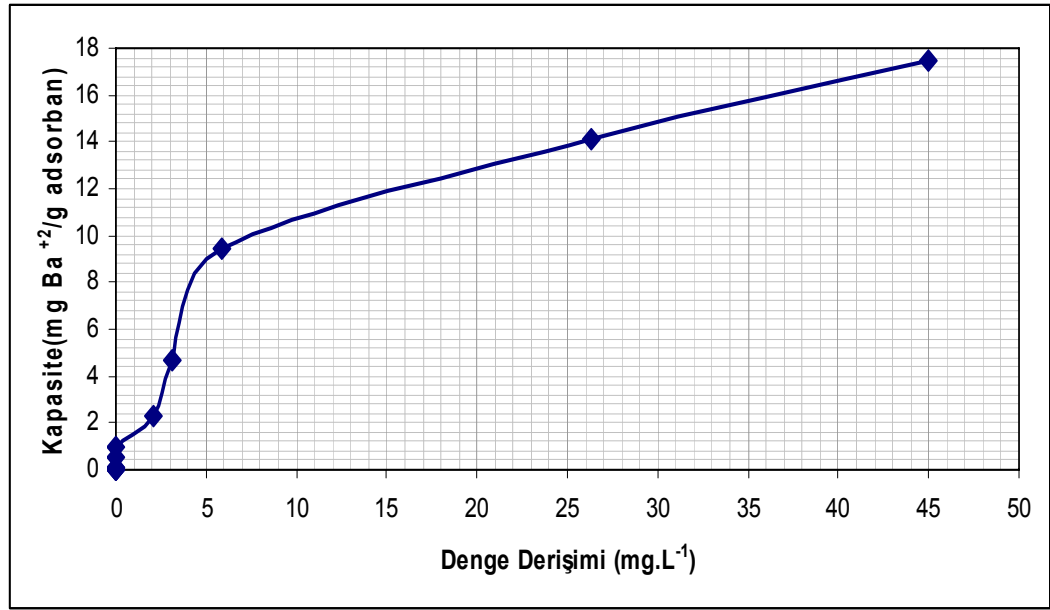
Şekil 4.2 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda pH etkisi (Sıcaklık: 25 °C, Sr<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözeltili hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorban miktarı:0,1000g)



### 4.3.2 Başlangıç derişiminin etkisi

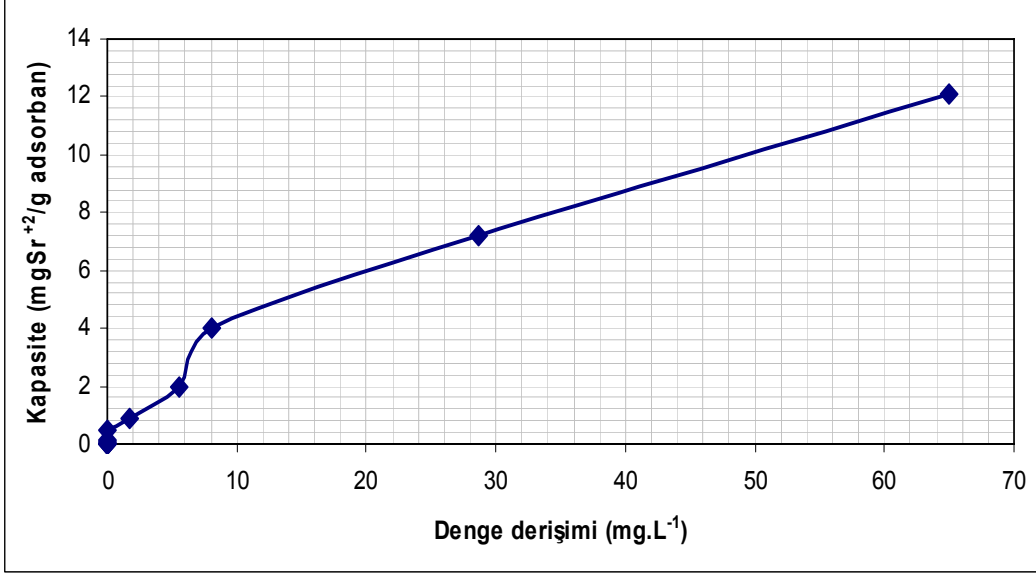
Hidrate seryum dioksit ile  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonu başlangıç iyon derişimlerine bağılı olarak 50ppb-200ppm aralığında çalışılmıştır.

Şekil4.3' de  $Ba^{+2}$  iyonlarının  $CeO_2$  üzerine adsorpsiyonunda başlangıç iyon derişiminin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.3 Hidrate  $CeO_2$  üzerine  $Ba^{+2}$  adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25 °C, pH: 10.70, çözelti hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorban miktarı: 0.1000g)

Şekil 4.4' de ise  $Sr^{+2}$  iyonlarının  $CeO_2$  üzerine adsorpsiyonunda başlangıç iyon derişiminin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.4 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25 °C, pH:10.70, çözelti hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorbant miktarı:0.1000g)

Adsorbentün birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı (mg.g<sup>-1</sup>) ile denge derişimlerinin (mg.L<sup>-1</sup>) arasındaki ilişkinin verildiği grafiklerden başlangıç derişiminin artışıyla adsorplanan miktarda arttığı görülmektedir.

### Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması

Adsorbantın baryum ve stronsiyum adsorpsiyon davranışının karakterizasyonu Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermeleri kullanılarak yapılmıştır. İncelenen adsorpsiyon izotermeleri Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> için Şekil 4.5, 4.6, 4.7 'lerde verilmiştir. İzotermelere ait parametreler Ba<sup>+2</sup> için Çizelge4.1'de ve Sr<sup>+2</sup> için Çizelge4.2 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ba<sup>+2</sup> adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R parametreleri

	q <sub>s</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	B (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<i>Langmuir Parametreleri</i>	20.661	0.105	0.99
	K	n	R <sup>2</sup>
<i>Freundlich Parametreleri</i>	3.374	2.254	0.91

<i>D-R Parametreleri</i>	$C_m(\text{mol.g}^{-1})$	$K(\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	$R^2$
	0.967	-0.035	0.98

İzotermelere ait korelasyon katsayılarına baktığımızda hidrate seryum dioksit üzerine baryum adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir ( $R^2=0.986$ ) Maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $q_s$ , 20.661  $\text{mg.g}^{-1}$  ve Langmuir sabiti,  $b$ , 0.105  $\text{L.mg}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

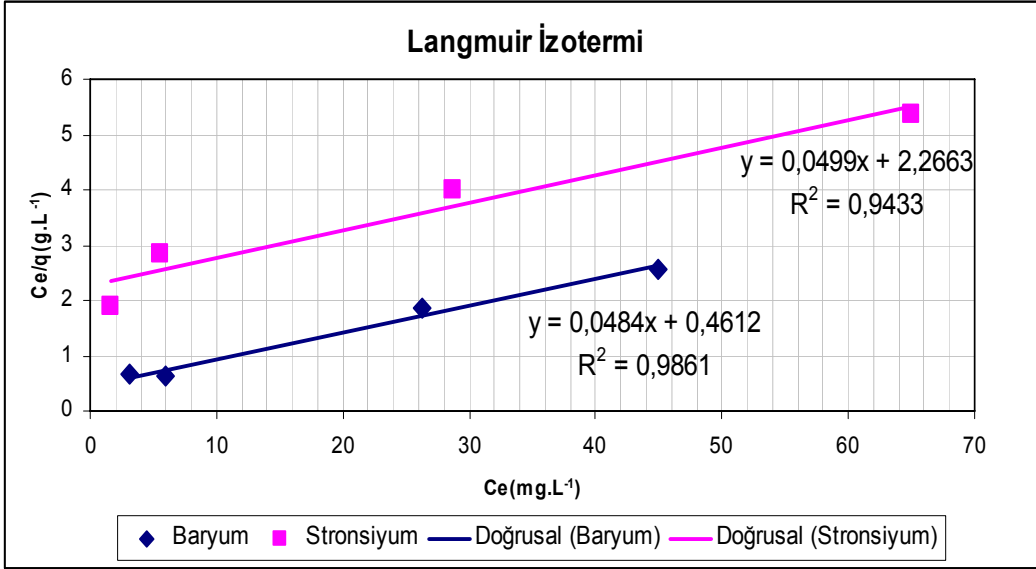
Çizelge 4.2  $\text{Sr}^{+2}$  adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R parametreleri

	$q_s (\text{mg.g}^{-1})$	$b (\text{L.mg}^{-1})$	$R^2$
<i>Langmuir Parametreleri</i>	20.040	0.022	0.94
	$K$	$n$	$R^2$
<i>Freundlich Parametreleri</i>	0.587	1.367	1
	$C_m(\text{mol.g}^{-1})$	$K(\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	$R^2$
<i>D-R Parametreleri</i>	0.605	-0.038	0.95

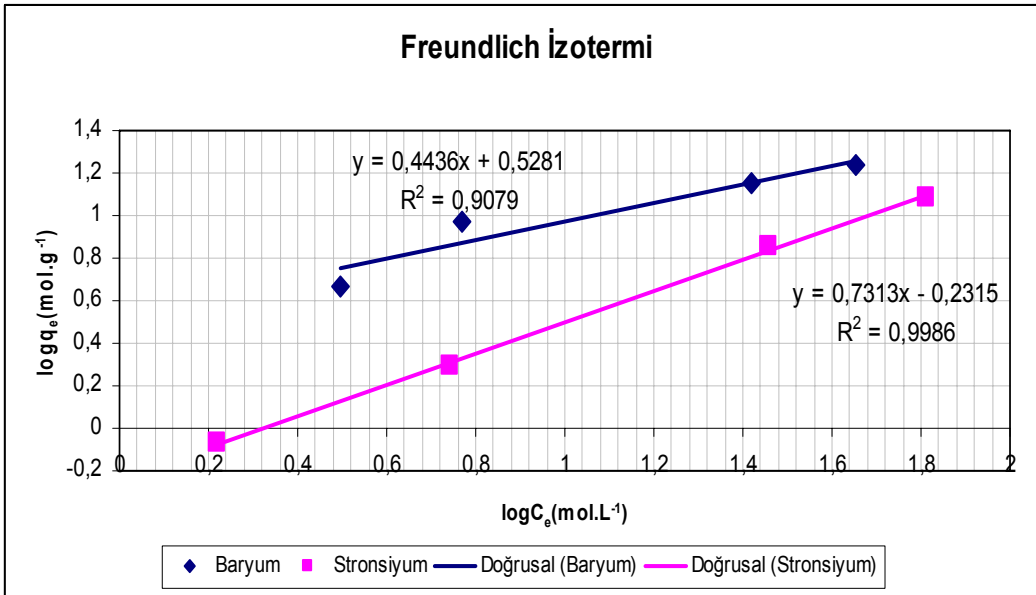
İzotermelere ait korelasyon katsayılarına baktığımızda hidrate seryum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha uygun olduğunu gösterse de bir adsorpsiyon mekanizmasını tek bir çeşitle açıklamak mümkün değildir. Freundlich sabitleri  $k$ , 0.587 ve  $n$ , 1.367 olarak hesaplanmıştır.

Veriler Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemine uygulanarak adsorpsiyonun ortalama enerjisi ( $E$ ) hesaplanmıştır. Böylece tepkime mekanizması tahmin edilmeye çalışılmıştır.

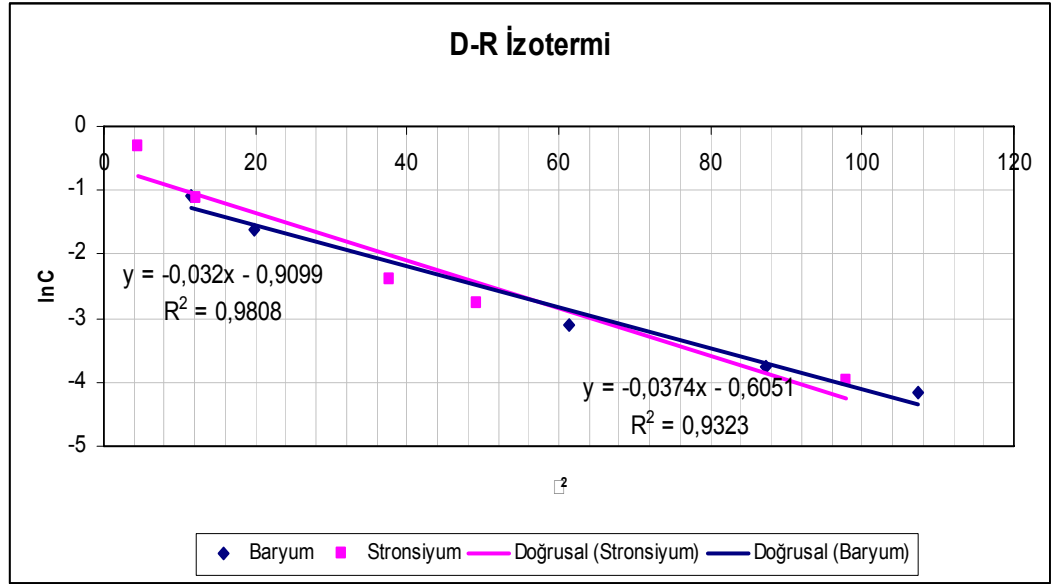
$E$  değeri  $\text{Ba}^{+2}$  adsorpsiyonu için 3.79  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  adsorpsiyonu için ise 3.63  $\text{kJ.mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler adsorpsiyon mekanizmalarında fiziksel kuvvetlerin etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda Langmuir izotermi



Şekil 4.6 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

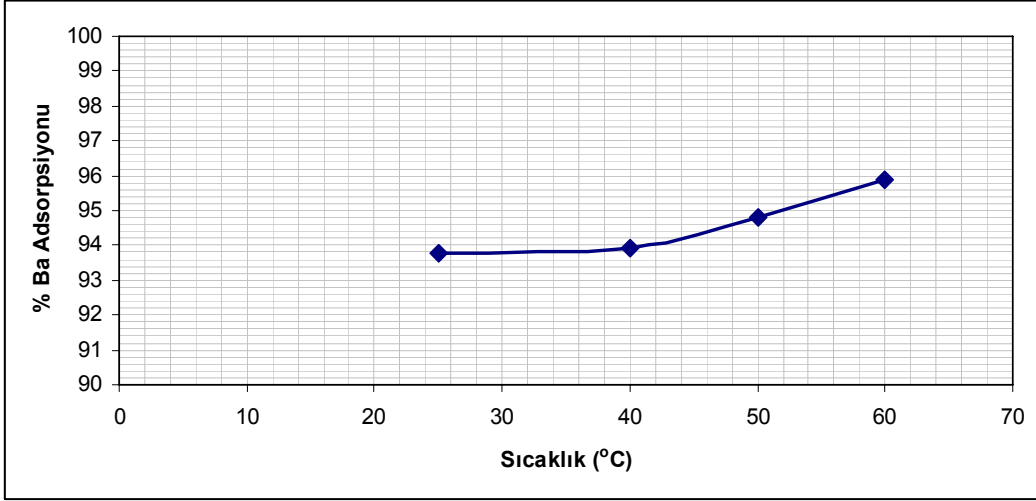


Şekil 4.7 Hidrate  $CeO_2$  üzerine  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  adsorpsiyonunda D-R izotermi

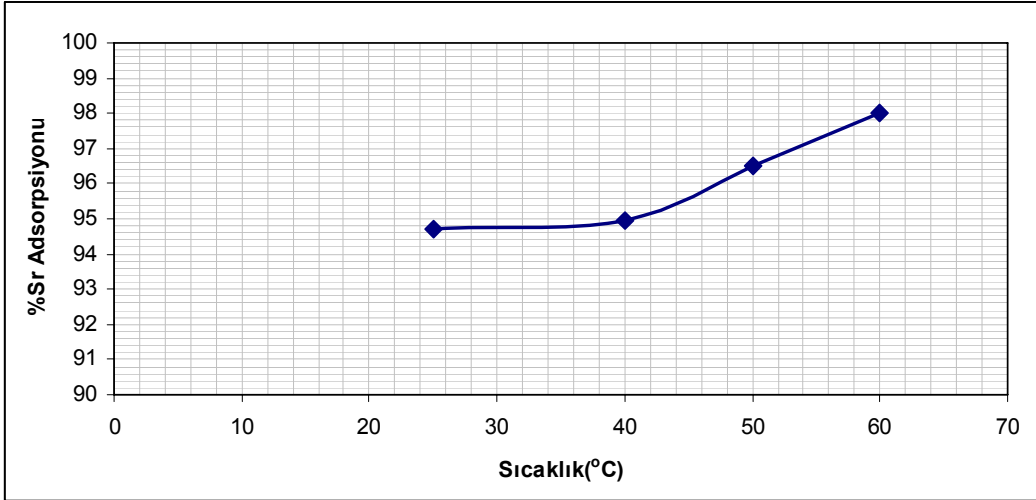
### 4.3.3 Sıcaklık etkisi

Hidrate seryum dioksit ile  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonu çalkalama sıcaklığına bağlı olarak 25-60 °C aralığında çalışılmıştır.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da sırasıyla  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının  $CeO_2$  üzerine adsorpsiyonlarında adsorpsiyon verimlerinin sıcaklık artışı ile hafifçe arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:10.70, Ba<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözeltili hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorban miktarı:0.1000g)



Şekil 4.9 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:10.70, Sr<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözeltili hacmi: 10 mL, temas süresi: 120 dk., adsorban miktarı:0.1000g)

### Termodinamik özelliklerin incelenmesi

Seryum dioksit üzerine Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi( $\Delta H^0$ ), standart entropi değişimi( $\Delta S^0$ ) ve Gibbs serbest enerji değişimi( $\Delta G^0$ ) değerleri;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} ,$$

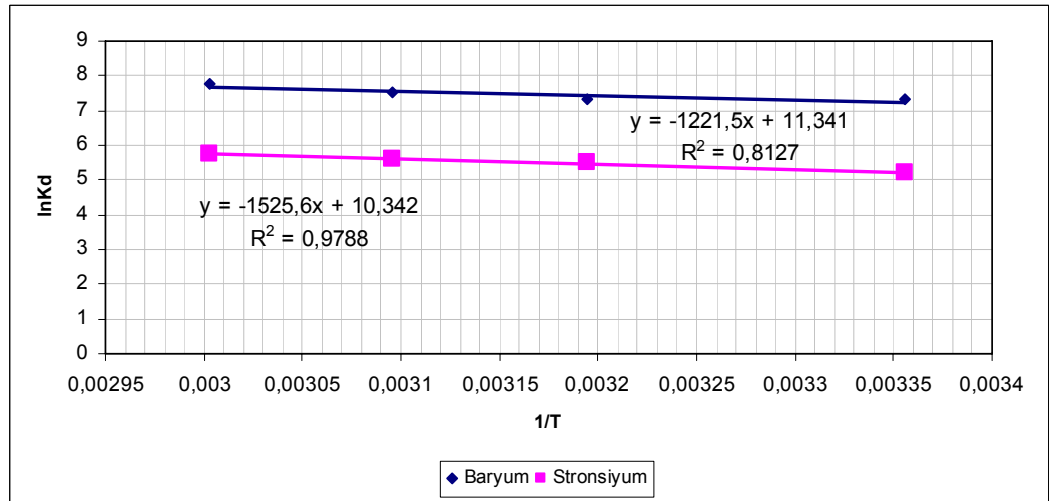
eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Eşitliklerde, R, evrensel gaz sabiti(8.314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T, mutlak sıcaklıktır(K).

K<sub>d</sub>, dağılım katsayısı katı fazdaki adsorbat derişiminin sıvı fazdaki adsorbat derişimine oranı olarak tanımlanır. Adsorpsiyona ait dağılım katsayısı;

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} ,$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte, C<sub>i</sub> ve C<sub>e</sub> sırasıyla iyon başlangıç ve denge derişimi(mg.L<sup>-1</sup>), V çözelti hacmi(mL) ve m ise adsorbanın kütlesidir(g). ln K<sub>d</sub> ile 1/T arasında çizilen grafiğin eğiminden ve eksen kesim noktasından ΔH<sup>o</sup> ve ΔS<sup>o</sup> değerleri hesaplanmıştır. ΔG<sup>o</sup> değeri ise eşitlikten bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda seryum dioksit üzerine Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonlarına ilişkin ln K<sub>d</sub> ve 1/T arasındaki grafik Şekil 4.10 da, termodinamik veriler ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.10 ln K<sub>d</sub> ile 1/T arasındaki değişim

Çizelge 4.3 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonlarında elde edilen termodinamik veriler

	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			
			298 K	313 K	323 K	333 K
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	10.15	0.09	-17.94	-19.36	-20.30	-21.24
<b>Sr<sup>+2</sup></b>	12.68	0.09	-12.94	-14.23	-15.09	-15.95

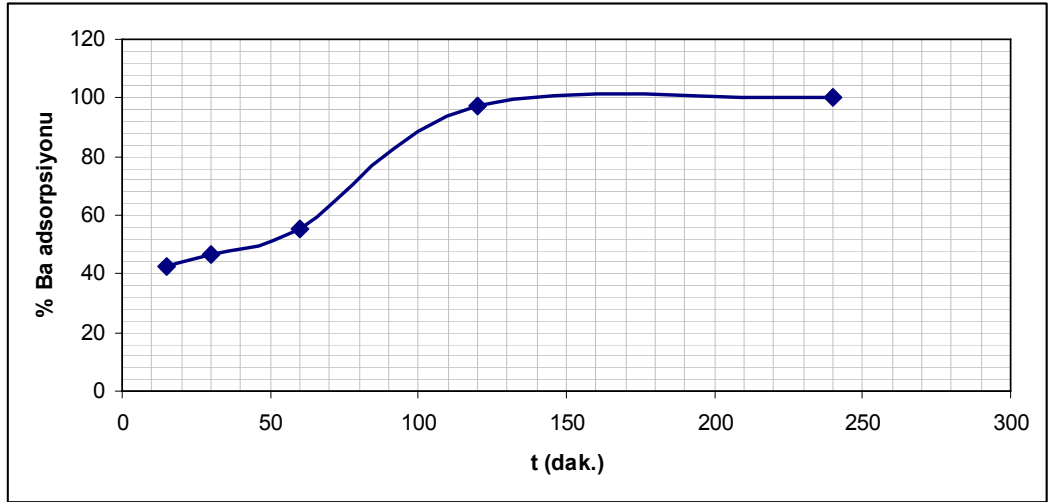
Çizelge 4.3 'ten görüldüğü gibi incelenen sıcaklık aralığında baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu için  $\Delta H^0$ 'ın pozitif değeri Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup>'nin seryum dioksit üzerine sorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^0$ 'nin sıfırdan küçük olması ise prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Sıcaklık artışı ile  $\Delta G^0$ 'nin daha negatif değerler alması, sorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha istemli yürüdüğüne işaret etmektedir. Pozitif  $\Delta S$  değeri katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığını göstermektedir.

#### 4.3.4 Temas süresinin etkisi

Hidrate seryum dioksit üzerine baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu temas süresinin bir fonksiyonu olarak 15-240 dakika aralığında incelenmiştir.

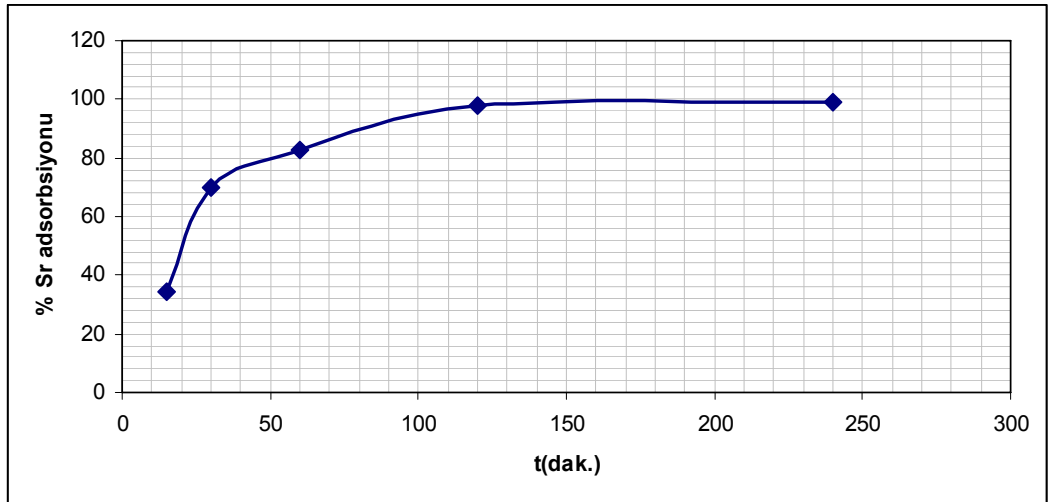
Şekil4.11 de Ba<sup>+2</sup> iyonlarının CeO<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi görülmektedir.





Şekil 4.11 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Ba<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi ( pH:10.70, Sıcaklık: 25 °C, Ba<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözelti hacmi: 10 mL, adsorban miktarı:0.1000g)

Şekil 4.12 de ise Sr<sup>+2</sup> iyonlarının CeO<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi görülmektedir.



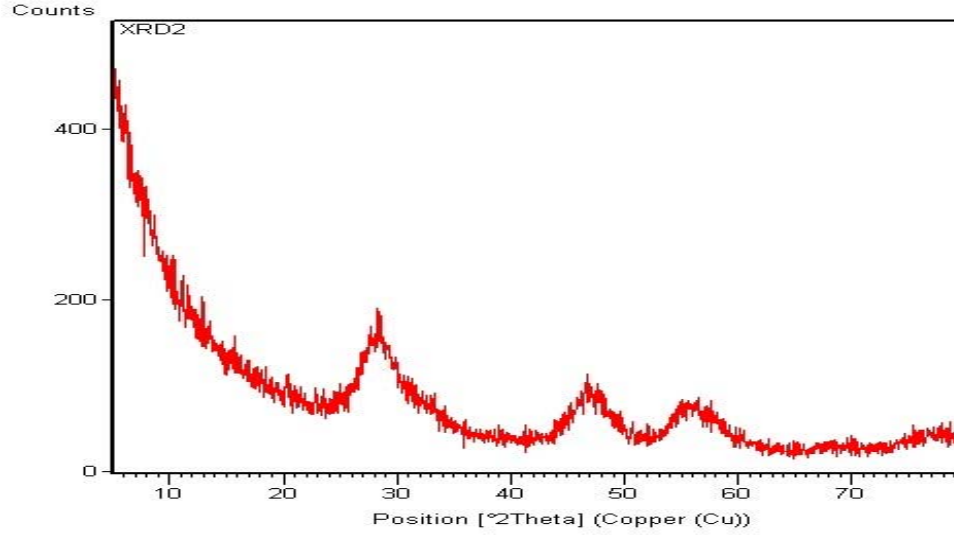
Şekil 4.12 Hidrate CeO<sub>2</sub> üzerine Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi ( pH: 10.70, Sıcaklık: 25 °C, Sr<sup>+2</sup> derişimi: 50 mg.L<sup>-1</sup>, çözelti hacmi: 10 mL, adsorban miktarı:0.1000g)

Temas süresinin artışı ile adsorpsiyon verimi artmaktadır Başlangıçta, iyonlar adsorban üzerindeki aktif bölgelerde adsorbe olmuşlardır. Temas süresinin artışı ile adsorpsiyon verimi %100'e kadar yükselmiştir.

## 4.4 Hidrate Seryum Dioksitin Karakterizasyonu

### 4.4.1 XRD analizi

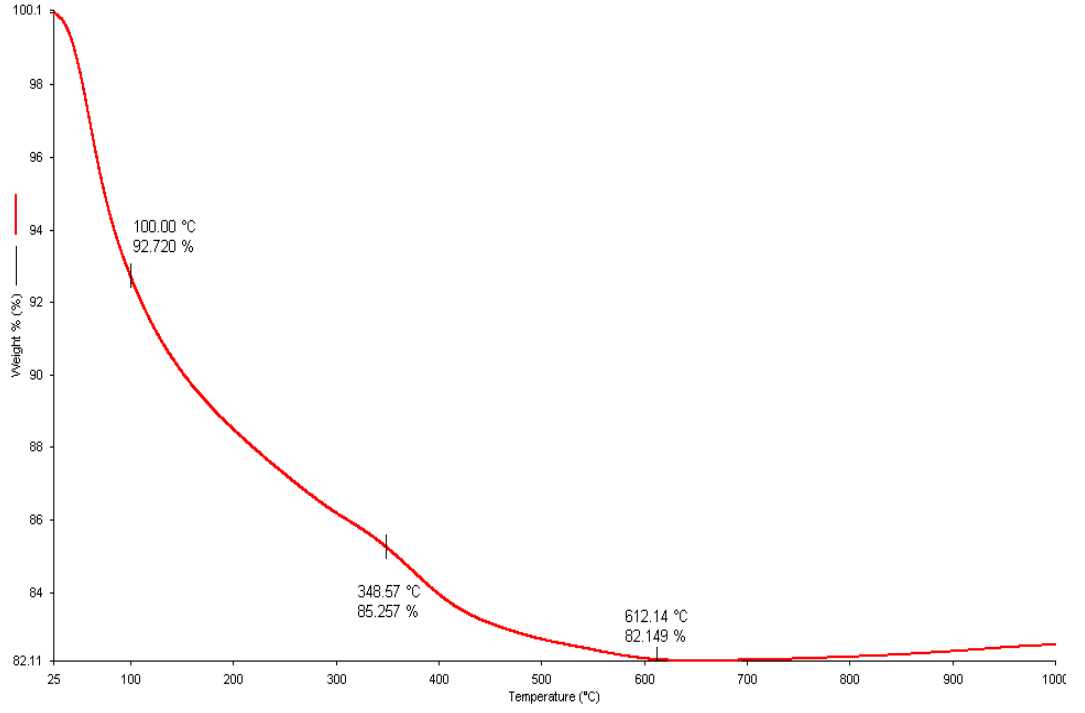
Hidrate seryum dioksitin Şekil 4.13 de verilen XRD spektrumundan tozların amorf yapıda olmadığı, yarı-kristal yapıda olduğu görülmektedir.



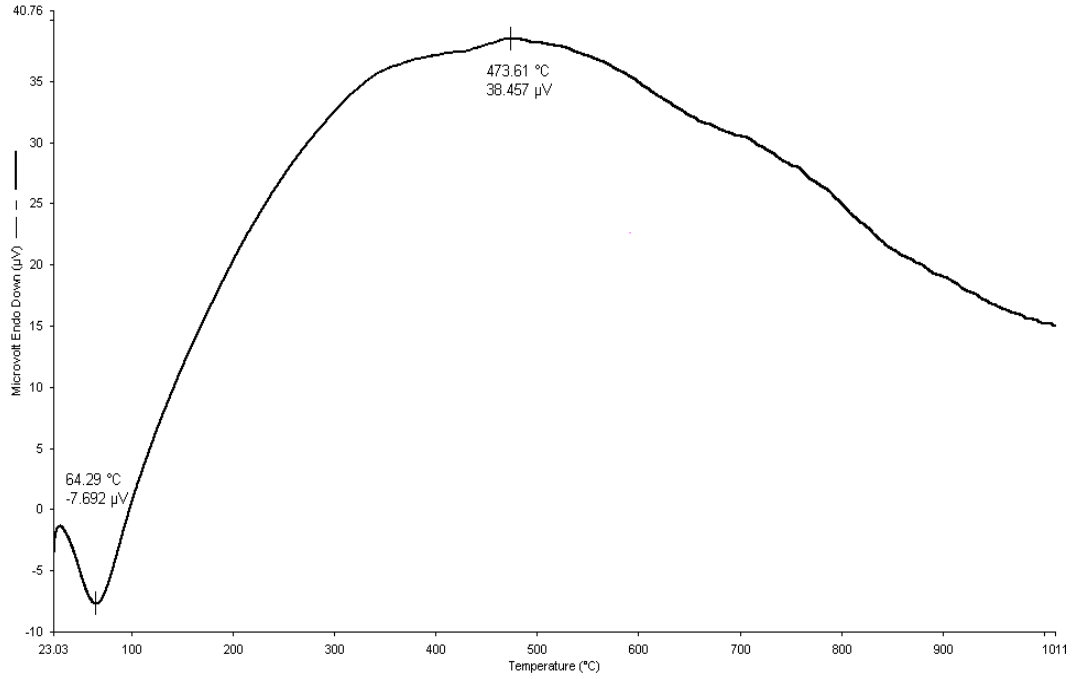
Şekil 4.13 Hidrate seryum dioksitin XRD spektrumu

### 4.4.2 Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz ( TGA-DTA)

Hidrate seryum dioksitin termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz sonucu elde edilen TGA ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 da verilmiştir. Ağırlık kaybı yaklaşık 25 °C' de başlamakta ve 600 °C'ye kadar devam etmektedir. DTA eğrisinde 64 °C civarında görülen endotermik pik, su kaybının maksimum olduğu değeri göstermektedir. TGA eğrisindeki ağırlık kaybından yola çıkılarak adsorbanın yaklaşık 2 mol su içerdiği hesaplanmıştır.



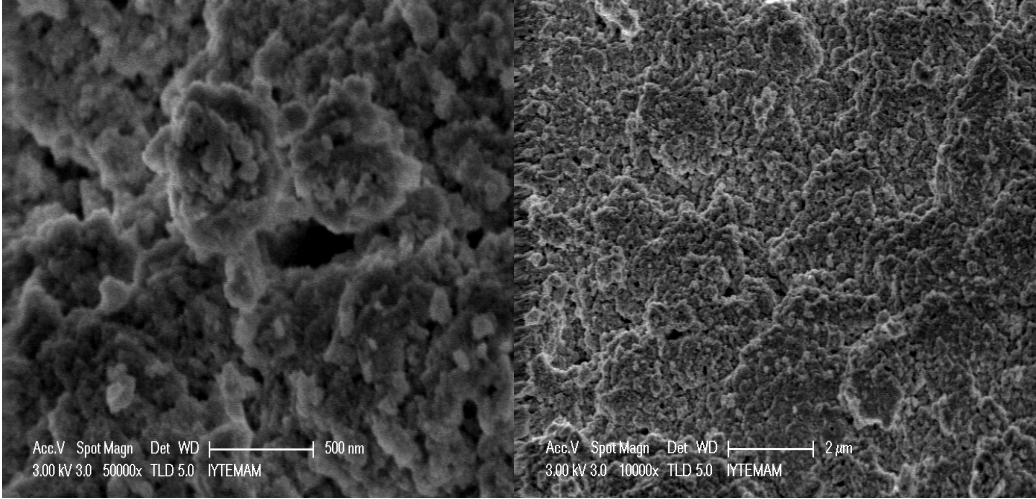
Şekil 4.14 Hidrate seryum dioksitin TGA eğrisi



Şekil 4.15 Hidrate seryum dioksitin DTA eğrisi

#### 4.4.3 SEM analizi

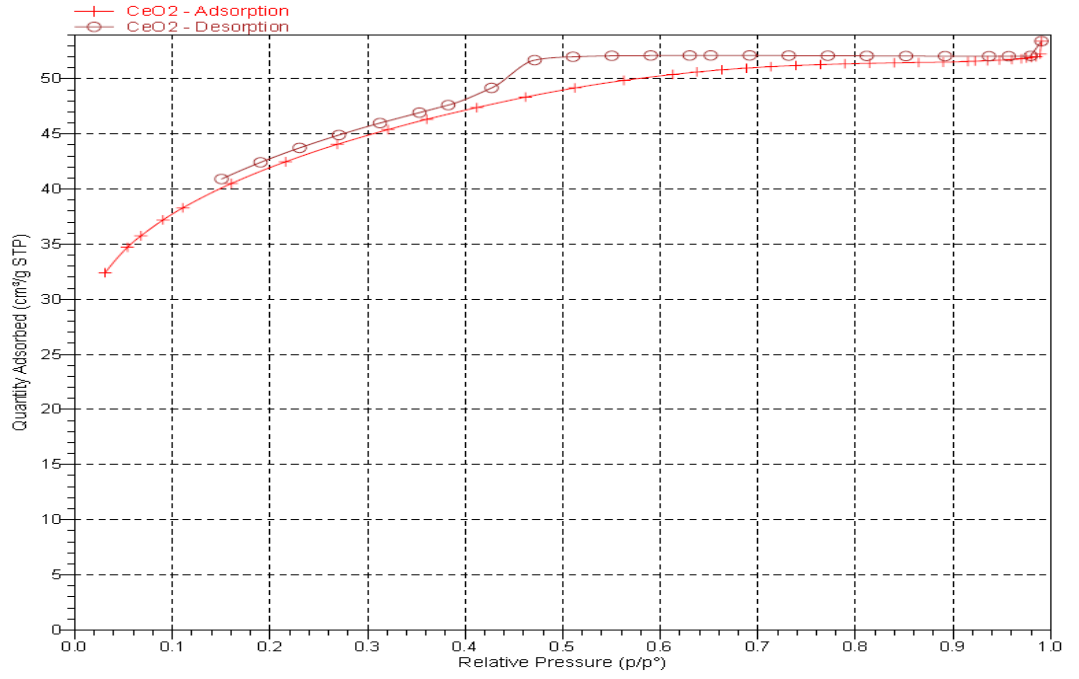
Elde edilen SEM görüntülerinden seryum dioksitin ayrıntılı yapısı görülmektedir. SEM görüntülerinden, sentezlenen hidrate seryum dioksitin por boyutlarının nano ölçekte olduğu ve homojen bir dağılım gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.16 Seryum dioksit SEM görüntüleri

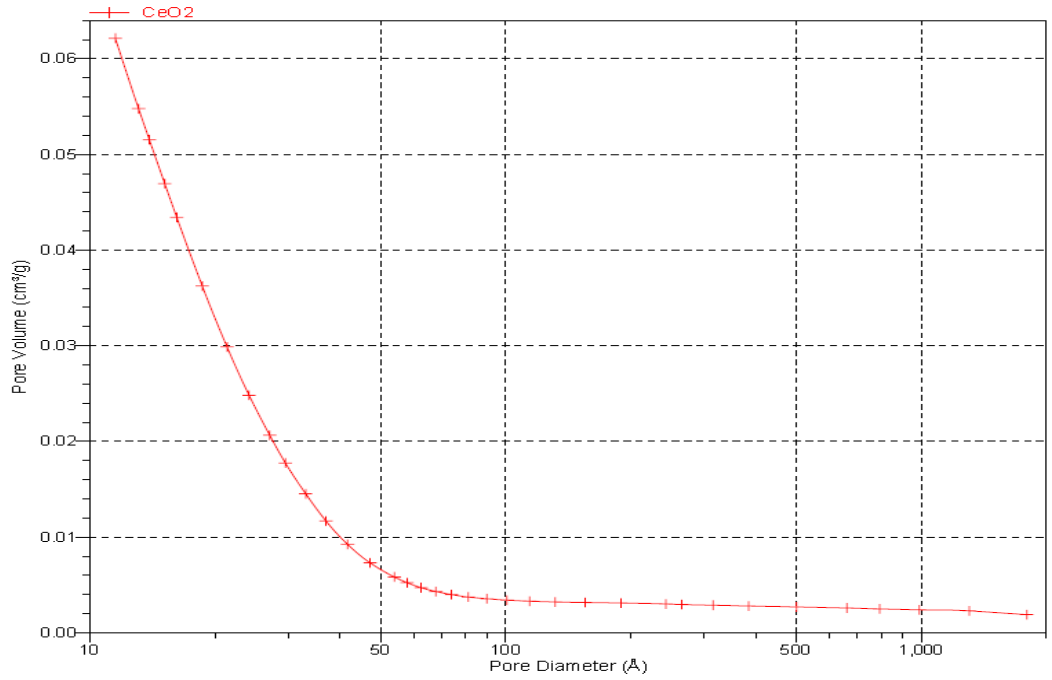
#### 4.4.4 Yüzey Alanı ve Por Analizi

Hidrate seryum dioksit tozlarının yüzey alanı ve por analizi sıvı azot sıcaklığında azot gazı ( $N_2$ ) adsorpsiyonuna dayanmaktadır (Micromeritics ASAP 2020). Tozların yüzey alanı BET yöntemi, por boyutu analizi ise BJH yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tozlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.17' de görülmektedir.



Şekil 4.17 Hidrate seryum(IV) dioksit tozlarının izoterm eğrisi

Şekil 4.17'de görülmekte olan izoterm eğrisi, IUPAC'ın yaptığı sınıflandırmaya göre Tip I olarak adlandırılmaktadır. Tip I oldukça küçük porlara sahip adsorbanların karakteristiğidir. Adsorbanın BET yüzey alanı  $142.175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18 Hidrate seryum(IV) dioksit tozlarının por boyutu dağılımı

Şekil 4.18'de Hidrate seryum(IV) dioksit tozlarına ait por boyutu dağılım grafiği görülmektedir. Dağılım grafiğinden görüldüğü üzere por boyutu 10-50Å aralığında yoğunlaşmaktadır. Bu da por boyutu dağılımının homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ortalama por çapı ise 20.818 Å olarak bulunmuştur.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok değerlikli metal iyonlarının oksit ve hidrate oksitleri, yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir ve belirli iyonlara karşı seçicidir. Yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, radyasyon etkilerine karşı dirençli olmaları gibi özelliklerinden dolayı radyoaktif sıvı atık idaresinde adsorban/iyon değiştirici olarak kullanılmaları uygundur (Mishra and Tiwary, 1999).

Hidrate oksitlerin yüzey alanı, porozite, por büyüklüğü gibi yüzey özelliklerinin adsorpsiyon ve iyon değiştirme olaylarında etkin rol oynadığı, yüzey özelliklerinin ise bu tür bileşiklerin üretim metotlarına bağlı olduğu bilinmektedir. İki ve üç değerlikli metallerin hidrate oksitleri kristal ve yarı kristal yapıda elde edilirken dört, beş ve altı değerlikli metallerin hidrate oksitleri belirli üretim metotları uygulanarak hazırlanan bileşiklerin dışında genelde amorf yapıda elde edilir (Gürboğa, 2004).

Bu çalışmada, Ce (III) ve Ce (IV) tuzlarından amonyak ile çöktürme yöntemi kullanılarak, 5 farklı tip adsorban hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbanların baryum ve stronsiyum iyonlarına karşı adsorpsiyon davranışları incelendiğinde; amonyum seryum (IV) nitrattan yola çıkılarak hazırlanan hidrate seryum dioksitin hidrojen formunun, her iki iyon için de daha yüksek alım kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Çalışmada sentezlenen kimyasal ve mekanik dayanıma sahip granüle hidrate seryum dioksit tozlarının, sulu çözeltilerde çok düşük derişimden (ppb'den) ppm düzeyine kadar bulunan baryum ve stronsiyum iyonlarını uzaklaştırmada yüksek alım kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Çalışmada elde edilen sonuçlar önerilerle birlikte aşağıda özet olarak verilmiştir:

- Ce(III) nitratin başlangıç reaktifi olarak kullanıldığı ilk yöntemde, amonyum hidroksit ile reaksiyon sonucunda hidrate  $CeO_2$  elde edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen tozların bir kısmı 0.1N  $HNO_3$  içerisinde 48 saat bekletilerek hidrojen

formuna çevrilmiştir. Bu işlem sırasında tozun nitrik asit içerisinde bir miktar çözüldüğü gözlenmiştir. H-formundaki hidrate  $CeO_2$  ile yapılan ön denemelerde Sr ve Ba iyonları için yüksek alım kapasitesi sağlansa da, bu yöntemle hazırlanan tozun H formuna çevirme sırasında çözünme ile kayba uğradığı dolayısıyla kimyasal kararlılığının olmadığı saptanmış, hidrojen formunun kullanımından vazgeçilmiştir.

- Ce III nitrat çözeltisine aseton/su sisteminde yüzey aktif madde olarak Tween 80 eklenmiş, yine amonyum hidroksitle 1. yöntemdeki gibi hidrate  $CeO_2$  çöktürülmüştür. 1. yöntemle benzer gözlemler ve sonuçlar elde edilmiştir.
- Son olarak amonyum Ce (IV) nitrat başlangıç reaktifi olarak kullanılmış, amonyak ile çöktürme sonucu hidrate  $CeO_2$  elde edilmiştir. Diğer yöntemlerdeki yıkama ve kurutma işlemleri aynı şekilde uygulanmış, daha koyu sarı renkli ve kristalize tozlar elde edilmiştir. 1.yöntemde olduğu gibi bu yöntemle elde edilen tozların bir kısmı yine 0.1N  $HNO_3$  içerisinde 48 saat bekletilerek hidrojen formuna çevrilmiş, herhangi bir çözünme gözlenmemiş ve toz kaybı saptanmamıştır. Bu yöntemle elde edilen adsorbanın kimyasal kararlılığa da sahip olduğu belirlenmiştir.
- Baryum ve stronsiyum alım denemelerinde, alım kapasitesinin ve kimyasal kararlılığının yüksek olması nedeniyle, amonyum seryum (IV) nitrattan çöktürülen hidrate  $CeO_2$ 'in hidrojen formunun kullanılmasına karar verilmiştir.
- Hidrate seryum dioksit ile  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonu başlangıç iyon derişimlerine bağlı olarak 50ppb-200ppm aralığında çalışılmıştır. Çalışma aralığı nükleer atık çözeltilerinin çeşitliliği göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.
- Hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon veriminin çalışılan koşullarda her iki iyon içinde oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Düşük derişimler de %100 olan adsorpsiyon veriminin 200ppm de baryum için %80, stronsiyum için %65 düzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. Alım kapasitesi ise baryum ve stronsiyum için sırasıyla 18 ve 12 mg/g adsorban olarak belirlenmiştir.



- $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonlarına pH'ın etkisi incelendiğinde,  $Ba^{+2}$  iyonları için pH 7 ile 10 arasında,  $Sr^{+2}$  iyonları için ise pH 9 ile 11 aralığında keskin bir artış olduğu görülmektedir. pH 11 de her iki iyon içinde adsorpsiyon verimi %100 değerine ulaşmaktadır.
- Hidrate seryum dioksit üzerine baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu için elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliklerine uyarlanmıştır. Baryum adsorpsiyonunun Langmuir ( $R^2:0.9861$ ), stronsiyum adsorpsiyonunun ise Freundlich izotermine ( $R^2: 0.9986$ ) uyduğu söylenebilir.
- Verilerin Dubinin-Radushkevich (D-R) denkleminde uygulanmasıyla hesaplanan adsorpsiyonun ortalama enerjisi, E değerleri ( $Ba^{+2}$  adsorpsiyonu için  $3.79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $Sr^{+2}$  adsorpsiyonu için ise  $3.63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) adsorpsiyon mekanizmalarında fiziksel kuvvetlerin daha etkin olduğunu göstermektedir.
- Hidrate  $CeO_2$  ile  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonu çalkalama sıcaklığına bağlı olarak  $25-60 \text{ }^\circ\text{C}$  aralığında çalışılmıştır.  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$  iyonları için adsorpsiyon veriminde sıcaklıkla hafif bir artış gözlenmiştir.
- Termodinamik özellikler incelendiğinde incelenen sıcaklık aralığında baryum ve stronsiyum adsorpsiyonu için  $\Delta H^0$ 'ın pozitif değeri  $Ba^{+2}$  ve  $Sr^{+2}$ 'nin seryum dioksit üzerine sorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^0$  değerlerinin sıfırdan küçük olması ise prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Sıcaklık artışı ile  $\Delta G^0$ 'nin daha negatif değerler alması, sorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha istemli yürüdüğüne işaret etmektedir. Pozitif  $\Delta S^0$  değeri katı sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin adsorpsiyon boyunca arttığını göstermektedir.
- Temas süresinin artışı ile adsorpsiyon veriminin her iki iyon içinde arttığı ve yaklaşık 2 saatlik çalkalama süresinden sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı saptanmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun  $Sr^{+2}$  iyonları için  $Ba^{+2}$  iyonlarına göre daha hızlı ilerlediği söylenebilir.

Bu çalışmada sentezlenen hidrate  $\text{CeO}_2$  tozlarının PAN gibi bağlayıcı bir polimer kullanılarak homojen ve uniform küresel partiküllerinin hazırlanması ve endüstriyel ölçekte kolon kullanımına uygun hale getirilmesi, nükleer atık yönetimine katkı sağlayabilecek yeni çalışma konuları olarak önerilebilir.

Sentezlenen  $\text{CeO}_2$  tozlarının yüzey alanı, por yapısı gibi yüzey özelliklerinin ısıt işlemler altındaki davranışları ve kristal yapıları incelenerek,  $\text{Sr}^{+2}$  ve  $\text{Ba}^{+2}$  adsorpsiyonu sonrası immobilizasyon işlemlerine uygunluğu araştırılabilir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- A. Nilchi, M Yaftian, G. Aboulhasanlo, S. Rasouli Garmarodi, 2008,** Adsoption of selected ions on hydrous cerium oxide, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 279, No.1(2009), 65-74
- Ali Bumajdad, Julian Eastoe, Asha Mathew, 2008,** Cerium oxide nanoparticles prepared in self assembled systems, Advances in Colloid and Interface, 147-148(2009),56-66
- Aras, N. K. ve Tunalı, N. K., 1980,** Kimya Temel Kavramlar, Başarı Yayınları Ltd.Şti, Ankara, 384s.
- Argonne National Laboratory Environmental Science Division, 2006,** Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.,** , Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008p.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1977,** Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1113s.
- Braun, R.D., 1987,** Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill, Inc., USA, 1004p.
- Charis R. Theocharis, Georgia Kyriacou and Maria Christophidou, 2005,** Preparation and Characterization of Nanoporous Ceria Containing Heteroatoms, With and Without a Matrix, Springer Science, Adsorption 11: 763-767
- Celebi O., Kilikli A., Erten H.N., 2009,** Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid, Journal of Hazardous Materials, 168: 695-703.

- Dabrowski, A.**, 2001, Adsorption-from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.
- Daniels, F., Mathews, J.H., Williams, J.W., Bender, P., Alberty, R.A.**, 1962, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 625p.
- Daniel Andreescu, Egon Matijevic, Dan V. Goia**, 2006, Formation of uniform colloidal ceria in polyol, *Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng. Aspects*, 291, 93-100
- Dong-En Zhang, Xiao-Jun Zhang, Xiao-Min Ni, Ji-Mei Song, and Hua-Gui Zheng**, 2006, Optical and Electrochemical Properties of CeO<sub>2</sub> Spindles, *ChemPhysChem*, 7, 2468-2470
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A.**, 1997, Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann, Oxford, 1343p.
- Huey-Ing Chen, Hung-Yi Chang**, 2004, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceramics International*, 31, 795-802
- Huey-Ing Chen, Hung-Yi Chang**, 2004, Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents, *Colloids and Surfaces, A:Physicochem Eng. Aspects*, 242, 61-69
- Hung-Yi Chang, Huey-Ing Chen**, 2005, Morphological evolution for CeO<sub>2</sub> synthesized by precipitation technique, *Journal of Crystal Growth*, 283, 457-468
- Hui Zhang, Hongfei Li, Wei Li, Shulan Meng, Deqian Li**, 2009, Preparation of TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> hierarchical structures in “one-pot” reactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 764-770

<http://icp-oes.com>

<http://www.peacefulmind.com/images/crystals/celestite.jpg>

<http://www.curriehj.freeseve.co.uk/strnite3.jpg>

<http://www.chemistryexplained.com/elements/P-T/Strontium.html>

**İnan S.**, 2004, Stronsiyum Adsorpsiyonu İçin Hidrate Zirkonyum Dioksit Tozlarının Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, 100s.

**International Atomic Energy Agency**, 1994, Classification of Radioactive Waste, Safety Series, Vienna, 41p.

**Kamal M.S. Khalil, Leena A. Elkabee, Brian Murphy**, 2004, Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol-gel process of ultrasonically dispersed cerium (IV) isopropoxide, Microporous and Mesoporous Materials, 83-89

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

**Konyalı, D.**, 2006, Sıvı Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılmak Üzere Poliakrilonitril Fiber Bazlı Sorbent Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, 91s.

**Lu, G.,Q., Zhao, X.S.**, 2004, Nanoporous Materials, Imperial College Press, London, 897 p

**Marta M. Natile, Giovanni Boccaletti, and Antonella Glisenti**, 2005, Properties and Reactivity of Nanostructured CeO<sub>2</sub> Powders Comparison among Two Synthesis Procedures, Chem. Mater., 17, 6272-6286

**M.G. Sujana, K.K. Chattopadhyay, S. Anand, 2008**, Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system, *Applied Surface Science*, 7405–7409

**Mishra, S.P. and Tiwary, D.**, 2002, Inorganic ion exchangers in radioactive waste management. Part XII. Removal behavior of stannic and zirconium phosphates for strontium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253(3): 421-426.

**Nuclear Energy Agency**, 2006, *Advanced Nuclear Fuel Cycles and Radioactive Waste*

**Raj, K., Prasad, K.K. and Bansal N.K.**, 2006, Radioactive waste management practices in India, *Nuclear Engineering and Design*, 236: 914-930.

**Shuddhodan P. Mishra, Dhanesh Tiwary**, 1999, Ionexchangers in radioactive waste management. Part XI. Removal of barium and strontium ions from aqueous solutions by hydrous ferric oxide, *Applied Radiation and Isotopes*, 359-366

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

**U.S. Environmental Protection Agency**, “Strontium”, <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/strontium.html>, (Erişim tarihi:11/12/2009)

**Webb, P.A., Orr, C.**, 1997, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301p.

**Xiaomei Wu, Yu Zhang, Xiaomin Dou, Min Yang**, 2007, Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trmetal oxide adsorbent, *Chemosphere*, 1758-1764

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı: Emine NOSTAR

Doğum Yeri: Kayseri

Doğum Tarihi: 04.11.1983

**Öğrenim Durumu:**

Lise: 2001, İzmir Atakent Anadolu Lisesi

Lisans: 2001-2007, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans: 2008-..., Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü

**Mesleki Durumu:**

09/2006-02/2007: TARİŞ Kolonya Fabrikası, Üretim Mühendisi

04/2007-10/2009: Küçükbay Yağ ve Deterjan San. A.Ş.