

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRONSIYUMUN MODİFİYE EDİLMİŞ DİATOMİTE TOPRAĞI
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe ÖLÇÜCÜ

Anabilim Dalı : Kimya Bölümü

Programı : Fizikokimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRONSIYUMUN MODİFİYE EDİLMİŞ DİATOMİTE TOPRAĞI
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe ÖLÇÜCÜ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22.05.2013

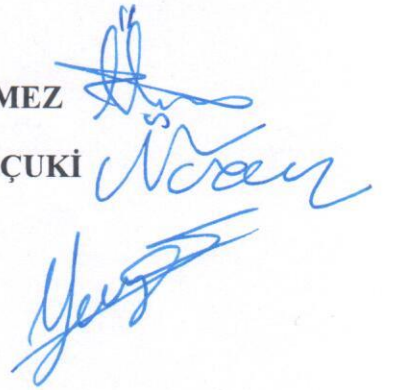
Tezin Savunulduğu Tarih : 13.06.2013

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Ümran HİÇSÖNMEZ

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Nursel ACAR SELÇUKİ

Yrd. Doç.Dr. Mesut YAVUZ

MANİSA 2013



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
TEŞEKKÜR.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1. Stronsiyumun Genel özellikleri	7
2.1.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu	7
2.1.2 İzotopları	7
2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.1.4 Stronsiyum ve stronsiyum bileşiklerinin kullanım alanları	9
2.1.5 Toksitesi	10
2.2. Nükleer Atık Yönetimi	11
2.2.1 Radyoaktif Atıklar	11
2.2.2 Nükleer yakıt çevriminde radyoaktif atıklar	11
2.2.3 Sıvı radyoaktif atıkların sınıflandırılması	14
2.3. Diatomit	15

2.3.1	Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	16
2.3.2	Kullanım alanları.....	17
2.3.3	Rezervler	18
2.4.	Adsorbsiyon.....	19
2.4.1	Adsorblayıcı katılar	22
2.4.2	Adsorpsiyon izotermi	23
2.4.2.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	23
2.4.2.2	Freundlich İzotermi	25
2.4.3	Adsorpsiyon uygulamaları	26
2.5.	Oksoglutarik Asit	27
2.6.	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	28
2.7.	BET N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi.....	29
2.8.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	30
2.9.	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	31
2.10.	Ultraviyole (UV) /Görünür Bölge Spektrofotometre	33
2.11.	BET Yüzey Analizi.....	33
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1.	Materyal.....	35
3.1.1	Kullanılan kimyasallar ve cihazlar	35
3.1.2	Adsorban hazırlanması ve modifiye edilmesi	36
3.1.	Adsorbanların Karakterizasyonu	37
3.2.	DeneySEL Metot	37

3.2.1	Mürekkit yöntemi ile spektrofotometrik stronsiyum tayini	37
3.2.2	Stronsiyum alım denemeleri	38
3.2.3	Geri alım denemeleri	39
3.2.4	Katyon değişim yöntemleri	39
3.2.4.1	Metilen mavisi ile katyon kapasitesi tayini	39
3.2.4.2	Magnezyum sülfat yöntemiyle katyon değişim kapasitesi tayini	40
3.2.5	Diatomitin pH ve yoğunluk tayini	40
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR	41
4.1.	Katyon Değişim Sonuçları	41
4.1.1	Metilen mavisi yöntemi ile katyon değişim kapasitesi tayini	41
4.1.2	Magnezyum sülfat yöntemi ile katyon kapasitesi tayini	43
4.2.	Diatomit Örneklerinin Yapısal Analizi	43
4.2.1	XRF analizleri	43
4.2.2	FT-IR	44
4.2.3	Taramalı elektron mikroskobu SEM/EDS sonuçları	46
4.2.4	Diatomit örneklerin XRD (X-Işını Difraksiyonu) diyagramı	50
4.3.	Diatomit Örneklerin Yüzey Analizleri	51
4.4.	Optimum Stronsiyum Alım Koşullarının Belirlenmesi	53
4.4.1	Adsorban miktarı	53
4.4.2	Çalkalama süresinin etkisi	55
4.4.2.1	Adsorpsiyon Kinetiği	58
4.4.3	PH etkisi	61

b) Ortam pH ayarlaması	63
4.4.4 Konsantrasyon etkisi	64
4.4.5 Sıcaklık etkisi.....	67
4.4.6 Optimum alım koşulların.....	68
4.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması.....	68
4.5.1 Langmuir.....	69
4.5.2 Freundlich.....	69
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	70
4.7. Geri Alım Koşulları	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Diatomitin yapısı	16
Şekil 2.2 Langmuir izoterm modeline uyan adsorpsiyon prosesi	24
Şekil 2.3 2-Oksoglutarik asit kimyasal yapısı	27
Şekil 2.4 Langmuir ve B.E.T izotermi	29
Şekil 2.5 SEM cihazının şematik yapımı	31
Şekil 3.1 Diatomitin adsorpsiyon için hazırlanma şeması.	36
Şekil 3.2 Organik yüklenen adsorbanın hazırlanma şeması.	36
Şekil 3.3 Müreksit ile oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.4 Metilen mavisi kalibrasyon grafiği	39
Şekil 4.1 Eklenen MM hacmi ile diatomitte KDK değişimi.	42
Şekil 4.2 . Eklenen MM hacmi ile %5 org işlemiyle diatomitte KDK değişimi.....	43
Şekil 4.3. Diatomit FTIR Spekturumu.	44
Şekil 4.4 %20 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit FTIR spekturumu.	45
Şekil 4.5 Diatomit ve %20 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit FTIR spekturumu	45
Şekil 4.6 . Diatomitin SEM görüntüsü a)2500x,40µm b)2500x c) 5000x.....	47
Şekil 4.7 . Diatomitin alınmış EDS dağılımı.	47
Şekil 4.8. %20 organikle modifiye edilen diatomitin SEM görüntüsü a)2500x, b)5000x c) 5000x.....	48
Şekil 4.9 %20 organik yüklü diatomit adsorbanın alınmış EDS dağılımı.....	49
Şekil 4.10 Diatomit adsorbanın XRD diyagramı	50

Şekil 4.11 %20 Organik yüklü Diatomit adsorbanın XRD diyagramı.....	50
Şekil 4.12 Diatomitin BJH adsorpsiyon-desorsiyon grafiği	51
Şekil 4.13 %5 Diatomitin BJH adsorpsiyon- desorsiyon grafiği.....	52
Şekil 4.14 %10 Diatomitin BJH adsorpsiyon-desorsiyon grafiği.....	52
Şekil 4.15 ham ve organik yüklü diatomitin BJH desorsiyon por hacim dağılımı	52
Şekil 4.16. Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $Dv(\log d)$ değişimi.....	52
Şekil 4.17. %5 org yüklü Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $Dv(\log d)$ değişimi.....	53
Şekil 4.18 %10 org yüklü Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $Dv(\log d)$ değişimi.....	53
Şekil 4.19. Sr' un diatomit ve %5'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.	54
Şekil 4.20. Stronsiyumun diatomit ve %5, %10, %20 ile modifiye edilmiş diatomitlerin yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması	57
Şekil 4.21 Diatomit için yalancı ikinci dereceden.....	60
Şekil 4.22 %5 Organik yüklü diatomit için yalancı ikinci dereceden	60
Şekil 4.23 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi.....	61
Şekil 4.24 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi	62
Şekil 4.25 Sr türlerinin pH' karşı dağılımı	62
Şekil 4.26 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda ortam pH'nin etkisi.	64
Şekil 4.27 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	65
Şekil 4.28 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	65
Şekil 4.29 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	66

Şekil 4.30 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	66
Şekil 4.31. Stronsiyumun diatomit ve %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	68
Şekil 4.32 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi	70
Şekil 4.33 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi.....	70
Şekil 4.34. Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği. ..	71
Şekil 4.35. Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği.....	71
Şekil 4.36 Değişik geri alım reaktifleri ile diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri	73
Şekil 4.37 Değişik geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyumun geri alım yüzdeleri	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Stronsiyumun izotopları	8
Çizelge 2.2 Stronsiyumun fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.3 Ticari diatomitte bulunması gereken bileşenler	16
Çizelge 2.4 Rezervler	18
Çizelge 2.5 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun karşılaştırılması	21
Çizelge 4.1. Örneklerin yoğunluk ve pH değerleri	41
Çizelge 4.2. Metilen Mavisi yöntemi ile diatomitin katyon değişim kapasitesi sonuçları ..	42
Çizelge 4.3. Metilen mavisi yöntemi ile %5 Organikli diatomitin katyon değişim kapasitesi sonuçları	42
Çizelge 4.4 Örneklerin $MgSO_4$ yöntemi ile hesaplanan KDK sonuçları	43
Çizelge 4.5 Diatomitin kimyasal ana bileşimi (XRF)	44
Çizelge 4.6 BET Yüzey Analiz Değerleri	51
Çizelge 4.7 Sr' un diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.	54
Çizelge 4.8. Sr'un %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.	54
Çizelge 4.9 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.	55
Çizelge 4.10 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.	55

Çizelge 4.11 Stronsiyumun %10 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.	56
Çizelge 4.12. Stronsiyumun %20 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.	56
Çizelge 4.13 Stronsiyumun diatomit ve %5,%10,%20 ile modifiye edilmiş diatomitlerin yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması	57
Çizelge 4.14 Stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu için kinetik parametreleri	60
Çizelge 4.15 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi..	61
Çizelge 4.16 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi.	62
Çizelge 4.17 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda ortam pH'nin etkisi.	63
Çizelge 4.18 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	64
Çizelge 4.19 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	65
Çizelge 4.20 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	67
Çizelge 4.21 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	67
Çizelge 4.24 Stronsiyumun diatomit ve %5 organik yüklü diatomit ile adsorpsiyonlarında termodinamik parametreler.	72
Çizelge 4.22 Değişik geri alım reaktifleri ile diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri	73
Çizelge 4.23 Değişik geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyumun geri alım yüzdeler	74

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile beni destekleyen, yönlendiren, cesaretlendiren ve her yönüyle bana örnek olan çok değerli tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ' e şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın en başından itibaren yanımda olan, deneyimlerini paylaştan yüksek kimyager Serdar AKÇAMAN'a yol göstericiliği ve samimiyeti için teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamın yapılması için maddi desteği sağlayan Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi Komisyonuna (FBE 2011-035) teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca materyal olarak kullandığım diatome toprağını temin etmemi sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi jeoloji mühendisliği bölümü Doç. Dr. İbrahim Gündoğan' a teşekkür ederim.

Her zaman sevgi ve destekleriyle yanımda olan nişanlım Yük. İnşaat Müh. Mete Murat BAYAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen biricik aileme ve halam Belgin TERZİBAŞI 'na da sonsuz teşekkürler.

Saygılarımla

Tuğçe ÖLÇÜCÜ

ÖZET

STRONSIYUMUN MODİFİYE EDİLMİŞ DİATOMİTE TOPRAĞI ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Yeryüzü için büyük sıkıntıya neden olan radyoaktif atıklar dediğimiz sıvı atık grubunun daha az hacim kaplaması için katı hale getirilmesinde ve atığın aktifliğinin azaltılmasında en sık başvurulan yöntem adsorpsiyondur.

Bu çalışmada, diatomite toprağı ve 2-okso-glutarik asit ile modifiye edilmiş olan her iki adsorbanın kesikli sistemde sulu çözeltiden stronsiyum adsorpsiyonla uzaklaştırılabilmesinde kullanımı araştırılmıştır. Bu adsorbanların pH, yoğunluk ve kation değişim kapasiteleri tespit edilmiş ve kimyasal karakterizasyonu için BET, SEM, XRD ve FITR tekniklerinden yararlanılmıştır. Çalışmada adsorpsiyona etki eden; adsorban miktarı, çalkalama süresi, organik miktarı, çözelti pH'si, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşulları, diatomit için; miktar: 0,25 g, zaman: 180 dk, pH: 7, Sr konsantrasyonu: 50 ppm, sıcaklık: 25⁰C olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi % 74,1±2,6' dir. Organik modifiye edilen diatomit için: miktar: 0,25 g, zaman: 180 dk, organik konsantrasyonu: %5, pH: 7, Sr konsantrasyonu: 50 ppm, sıcaklık: 25 ⁰C olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi % 77,9±1,4' dir. Her ikisi için adsorpsiyon kinetiğı yalancı 2. mertebeye uymaktadır. Adsorpsiyonun her iki adsorban için de Freundlich izotermine uyduğı belirlenmiştir. Sıcaklık verilerinden diatomit için $\Delta H^0 = 22,94$ kJ/mol, $\Delta S^0 = 0,12$ kJ/molK ve $\Delta G^0 = -13,71$ kJ/mol, organikli için $\Delta H^0 = 109,96$ kJ/mol, $\Delta S^0 = 0,41$ kJ/molK ve $\Delta G^0 = -12,22$ kJ/mol hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorsiyon, Stronsiyum, Diatomite, 2-okso-glutarik asit

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRONTIUM ADSORPTION BEHAVIOURS ON THE MODIFIED DIATOMITE

The Radioactive waste is the major cause of pollution on the earth soil and it's in the liquid waste groups. The Method of adsorption is used for making radioactive waste less active and reducing the volume of radioactive waste by making it solid-state.

In this study, both diatomite and adsorbent modified with the 2-okso-glutarik acid was used with batch system for removal of strontium from aqueous solutions. The pH, density and cation exchange capacity of the these adsorbents was determined. The XRF, BET, SEM, XRD ve FTIR techniques were used for chemical characterization. In this study, the paramaters like, the amount of adsorbent, shaking time, the amount of organic, the pH of solution, initial strontium concentration and temperature that affect adsorption were investigated. Optimum adsorption conditions for diatomite were found as amount 0,25 g, time 180 min., pH 7, Sr conc. 50 ppm, temperature 25 °C. Adsorption efficiency is 74,1±2,6%. Optimum adsorption conditions for diatomite modified with organic were determined as amount 0,25 g, time 180 min., organic concentration 5%, pH 7, Sr conc. 50 ppm, temperature 25 °C. Adsorption efficiency is 77,9±1,4%. For both of them, adsorption kinetics fitted with the pseudo second order model. The adsorption characterization for two material was determined appropriate to Freundlich isotherm models. Using with the temperature data, $\Delta H^{\circ} = 22,94 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^{\circ} = 0,12 \text{ kJ/molK}$ $\Delta G^{\circ} = -13,71 \text{ kJ/mol}$ for diatimite, $\Delta H^{\circ} = 109,96 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^{\circ} = 0,41 \text{ kJ/molK}$ and $\Delta G^{\circ} = -12,22 \text{ kJ/mol}$ for modified diatimite, respectively

Key Words: Adsorption, Strontium, Diatomite, 2-okso-glutaric acid

1. GİRİŞ

Nükleer enerji, günümüzün ve geleceğin en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul görmektedir. Nükleer maddelerin gerek nükleer reaktörlerde gerekse tıbbi ve endüstriyel kullanımı ekonomik, çevrenin ve halkın kabul edebileceği bir şekilde yönetilmek zorundadır.

Radyoaktif atıkların toprağa gömülmesi giderek yaygınlaşmaktadır, yer altı suyuna ve dolayısıyla çevreye radyoaktivite sızıntısı olmaktadır. Radyoaktif atıkların gömüldükleri yerden çevreye yayılmalarını önlemek için doğal veya yapay olmak üzere çok yönlü engeller oluşturulması düşünülmüştür.

Kil mineralleri radyoaktif atıkların depolanmasında uygun bir katkı maddesi olarak kullanıldığından dolayı, son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerindeki tutulma özellikleri bir çok deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur. Yapılan çalışmalar öncelikle, fisyon ürünleri içinde en fazla bulunan radyoaktif uranyum, toryum, stronsiyum ve sezyumun uzaklaştırılması ile ilgilidir. Fisyon ürünleri gerek nükleer denemeler, gerek se nükleer reaktörlerdeki kazalar ve nükleer atıklardaki sızıntılardan dolayı çevreye yayılan radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır. Uzun yarı ömürlerinden ve yüksek fisyon verimlerinden dolayı en etkili radyoizotoplar ^{137}Cs ($t_{1/2} \sim 30.17$ yıl), ^{90}Sr ($t_{1/2} \sim 28.8$ yıl) dur. Yeryüzü için büyük sıkıntıya neden olan radyoaktif atıklar dediğimiz sıvı atık grubunun daha az hacim kaplaması için, katı hale getirilmesinde ve atığın aktifliğinin azaltılmasında en sık başvurulan yöntem adsorpsiyondur (Keçeli 2004).

Cosma (2000), kimyasal ayrışma olmadan Romanya örneklerinde Çernobil kazasından sonra 90–Sr ölçümlerini bulmaya yönelik çalışma yapılmıştır. Bu araştırmada 90- Sr ön kimyasal ayrışmaya uğramadan toprak ve sedimentlerden 90-Sr ölçmek için bir yöntem sunulmuş, bu ölçümlerde VA-Z-520 tipi radyasyon özellikli Geiger Müller dedektörü ile analiz edilmiştir. Transilvanya ve Napoca bölgesindeki kasabalardan dört farklı örnek alınarak ^{90}Sr oranlarının 40-75Bq/g olduğu saptanmıştır. Cluj Napoca bölgesindeki örneklerde $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ oranı yaklaşık 1:8 bulunmuştur. Bükreşten alınan örnekte 1:10 bulunmuştur. 1988 yıllarında Japonya’ dan alınan bu örneklerde 1:2 ile 1:10 aralığı kadar değişmektedir. Eski Sovyet birliğinde bu oran 1:3 ile 1:110 arasında değişmektedir (Cosma, 2000).

Aslantaş (2007) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon desteği üzerinde sulu çözeltiden N,N'-etilenbis(etansülfonamit) (Esen), benzensülfonikasıit, 1-metilhidrazit (Bsmh), benzensülfonamit, N-(3-amino-2-hidroksipropil) (Bsdiap) ligandları kullanılarak, Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni iyonları zenginleştirilmiş ve giderilmiştir. Bu amaçla metal (Esen), (Bsmh) (Bsdiap) ile sulu ortamda kompleks oluşturup oluşturamadıkları UV-GB spektroskopisi ile belirlenmiş, bu denemeden Sr Bsmh ligandı ile kompleks oluşturulduğu tespit edilmiştir. Oluşan komplekslerin aktif karbon kolonundan tutunması yararlanarak yapılan zenginleştirme çalışmalarından on kat zenginleştirme sağlanmış, Sr zenginleştirilmesinde Ca^{+2} iyonun arttırıcı Mg^{+2} ve K^{+} iyonunun ise azaltıcı etki yaptığı gözlenmiştir. Zengileştirme yöntemi çeşme suyu ve Ankara çayı suyuna uygulaması ile Sr %100 civarı geri kazanma elde edilmiştir. Oluşan komplekslerin aktif karbon yüzeyinde tutulmasından yararlanılarak gerçek numunelerdeki Fe, Ni, Cr, Cu, Sr giderilmesi için çalışmalar yapılmış ve her iki metodlada başarı sağlanmıştır (Aslantaş, 2007).

Akçay'ın (1991) yaptığı projede, Akdeniz ve Karadeniz kıyı şeridindeki bazı tallı bitkilerin üzerinde Se-Sr adsorpsiyonu incelenmiştir. Türkiyede yayılış gösteren bazı alg liken karayosunu ve çam türlerinde Çernobil etkisi 1987-1990 yılları arasında incelenmiş, yüksek ayrımlı gama spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde incelenen bitki türlerinde karayosunlarının 134-Cs, 157-Cs ve 40-K izotoplarının en yüksek düzeyde adsorpsiyonu bulunmuştur. Bu çalışma sonunda liken türlerinin çam türlerine yaklaşık 10 katı kadar, kara yosunlarının ise likenlerin 2-3 katı kadar 137-Cs biriktirdiği görülmüştür. Deneysel bulgular proje kapsamında incelenen lokalitelerin 90-Sr izotopu bakımından dikkate değer açıdan kirlenmediğini göstermektedir (Akçay, 1991).

Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanılabilirliğini incelemiştir. Poliakrilonitril fiber (PANF), alkali hidrolizleme yöntemi kullanılarak sodyum ve potasyum hidroksit çözeltisi ile ayrı ayrı hidrolizlenmiş, hidrolize poliakrilonitril fiberler (HPANF) elde edilmiştir. KOH ile (75 °C'de 40 dakika hidroliz) hazırlanan HPANF'in Sr adsorpsiyon veriminin(%60), NaOH (75 °C'de 30 dakika hidroliz) ile hazırlanan HPANF' in kine göre (%50) daha yüksek olduğu saptanmış, poliakrilonitril fiberin KOH çözeltisi ile alkali hidrolizi tercih edilmiştir. HPANF'in Sr adsorpsiyonunda pH'ın etkisi pH yükseldikçe arttığı ve pH=9'da :%2 den %60'a ulaştığı saptanmıştır HPANF üzerine Sr adsorpsiyonunda, başlangıç çözeltideki stronsiyum derişimi arttıkça, adsorbanın Sr alım kapasitesinin çıktığı, Sr adsorpsiyon veriminin ise düştüğü belirlenmiştir. HPANF'in Sr adsorpsiyon kinetiğinin oldukça hızlı olduğu belirlenmiştir (Kaplan, 2008).

Doğal adsorban olarak ülkemizde oldukça fazla bulunan sepiyolit kil minerali kullanılarak uranyum (VI)'nın adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla ısı ve iki farklı asit ile aktifleştirilmiştir. 200°C sıcaklıkla aktifleştirme, sepiyolitteki zeolitik suyun uzaklaşmasına ve ayrıca mikro gözeneklerin azalmasına neden olmuştur. Isı ile aktifleştirme kanal tıkanmaları ve kristal yapı deformasyonlarına yol açmıştır H_2SO_4 ve HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolitin yüzey alanı artmıştır. Ancak, adsorpsiyon için uygun mevkiler H^+ ile kaplanmıştır. Bu yüzden çözeltideki uranyum, sepiyolit yüzeyine zayıf kuvvetlerle bağlanmıştır (Aras, 2007).

Deniz suyundaki radyoaktif Sr ve Y' un izole yöntemleri incelenmiştir. İlk yöntemde deniz suyundaki stronsiyum 3M HNO_3 ile reçineye bağlanmıştır. Deniz suyu, Sr reçinesi ile doldurulan kolondan direk izole edilmiştir ve nitrik asitle arka arkaya sıyırma işlemi yapılmıştır. Diğer yöntemde ise $(NH_4)_2CO_3$ ile deniz suyundaki Sr çöktürülmüştür. Bu işlemdeki Sr çöktürülmesindeki optimum koşullar pH:11 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ ' dır. Bu durumda %100Y, %78Sr, %80Ca ve %50Mg çöktürülmüştür. Bu iki presedürde kolanlar Sr kolonu için yaklaşık %60, anyon değişim kolonu için %65 Sr geri kazanılmıştır (Grahek ve Macefat, 2005).

İnan ve Altaş (Zr–Mn oksit/PAN) tarafından Zirkonyum–manganez oksit/polyakrilonitril kompozit küreleri hazırlanarak sulu çözeltilerden Sr^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır Zr-Mn karışımı hidroksit tozları birlikte çökme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ve daha sonra bağlayıcı PAN ile karıştırılarak Zr–Mn oksit/PAN kompozit küreleri oluşturulmuştur. Kompozit kürelerinin yüzeyine 1M NaOH muamelesi ile modifiye edilmiştir. Ayrıca küre biçimindeki parçalar alınarak kolon ayırma prosesinde kullanıldığı için üründeki kolaylık ve kimyasal kararlılık diğer sorbentlerden daha büyük avantaj sağladığı düşünülmüştür (İnan ve Altaş, 2011).

%25 Alüminyum sülfat ile modifiye edilen kaolinit ve doğal kaolinit sulu çözeltilerden Pb^{+2} nin geri alımında adsorbent olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak gerçek atık sulardan metal iyonlarının geri dönüşümünde kullanılmıştır Pb^{+2} nin yüksek miktarı ve diğer metal iyonları doğal adsorbent kullanımı ile karşılaştırılarak modifiye kaolin üzerindeki adsorbent Pb^{+2} miktarı (20mg/g) doğal kaolin adsorbentinden (4.2mg/g) optimum koşullarda daha fazla olduğu görülmüştür (Ming-qin Jiang et al., 2009).

Metal adsorpsiyonu için adsorban olarak Çaldıran/VAN diatomiti kullanılmıştır. $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile modifiye edilmiştir (Mn–diatomit). Yüzey özellikleri değiştirilen diatomitin minerolojik ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra orjinal ve modifiye şekilleri Cr, Co, Cd iyonlarının çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon verimlilikleri incelenmiş olup

orijinal diatomit üzerinde en çok adsorbe edilen Cr^{+3} iyonlarının olduğu gözlenmiştir (Alacabey,2006).

Sulu çözeltilerden Zn^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması farklı sıcaklıklardaki natürel ve MnO_2 diatomit örneklerinin kullanımı çalışılmıştır. Sonuç olarak modifiye edilmiş diatomitin adsorpsiyon verimi doğal diatomitten daha büyük olduğu görülmüştür (Çalışkan ve arkadaşları, 2011).

Dolomit tozu kullanılarak sulu çözeltilerden Sr^{+2} ve Ba^{+2} ' nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Langmuir izoterm modeline uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Sr^{+2} için 1.172 mg/g, Ba^{+2} için 3.958mg/g olduğu tespit edilmiştir (Ghaemi et al, 2011).

Sanayinin en büyük çevre sorunlarından biri de krom ve bileşiklerinin karıştığı sulardır. Atık sularda kirlilik nedeni olan kromun, adsorpsiyon yöntemi ile diatomit kullanılarak uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Deneyler sonucunda optimum olarak 30 °C sıcaklıkta, 60 dakikada, 1,29 mm tane boyutlu malzemelerin kullanılarak krom, kirli sulardan %85 oranında uzaklaştırılmıştır (Venedik, 2006).

Küresel formda zirkonyum fosfat jelleri hazırlanarak stronsiyumun radyoaktif atık çözeltilerinden uzaklaştırılması ve stronsiyumun sorpsiyon davranışlarının incelenmiştir. Sentezlenen sorbentin stronsiyum için pH 4' te bile çok yüksek dağılım katsayısına sahip olması ve asidik çözeltilerinden stronsiyumu başarılı bir şekilde alım özelliği göstermesi, nükleer atık yönetimine önemli bir katkı sağlayacaktır. Bunun yanı sıra sorbentin sol-jel yöntemi ile mekanik, kimyasal ve radyokimyasal dayanımı yüksek, kolon işlemlerine uygun düzgün kürecikler olarak hazırlanması, prosesi zahmetli granülleştirme işlemlerinden kurtarmakta, ayrıca ince tozlarla sorbent kaybı ve peptizasyon sorunlarını ortadan kaldırarak önemli avantajlar sağlamaktadır (Çetinkaya, 2006).

İnan tarafından (2004) yapılan bir çalışmada, farklı çöktürme koşullarında sentezlenen zirkonyum dioksit üzerine stronsiyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada Ca ve Ba içeren sulardan stronsiyumun adsorpsiyonu seçici olarak gerçekleştirilemediği, ancak adsorbanın saf sularda stronsiyum alımında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi nedeniyle kullanılabileceği belirtilmiştir (İnan, 2004).

Toryumun sulu çözeltilerden perlit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Toryum iyonlarının adsorpsiyonunda, geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon

kapasitesi, ucuz ve kolay temin edilebilir oluşu nedeniyle genişletilmiş perlit kullanılmıştır. Yapılan denemelerdeki sonuçlar perlitin, sulu çözeltilerden toryumun alımında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Kullanılan perlit doğal bir materyal olup, ülkemiz perlit rezervleri açısından zengindir. Bu nedenle toryumu geri kazanmak amacıyla bugüne kadar kullanılması düşünülen diğer birçok adsorbana göre ekonomik açıdan çok daha avantajlı olacağı düşünülebilir (Talip, 2007).

Yusan ve arkadaşları, Türkiyeden elde edilen diatomite kalsine ve flaks kalsine işlemleri uygulayarak Th(IV)' ün alımını araştırmışlar, optimum koşulları belirlemişlerdir. Kinetik ve termodinamik eşitlikleri yapılmış kalsine ve flaks kalsine yapılmış diatomitin karşılaştırılması yapılmış kalsine diatomitten daha olumlu sonuçlar alınmıştır (Yusan ve ark., 2012).

α -ketoglutarik asit ile modifiye edilen kitosan kaplı manyetik nanopartiküller ile, sulu çözeltilerden Cu^{+2} nin uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Kitosan kaplı manyetik nanopartiküller, ekoloji dostu biyolojik reaktif α -ketoglutarik asit ile modifiye edilerek sulu çözeltilerden toksik Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Cu^{+2} nin adsorpsiyon verilerinin Lagmuir modeline uyduğu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 96,15 mg/g ve saf kitosan kaplı manyetik nanopartiküllerden daha yüksek olduğu saptanmıştır (Zhou et al, 2009).

Küresel TiO_2 /PAN kompozitleri üzerine Sr^{+2} adsorpsiyonunun izoterm, termodinamik ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Küresel poliakrilonitril- TiO_2 kompozit adsorbentleri hazırlanmıştır ve Sr^{+2} nin uzaklaştırılması incelenmiştir. Sonuç olarak yalancı ikinci derece sorpsiyon mekanizmasının öncelikli olarak baskın olduğunu ve her sorpsiyon aşamasının genel bileşikleri kimyasal sorpsiyon süresi ile kontrol edildiği gösterilmiştir (Kasap ,2011).

Sulu çözeltilerden naturel ve modifiye diatomit tarafından uranyum iyonlarının ayrılması araştırılmıştır. ilk 30 dakikada meydana gelen uranyum adsorpsiyonu %90 civarında bulunmuştur. Diatomit için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,63 $\mu\text{mol/g}$ iken HDTMA ile modifiye edilen diatomitin adsorpsiyon kapasitesi 667,40 $\mu\text{mol/g}$ olduğu tespit edilmiştir. Uranyum desorpsiyonun ise HCl kullanılarak %69 ve Na_2CO_3 kullanılarak %86 civarında en yüksek geri alım yapılmıştır (Sprynskyy et al., 2010).

Sepiyolit fiberler üzerindeki Sr^{+2} nin kimyasal çözeltilerdeki sorpsiyon davranışının kimyasal sorpsiyon davranış etkilerinin incelenmesi kimyasal çözeltilerden sepiyolit fiberleri üzeri Sr^{+2} sorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Sepiyolit fiberler üzerindeki sorpsiyonun pH nin artmasıyla artma ve iyonik bağın artması ile azalma görülmüştür (Qui et al, 2013).

Diatome toprağı üzerine sulu çözeltiden lantan (III)' ün adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich ve BET izotermlerine uyduğı görölmüştür. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denemeleri yapılmış, sıcaklık artışı ile lantan adsorpsiyonunun azaldığı saptanmıştır. Elde edilen verilerden lantan adsorpsiyon sisteminin $\Delta H^0 = -4.378$ kJ/mol, $\Delta S^0 = 18.1$ J/molK, ΔG^0 değerleri negatif olarak hesaplanmıştır (Kemiklioğlu, 2007).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ülke kaynağı doğal diatomit ve α -ketoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit adsorbanlarının sulu çözeltilerden stronsiyum iyonlarının giderilmesi, adsorpsiyon mekanizması üzerinde rol oynayan deneysel parametrelerinin incelenmesi, sulu çözeltiden radyoaktif elementin adsorpsiyonunda değerlendirilmesi için stronsiyumun adsorpsiyonunu etkileyen çalışma koşullarını inceleyerek optimum koşulları belirlenmesi ve iki adsorbanın karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Stronsiyumun Genel özellikleri (Ullman's, 1986)

Stronsiyum, periyodik tablonun ikinci grubunda yer alan toprak alkali bir metaldir. Bu grup içerisinde kalsiyum ile baryum arasında yer alır. Atom numarası 38 ve atom ağırlığı 87,62 akg'dir. Stronsiyum, havada hızlıca yeşile dönen gümüşü bir metaldir.

Baryum minerali olarak düşünülen stronsiyonitin (SrCO_3), yeni bir elementin bileşiği olduğu ilk defa A.Crawford tarafından 1790 yılında bulunmuştur. 1808 yılında Davy, stronsiyum karbonattan hareketle karbonat formundan oksit yapısını elde etmiştir. Ancak daha sonra 1855 yılında Bunsen ve arkadaşları stronsiyum klorürü, amonyum klorür varlığında elde ettikleri eriyiğinden stronsiyum metalini üretmişlerdir

2.1.1 Doğada bulunuşu ve oluşumu (Habashi, 1986; Ullman's, 1986; İnan, 2004)

Yer kabuğunda stronsiyum bulunma bakımından 15. sırada olup, miktarı ortalama olarak % 0,01' tür. Deniz suyunda ise bulunma bakımından 10. sırada olup % 0,0008' dir.

Stronsiyumun ana minerali olan Selestit, doğal olarak stronsiyum sülfat şeklinde bulunur. Selestite teorik olarak ağırlıkça %56,4 stronsiyum oksit içerir. Stronsiyum spesifik yoğunluğu $3,96 \text{ g/cm}^3$ dır. Genellikle beyazdır ve ortorombik bir kristal yapıya sahiptir.

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

2.1.2 İzotopları (Kaplan, 2008)

Stronsiyumun bilinen 28 tane izotopu vardır. Doğal stronsiyum ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr ve ^{88}Sr kararlı izotoplarının karışımından oluşmaktadır. Diğer izotopları radyoaktiftir. ^{87}Sr yarılanma ömrü 48,8 milyar yıl olan ve yaş tayini çalışmalarında sık kullanılan ^{87}Rb 'nin bozunma ürünüdür. ^{90}Sr , uranyum ve plütonyumun nükleer reaktörlerde ve silahlardaki fisyonu sonucu oluşan bir üründür. Fisyon ürünlerinde, kütle numarası 88'in üzerinde olan tüm stronsiyum radyoizotopları bulunur. ^{90}Sr , 29.1 yıl yarı-ömrü ile en önemlisi olup, yüksek enerjili β^- ($E_{\beta^-} = 0.546 \text{ MeV}$)

yayımlayıcıdır, ^{90}Y 'a bozunur. Stronsiyum izotopları ve özelliklerine ilişkin veriler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Stronsiyumun izotopları (Kaplan, 2008)

İzotop	Doğada Bulunuş	Yarılama süresi	Bozunma Ürünü	Bozunma Enerjisi
^{82}Sr	Yapay	25.36 gün	Rb-82	0,180 MeV
^{83}Sr	Yapay	32,41 saat	Rb-83	2,276 MeV
^{84}Sr	% 0,56	Kararlı	-	-
^{85}Sr	Yapay	64.85 gün	Rb-85	1,065 MeV
^{86}Sr	% 9,86	Kararlı	-	-
^{87}Sr	% 7,02	Kararlı	-	-
^{88}Sr	% 82,56	Kararlı	-	-
^{89}Sr	Yapay	50.52 gün	Y-89	1,497 MeV
^{90}Sr	Yapay	29.1 yıl	Y-90	0,546 MeV

2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri (İnan, 2004)

Stronsiyum sert, beyaz bir metaldir. Bazı özellikleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir. Stronsiyum kalsiyumdan daha reaktif, baryumdan ise daha az reaktiftir.

Stronsiyum iki değerliklidir ve H_2 ile tepkimeye girerek 300-400 °C'de SrH_2 'yi oluşturur. +2 değerlikli olduğu için H_2O , O_2 , N_2 , F , S ve halojenlerle tepkime verir. Stronsiyum Alkali metallerden daha az reaktiftir. Fakat hepsi kuvvetli indirgeyici maddelerdir.

Çizelge 2.2 Stronsiyumun fiziksel özellikleri (İnan, 2004)

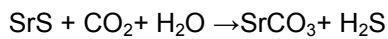
Özellikler	Değerleri
Atomik ağırlığı	87,62
Erime ağırlığı $^{\circ}\text{C}$	768-791
Kaynama ağırlığı $^{\circ}\text{C}$	1350-1387
Yoğunluk, g/cm^3	2,6

Kristal örgü	kübik
Örgü sabiti,pm	605
Erime gizli ısı,kJ/kg	104,7

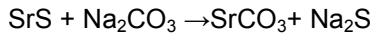
Stronsiyum nitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, susuz halde renksiz, kristal yapıda bir tozudur. Erime noktası aralığı, 570-645 °C ve spesifik ağırlığı 2,986 g/cm³' dir. 100 °C'de eriyen ve 2,2 g/cm³' lük bir yoğunluğa sahip olan tetrahidrat olarak da bulunur. Ticari üretilen ürünü, susuz tuzdur. Stronsiyum nitrat, öğütülmüş stronsiyum karbonatın nitrik asit ile tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Nitrat çamuru döner kurutucuya girmeden önce filtre edilir, kristallendirilir ve santrifüjlenir. Son ürün elekten geçirildikten sonra torbalanır. Susuz stronsiyum nitrat kararlıdır, fakat 500 °C' de azot oksitlerin varlığında dekompoze olmaya başlar.

2.1.4 Stronsiyum ve stronsiyum bileşiklerinin kullanım alanları (Demirkaya 1996, Dilmaç ve Öner, 2008, Addemir, 1995).

Stronsiyum bileşikleri, diğer toprak alkali metal bileşikleri gibi beyaz ve renksizdir. Bu bileşiklerden stronsiyum karbonatın (SrCO_3) molekül ağırlığı 147.63 g/mol, yoğunluğu 3.70 g/cm³, erime noktası 1497°C'dir. Çözünürlüğü 25°C'da 10-3 g/100mL'dir ve 924°C'nin altında rombik yapıda kristaller, bu sıcaklığın üstünde ise hekzagonal kristaller oluşur. Stronsiyum karbonat üretiminde stronsiyum sülfür başlangıç maddesi olarak kullanılır. Stronsiyum sülfür çözeltisinin karbondioksit ile çökmesi sonucu stronsiyum karbonat ve hidrojen sülfür oluşur.



Karbondioksit yerine sodyum karbonat kullanıldığında,



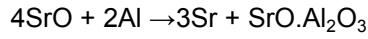
reaksiyonu gerçekleşir.

Stronsiyum karbonat, stronsiyum bileşikleri içerisinde endüstride kullanılan en önemli bileşiktir. Stronsiyum metalinin, diğer stronsiyum bileşiklerinin, elektroseramiklerin, süperiletken oksitlerin, seramik mıknatısların üretiminde ve katot ışını tüplerinde X-ışını absorptör camların yapımında kullanılır.

Stronsiyum klorür (SrCl_2), molekül ağırlığı 158.53g/mol, yoğunluğu 3.052g.cm⁻³, erime noktası 875°C'dir. Kübik kristaller oluşur. Çözünürlüğü 20°C'da 34.5g/100mL'dir. Stronsiyum

klorür, stronsiyum karbonatın derişik hidroklorik asitte çözünmesi ile oluşur. Bu bileşik, diğer stronsiyum bileşiklerinin üretiminde kullanılır.

Stronsiyum kromatın (SrCrO_4) molekül ağırlığı 203.61 g/mol, yoğunluğu 3.895 g.cm^{-3} . Çözünürlüğü 15°C 'da 0.12g/100mL su dur. Kristal yapısı monoklinikdir. Kromat iyonlarının stronsiyum tuzu ile çöktürülmesi ile yada stronsiyum hidroksit çözeltisinin kromik asit ile reaksiyonu sonucu oluşur. Korozyona karşı dayanıklı bir bileşiktir, gemi ve uçakların yapımında kullanılır. Stronsiyum metali vakumlu ortamda stronsiyum oksitin alüminyum ile indirgenmesi ile oluşur.



Stronsiyum metalinin üretimi için kullanılan diğer yöntemler ise klorür eriyiğinin elektrolizi ve sulu çözeltisinin civa elektrot kullanılarak elektrolizidir.

- Stronsiyum metalinin kullanım alanı sınırlıdır. Ergimiş bakırda deoksidan madde olarak, Al-Si alaşımlarında silisyum kristallerinin şekillerini ve boyutlarını değiştirip ince dağılımını sağlamak amacıyla ve atomik çapı büyük olduğundan X-ışınlarının nötralize edilmesinde stronsiyum metali kullanılmaktadır.
- Stronsiyumun karbonat, nitrat, peroksit, okzalat ile yaptığı bileşiklerinin yakılması sonucu elde edilen parlak kırmızı renk çok farklı ve tektir. Bu özelliği sayesinde de izleme mühümmatlarında, donanma fişeklerinde ve sinyal ışıklarında kullanılmaktadır.
- Stronsiyum karbonat, demir oksitle birlikte seramik mıknatıs üretiminde yararlanılan stronsiyum ferritlerin ($\text{SrO}.\text{6Fe}_2\text{O}_3$) üretiminde kullanılmaktadır. Bu tür seramik mıknatıslardan DC motorlarında, haberleşme cihazlarında, bilgisayarlarda, radyo ve televizyon alıcılarında yararlanılmaktadır. Boyut ve ağırlık bakımından avantajı sebebiyle bu tür mıknatıslar, daha yüksek verim istenen durumlarda geleneksel metal mıknatıslar yerine tercih edilmektedir.
- Stronsiyum karbonatın metalurji sektöründe kullanıldığı diğer bir alan ise, yüksek saflıkta elektrolitik çinko üretimidir. Çinko elektrolizi sırasında, gerek çözeltide bulunan gerekse de kursun döşenmiş eski tip hücrelerin kullanılması sonucu zamanla çözeltiye geçen kurşunun çinko safiyetini düşürmemesi için elektrolite stronsiyum karbonat ilave edilmektedir. Bu işlem sonucu oluşan stronsiyum sülfat aşırı doymuş kursun sülfat için çekirdek görevi görmekte ve kurşunu elektrolitten uzaklaştırmaktadır.

Stronsiyum iyonunun toksisitesi düşüktür. Stronsiyumun kimyasal ve biyolojik davranışı kalsiyuma benzer. İnsan vücudunda kemiklerde ve dişlerde birikir. Stronsiyum oksit ve stronsiyum hidroksitin özellikle gözlere olmak üzere deri ve mukoza üzerinde tahriş edici etkisi vardır. Stronsiyum laktatın büyümeyi durdurduğu ve kemik mineralizasyonunu azalttığı bilinmektedir.

2.2. Nükleer Atık Yönetimi (Çetinkaya, 2006)

2.2.1 Radyoaktif Atıklar

Nükleer güç programı olan ülkelerde ve gelişmekte olan ülkelerde radyoaktif atıklar,

- i. tıpta izotop uygulamalarında,
- ii. nükleer araştırma merkezlerinde,
- iii. izotop üretimi ve uygulamalarında,
- iv. nükleer yakıt çevriminde ortaya çıkar.

Radyoaktif atıklar katı, sıvı, gaz olarak üretilirler ve içerdikleri radyoaktif maddelerin derişimi ve toksisitesine dayanarak yüksek, orta ve düşük seviyeli olarak sınıflandırılırlar. Sınıflandırma yapılırken genellikle Uluslararası Radyolojik Koruma Komisyonu (International Commission on Radiological Protection, ICRP) tarafından önerilmiş olan radyoaktif maddelerin havada ve suda izin verilen maksimum derişim değerleri (Maximum Permissible Concentrations in Air and Water, MPCa, MPCw) göz önünde tutulur. Buna göre düşük seviyeli radyoaktif atıklar, derişimleri önerilen MPC değerlerinin $1-10^3$ katı kadar olan radyonüklitleri içeren atıklar olarak tanımlanırken, orta seviyeli radyoaktif atıklar, derişimi MPC değerlerinin 10^3-10^5 katı kadar olan radyo nüklitleri içeren atıklardır. Yüksek seviyeli radyoaktif atıklarda ise radyoaktif maddelerin derişimleri MPC değerlerinin 10^5 katından fazladır (Kirk-Othmer, 1998).

2.2.2 Nükleer yakıt çevriminde radyoaktif atıklar (Donald et 1997; IAEA,1996)

Nükleer yakıt çevrimi, madenden yakıt elemanları fabrikasyonuna, reaktöre konan yakıtın yanma sonrası havuzlarda soğutulmasından, reprosesi ve atık yönetimine kadar geniş bir alanı kapsayan fizikokimyasal işlemler bütünüdür.

Radyoaktif atıklar, nükleer yakıt çevriminin her aşamasında ortaya çıkar. Cevher çıkarma, öğütme, saflaştırma ve yakıt üretimi aşamasında ortaya çıkan atıkların radyoaktif kısmı düşük miktarda uranyum bozunum serisine ait doğal izotoplardan oluşur. Reaktör çalıştıktan sonra üretilen atıkların radyoaktivitesi yüksek düzeydedir.

Reaktör çalıştıktan sonra üretilen gaz ve sıvı atıkları; reaktör soğutucusundaki safsızlık ve korozyon ürünlerinin aktiflenmesi, yakıt zarfının dış yüzeyine bulaşmış uranyumun fisyonu ve kusurlu yakıttan sızan fisyon ürünleri oluşturur. Katı atıkları ise demineralizasyon amacıyla kullanılmış olan reçineler, filtre kartuşları, cihazlar, reaktöre ait parçalar, laboratuvar malzemeleri, kirlenmiş giysiler vb oluşturur.

Reaktör atık idaresinde, atıkların hacmi azaltılır ve çok az bir kısmı çevreye verilir. Gaz atıklar filtre edilir ve radyoaktif bozunum için bir süre bekletilir. Radyoaktivitesi yaklaşık 1Ci/yıl ile 30.000Ci/yıl aralığında olan aktive olmuş gazlar ve soygazlar izin verilen sınırlar içinde kalmak üzere çevreye salınırlar. Sıvı atıklar demineralizasyon, filtrasyon, buharlaştırma işlemlerinden geçirilir. Radyoaktivitesi yaklaşık 3-4 Ci/yıl olan sıvı atıklar çevreye verilir. Katı atıklar yeraltında tanklarda ve beton mahzenlerde saklanır. Radyoaktivitesi oldukça yüksek olan atıklar (kullanılmış reçineler, filtre kartuşları, buharlaştırma işleminin ardından geride kalan çamur, vb) beton ya da kil mineralleri ile bir arada varillere konur.

Işınlanmış yakıtın kimyasal yapısı, reaktör türüne ve çalışma koşullarına bağlıdır ancak hemen hemen aynı tür fisyon ürünleri ortaya çıkar. Işınlanmış yakıtlar tanklarda depo edilir ya da kullanılmamış uranyumun geri kazanılması amacıyla yeniden işlenir.

Işınlanmış yakıtta oluşan gaz atıkları, fisyon ürünü gazlar ve hava, azot oksit, su buharı, hidrojen gibi radyoaktif olmayan gaz karışımının taşıdığı partiküller oluşturur. Işınlanmış yakıtın çözülmesi sırasında fisyon ürünlerinden iyodun büyük bir kısmı ve çok az miktarda rutenyum buharlaşır. Gaz atıklar arasında yer alan ^{131}I ($t_{1/2}=8\text{gün}$) ve ^{85}Kr ($t_{1/2}=10\text{yıl}$) biyolojik açıdan oldukça önemli olan radyoizotoplardır. Gaz atıklar çevreye verilmeden önce çeşitli aşamalardan geçirilir. Bu aşamalar, kostik çözeltiler kullanılarak azot oksitin ve rutenyumun, bunun yanında gümüş nitrat kullanılarak iyodun uzaklaştırılması ve fiber glass filtreler kullanılarak partiküllerin tutulmasından oluşur.

Kullanılmış yakıt çubuklarının işlenmesi; yakıt zırhlama malzemesinin yakıttan uzaklaştırılması, yakıtın çözülmesi, kullanılmamış uranyum ve plutonyumun geri kazanılması amacıyla yapılan kimyasal solvent ekstraksiyon işlemlerini içerir.

Solvent ekstraksiyonunun birinci çevriminden sonra geride kalan çözelti, çözülmüş fisyon ürünleri ile birlikte zırlama malzemesinden gelen safsızlıkları, inaktif proses kimyasalları, nötron yakalamayla oluşan transuranik elementleri ve iz miktarda plutonyumu içerir. Bu tür atıklar yüksek seviyeli sıvı radyoaktif atıklar (High Level Liquid Radioactive Waste, HLLRW) olarak isimlendirilir. Atıkların hacimleri buharlaştırma yapılarak azaltıldıktan sonra sulu nitrik asit çözeltisi şeklinde paslanmaz çelik tanklarda depolanır ya da alternatif olarak çözelti alkali katılarak nötrleştirilir.

HLLRW, atom numarası 46 civarında değişen fisyon ürünlerini (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm ve düşük miktarda Ag, In, Sb, Eu, Gd), Fe, Al, Si ve Mo gibi yakıt alaşım elementlerini, Zr, Mo, Nb, Mg gibi zırlama elementlerini Np, Am, Cm gibi transuranik elementleri ve az miktarda geri kazanılamamış plutonyumu, bunların yanında kerosen, tribütilfosfat ve ilgili organik maddeleri içerir. Hacimleri azaltılarak tanklarda uzun süre depo edilen bu atıklarda ayrıca tank malzemesinden gelen demir, krom, nikel gibi safsızlıkları da bulunur.

HLLRW, temelde yakıtta oluşan uçucu olmayan fisyon ürünlerinin %99.9'dan fazlasını içerir ve sonuçta en büyük potansiyel tehlikeyi oluştururlar. Bu türde en yaygın olarak görülen atıklar doğal ve hafifçe zenginleştirilmiş uranyum yakıtlarının işlenmesiyle ortaya çıkar.

Solvent ekstraksiyonunun birinci çevriminde elde edilen rafinatlarda fisyon ürünlerinin derişimleri MPC su değerlerinden 10^4 - 10^{10} kat daha fazladır. 1 ton ışınlanmış yakıtın işlenmesinden sonra elde edilen atıklarda bulunan fisyon ürünlerinin MPC su değerlerine ulaşması için 5mil³ su ile seyreltilmesi gerekir. Uzun ömürlü radyonüklitlerin, ⁹⁰Sr ve ¹⁵¹Sm gibi, doğal bozunum ile MPC su değerlerine ulaşması için 1000-1500 yıl geçmesi gereklidir.

İkinci ve üçüncü solvent ekstraksiyonu çevriminde elde edilen rafinatlarda, malzeme ve çözgenlerin temizlenmesiyle ortaya çıkan çözelti orta seviyeli sıvı radyoaktif atıkları (Intermediate Level Liquid Radioactive Waste, ILLRW) oluştururlar ve temelde sodyum, potasyum, alüminyum ve demir nitratları ve sülfat, florit ve fosfatları içerirler. Amerika Birleşik Devletleri'nde bu tür atıklar yer altında tanklarda depolanırken, İngiltere'de ise radyoaktif maddelerin bozunması için belirli bir süre bekletildikten sonra atıklar kontrollü olarak sulara verilir. Fransa'da atıklar birlikte çöktürme ve pıhtılaştırma ile ve kireç kullanılarak kısmen temizlenir.

İşlemlerin sonucunda ortaya çıkan katı atıklar varillere doldurulur ve belirli bölgelerde depolanırken, temizlenmiş sıvı atıklar çevreye boşaltılır. Işınlanmış yakıtın işlenmesi ile ortaya çıkan düşük seviyeli sıvı radyoaktif atıkların (Low Level Liquid Radioactive Waste, LLLRW)

kimyasal yapıları, doğal sulardan çok farklı değildir. Sadece doğal sertliğe neden olan bileşiklerin yanında çok az miktarda inert kimyasalları ve radyonüklitleri içerirler. Bu atıklarda bulunan en önemli radyonüklitleri ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{106}Ru ve ^3H oluşturur. Bunun yanında atıklarda çok sık görülmemekle birlikte ^{60}Co , uranyum, plutonyum ve toryum gibi fisyon ürünlerinin bulunma olasılığı vardır. Yüksek hacimlerde elde edilen bu atıklarda yer alan radyonüklitlerin derişimleri genelde buharlaştırma, iyon değıştirme, birlikte çöktürme, pıhtılaştırma gibi işlemler uygulanarak maksimum izin verilen değerlere düşürüldükten sonra atıklar çevreye boşaltılır.

2.2.3 Sıvı radyoaktif atıkların sınıflandırılması

Radyoaktif atıkların sınıflandırılması genelde içerdikleri radyoaktif maddelerin derişimine ve toksisitesine dayanarak yapılmıştır. Ancak her bir kategorinin herkes tarafından kabul edilen kantitatif tanımları yoktur. Sıvı radyoaktif atıkların sınıflandırılması, içerdikleri radyoaktif maddelerin havada ve suda izin verilen maksimum derişim değerlerine (MPC) göre yapılır. Sıvı atıkların üretildiği kaynak, kimyasal bileşimi ve radyoaktivitesi göz önünde bulundurularak alt sınıflandırmalar da yapılmaktadır.

Marinin ve Brown, (2000), nükleer enerji tesislerinin çalıştırılması, tamiri ve elden çıkarılması sırasında üretilen sıvı radyoaktif atıkları (Liquid Radioactive Waste, LRW) çeşitli şekilde sınıflandırmıştır. Sıvı radyoaktif atıkların geldiği kaynak göz önünde tutulduğunda sınıflandırma;

- i. Radyoaktif bulaşmanın temizlenmesi sırasında ortaya çıkan LRW,
- ii. Nükleer yakıt atığının (Waste Nuclear Fuel, WNF) depolandığı havuzlardan gelen LRW,
- iii. Reaktör soğutma suyundan gelen LRW şeklinde yapılmıştır.

Tüm bu LRW türlerinin kimyasal ve radyokimyasal bileşimlerinin farklı olduğu, radyokimyasal yapının kısa ömürlü radyonüklitlerin bozunması sonucu zamanla dikkate değer bir şekilde değıştiği ve uzun ömürlü Cs ve Sr'un izotop kesrinin sürekli arttığı belirtilmiştir.

Sıvı radyoaktif atıkların kimyasal bileşimi gözönünde tutulduğunda LRW,

- i. Düşük tuz içeren LRW (tuz içeriği 20mg/L'ye kadar çıkar, nükleer yakıt atığının depolandığı havuzlardan gelen LRW gibi),

ii. Yüksek tuz içeren LRW (tuz içeriği 20mg/L'den fazladır, radyoaktif bulaşmanın temizlenmesi sırasında elde edilen LRW gibi)

şeklinde ikiye ayrılmıştır.

Radyoaktivite değerleri gözönünde tutulduğunda ise LRW,

i. Yüksek aktivite (10Ci/L'den büyük),

ii. Orta aktivite (10-10-2Ci/L),

iii. Düşük aktivite (10-2-10-5Ci/L),

iv. Çok düşük aktivite (10-6-10-9Ci/L) şeklinde sınıflandırılmıştır.

Radyoaktivite değeri 10-9Ci/L'den düşük olan LRW ise genelde herhangi bir işlem görmeden dışarıya boşaltılır. Bu şekilde derişim değerleri kabul edilen sınırlarının altına düşürülür.

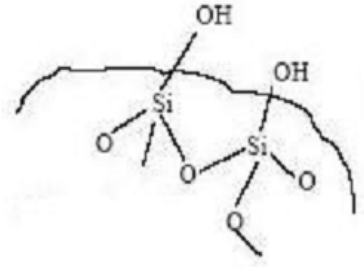
2.3. Diatomit (Açıklan, 1991; Bircan, 1968; Kemiklioğlu, 2007).

Diatomit, alg sınıfı kabuklu canlılardan olan diatomların silisli kabuklarının sedimentasyonla birikmesiyle oluşan bir kayadır. İngilizce literatürde "Diatomit" veya "Diatome toprağı", Almanca ve Fransızca literatürde ise bu mineral "Kieselgur " adı ile geçmektedir. Danimarka da ise diatomitin moler olarak adlandırılan özel bir türü mevcuttur ve bu tür %30 kil içerir. Bu isim, Danimarka üretimi ürünler için dünyada uluslararası bir nitelik kazanmıştır. Diatomitin ilk kullanıma zamanı oldukça eskilere uzanır. Tarihte Romalılar ve Yunanlılar diatomitten ateşe dayanıklı tuğlalar yapmışlardır. M.S. 532'de Roma imparatoru 1. Justinion zamanında İstanbul'da Ayasofya kilisesinin yapımında 107 ayak çapındaki kubbenin hafif olması için diatomit tuğlası kullanılmıştır Avrupa tarihinde bilinen 30 sene harplerinde diatomit una karıştırılarak ekmek yapılmıştır. Halen daha bazı bölgelerde geleneklere göre una karıştırıldığı bilinmektedir. Yaygın olarak kullanımı ise 19. Yüzyılda Almanlar tarafından başlatılmıştır. Şeker endüstrisinde diatomit filtre yardımcısı olarak 1886 ile 1893 yıllarında yayınlanan iki patent olarak kullanılmıştır. Kaliteli diatomit yataklarının saptanması ve kalsine diatomit elde etmek için üretim yöntemleri 20. Yüzyılın başlarında hız kazanmıştır

Diatomit yataklarını oluşturan diatomlar bugünde yaşamlarını sürdürmektedirler. Diatomlerin en etkileyici özelliğı kendilerine özgü kabuk inşa etmeleridir. 25 binde fazla şekli vardır. Diatomlerin hızlı bir şekilde oluşumunu ve büyümesini, sudaki erimiş silis yoğunluğu,

ortamın ışıklı olması, organik madde ve tuz bulunması, toksit maddelerin bulunmaması, karbonatın az olması sağlar. Uygun koşullarda yaşayan ve ölen bu canlı öldükten sonra silisli kabukları su altında tabakalar meydana getirecek şekilde çöker. Deniz, göl ve durgun akarsu yataklarında çökelen diatomların çökenle hızı yılda 0,1mm-0,4mm arası değişmektedir. Diatomların uygun yaşama ve çoğalma ortamını belirleyen faktörlerden birisi olan volkanik aktivitelerle silis oranının artması, bugün ticari amaçla kullanılan diatomit yataklarının Miyosen sonu ve pliyosen başında oluştuğunu göstermektedir. Kabukları su altında tabakalar meydana getirecek şekilde çöker. Deniz, göl ve durgun akarsu yataklarında çökelen diatomların çökenle hızı yılda 0,1mm -0,4mm arası değişmektedir. Diatomların uygun yaşama ve çoğalma ortamını belirleyen faktörlerden birisi olan volkanik aktivitelerle silis oranının artması, bugün ticari amaçla kullanılan diatomit yataklarının Miyosen sonu ve pliyosen başında oluştuğunu göstermektedir.

2.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri



Şekil 2.1 Diatomitin yapısı (Alacabey, 2006)

Bir diatomit rezervinin ticari önem taşıması ve rezervin aktif kizelgur eldesinde kullanılabilmesi için Çizelge 2.3' deki şartları sağlaması gerekmektedir.

Çizelge 2.3 Ticari diatomitte bulunması gereken bileşenler (Özbey ve Atamer,1987)

SiO ₂	en az %	85
AlO ₃	en çok %	5
Fe ₂ O ₃	en çok %	1,5
CaO	en çok %	1

MgO	en çok % 0,5
Alkalioksitler	en çok % 1
Kızdırmakaybı	en çok % 6
Gevşekağırlığı	en çok % 250g/L

Kayaç yumuşak, hafif, mümkün olduğunca beyaz, ele alındığında kolayca dağılabilen tipte olmalıdır. Mineral örneğinin diatomit olarak kesin tanısı mikroskobik görünüşüdür. Diatomit rezervde alındığında pH'ı 5- 9 arasında değişir. Kalsinasyon işleminden sonra, eğer flaks kalsinasyon yapıyorsa, pH10 civarında yükselir. Sadece kalsinasyonda ise pH lar diatomitin pH' ın a bağımlı kalır.

Diatomun kavkısı amorf silis şeklindedir. Mevcut yataklar oluşma ortamının yapısına ve koşullarına bağlı olarak içinde genellikle kili volkanik kül, kum, organik kalıntılar içerir. Kimyasal yapısı " S_2OxH_2O " dır. Çeşitli oranlarda içerisinde aliminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum içerir Diatomitin kayaç olarak sertliği Mohr ölçeğine göre 1, 5 civarındadır. Fakat, silisli kavkının kendi sertliği 4,5-5,0 arasındadır. Kalsinasyon işleminden sonra bu sertlik 5,5-6,0 civarına kadar yükselir. Kizelgurun en önemli özelliği olan gözenekli yapısı %80-85'lik bir porozite sağlar. Su (sıvı) emme kapasitesi oldukça yüksektir. İşlenmemiş halde ağırlığının 3-4 katı, kalsinasyondan sonra ise ağırlığının 5-10 katı kadar su emebilir. Porozif yapısının bir sonucu olarak spesifik yüzey alanı oldukça yüksektir. Isı iletkenliği son derece düşüktür. Düşük sıcaklıklarda, 100-300°C de 0,08 kkal/m².C°.h, 800°C ve yukarısında ise 0,11kkal/m².C°. Bu düşük iletkenlik katsayısı diatomitin porozif yapısı ve düşük yoğunluğu ile izah edilebilir. Kizelgurun erime noktası bileşimindeki safsızlıklarla ilgili olarak 1000-1590°C arasında değişir. Bu hali ile refrakter hammadde tanımı içine girer. Diatomit birçok kimyasal maddelere karşı inerttir.. Yalnızca yüksek ısı uygulanması şartı ile kuvvetli kalevilerden ve asitlerden de sadece HF'ten etkilenir

2.3.2 Kullanım alanları (Özbey ve Atamer: 1987)

Diatomit fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bir çok sanayi sektöründe kullanılır. Bu özellikler arasında gözenekliliğinin fazla olması, ısı, ses ve elektiriği az geçirmesi, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı ve yoğunluğunun az olması öncelikli olanlardandır. Günlük yaşantıda diş macunundan gazeteye, oto lastiğinden kahve fincanına, baş ağrısı hapından duvardaki boyaya kadar pekçok yerde karşılaşılan diatomit modern tekniğin en önemli gereksinim maddelerinden biri olup, çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Başlıca şu gruplarda toplanabilir :

—Her türlü filtrasyon işlemlerinde filtre yardımcı maddesi olarak; şeker fabrikasyonunda , bira, şarap ,meyve suyu, meşrubat ve her türlü içecek üretiminde, hayvani, nebati, makine ve yağlama yağlarının süzülmesinde, atık suların, havuz sularının filtrasyonunda, kuru temizleme çözeltilerinin geri kazanılmasında, ilaç sanayisindeki süzme işlemlerinde, asit ve kimyasal madde üretiminde ve daha pek çok hassas veya kaba süzme gerektiren işlemlerde,

—Katkı maddesi olarak; boya, diş macunu, lastik, plastik, ilaç, kozmatik, kağıt, kibrit, cila, sır, temizlik maddesi ve benzerlerinin imalatında,

—Katalizör taşıyıcısı olarak kimyasal reaksiyonlarda,

—Silis kaynağı olarak birçok kimyasal maddenin hazırlanmasında,

—Isı, ses ve elektrik iletkenliğinin son derece düşük olması ve yüksek gözenekliliği nedeniyle izolasyon malzemesi imalinde ,toz veya plakalar halinde,

—Hafif yapı malzemesi ve refrakter malzeme imalinde ve genelde seramik hammaddesi, olarak geniş uygulama alanları vardır

-dolgu malzemesi olarak diatomit kimyasallara karşı duyarlılığı ısı iletkenliğinin az olması gibi özelliklerden dolayı dolgu malzemesi olarak kullanılır genellikle sentetik boya, kağıt,lastik,cila temizlik malzemesi, diş macunu kimya sanayinde kullanılır.

-diatomit amonyum nitratın sertleşmesini önlediği için sunni gübre üretiminde kullanılmaktadır

2.3.3 Rezervler (DPT, 2001)

Dünyada rezerv bakımından en zengin kıta Avrupa olup onu Amerika takip etmektedir. Mineral Commodity Summaries (2000) verilerine göre rezervler Çizelge 2.4’ de gösterilmiştir (DPT, 2001).

Çizelge 2.4 Rezervler (DPT, 2001)

Rezerv (bin ton)	
Amerika	250.000
Diğer	550.000

Toplam 800.000

Nitelik olarak çeşitli amaçlara yönelik olarak kullanılabilecek nitelikte oldukça kaliteli kaynaklarımız olduğu ve toplam miktarın tahmini olarak 100 milyon tonu aştığı söylenebilir. Tespit edilebilen yataklarımızın bulunduğu iller şunlardır. Afyon, Ankara, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Çanakkale, Çankırı, Denizli, Eskişehir, Kayseri, Konya, Kütahya, Niğde, Sivas ve Van'dır. Kayseri-Hırka diatomit yatağı 50 milyon ton rezervi ile Türkiye'nin en büyük yatağıdır.

Ankara : Gürcü Köyü çevresi, Başberek Köyü çevresi

Çanakkale : Keçialan Köyü çevresi

Çankırı : Akhasan Köyü, Karaağaç Köyü, Baslak Köyü çevresi

Denizli : Karakıran Köyü, Tırkaza Köyü çevresi

Kütahya :Alayunt Köyü çevresi

Uşak : Kayagil Köyü çevresi

Kayseri : Hırka Köyü çevresi (DTA-ANKARA, 1996)

Çankırı diatomit yataklarının toplam rezervi ise 25 milyon civarındadır.

Aydın–Karacasu'da bulunan 90 m kalınlıktaki iyi kalite diatomit yatağı zaman zaman işletilmiştir. Erzurum-Tortum diatomitinin de iyi kaliteli olduğu, rezervinin ise 50 milyon tona ulaşabileceği ifade edilmektedir.

2.4. Adsorbsiyon (Sarıkaya,1997)

Akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katıda adsorbans yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayına *adsorpsiyon* denir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına *absorpsiyon*, adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa *sorpsiyon*,

tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına *desorpsiyon* denir. Katı üzerinde adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya ise adsorbent ya da adsorban denir. Adsorpsiyon iki boyutlu, adsorpsiyon üç boyutlu bir tutunmadır.

Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelir. Bu kuvvetler fiziksel (Van der Waals çekim kuvvetleri) adsorpsiyona ve kimyasal adsorpsiyona (valens bağçekim kuvveti) neden olur. Eğer gaz veya katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülür.

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorbanın bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol veya adsorplayıcının gaz olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Burada m deneylerde kullanılan adsorbanın kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin molar miktarını göstermektedir. Çözeltide adsorpsiyon sırasında çözeltinin konsantrasyonundaki azalmadan adsorplanan madde miktarına geçilebilir

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

- Fiziksel
- Kimyasal
- iyon Değişim

Fiziksel Adsorpsiyon: moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals' kuvvetlerinden dolayı oluşacağından, fiziksel adsorpsiyona çoğunlukla adsorplanan maddenin çok tabakalı bir yapı oluşturması durumunda rastlanır.

Adsorplanan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır; yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan madde adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta hızla meydana gelir ve geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon: daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorplanan madde yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle yüzey molekülleri arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 20-100 kcal/mol civarındadır. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artar.

Bir çok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur. Bazı sistemler düşük sıcaklıkta fiziksel, yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon gösterirler.

Değişim adsorpsiyonu: adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur (Çakmak,2005).

Çizelge 2.5 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun karşılaştırılması (Çakmak, 2005; Brehm ;2006)

Parametreler	Fiziksel sorpsiyon	Kimyasal sorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Sadece belli katılar
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altında bütün gazlar	Kimyasal olarak reaktif gazlar
Sıcaklık	Düşük sıcaklıkta	Yüksek sıcaklıkta
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tabaka oluşumu	Birden fazla tabaka	Tek tabaka
Tersinirlik	Tamamen tersinir	Genelde tersinmez (katalizör ile tersinir)
Yüzey alanı analizi	BET+ porozite dağılımı	Reaksiyon kinetiği

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken önemli faktörler:

- 1-) Sıcaklık.
- 2-) Çözeltinin ilk pH'si.
- 3-) Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi.
- 4-) Çalkalama hızı.
- 5-) Çalkalama zamanı.
- 6-) Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki kohezyon kuvvetleri.

2.4.1 Adsorblayıcı katılar

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 katıları kömürler, killeri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri ekinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm'den düşük olanlara mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya, 1997).

2.4.2 Adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 1997; Şenvar, 1977; Yörükoğlu, 1997)

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. İlk olarak Von Soussere (1814) tarafından adsorpsiyon sürecini detaylı olarak inceleyerek, adsorplanan gaz miktarı ile gaz basıncı arasındaki ilişkiyi veren grafikler çizmiştir. Von Soussere' in çizdiği bu grafikler, daha sonra adsorpsiyon izotermi adı ile adlandırılmıştır. .

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyon doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir. Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya derişime bağlayan denkleme adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorplanan madde miktarını değiştiren en büyük etken sıcaklık olduğu için, ölçümler genellikle sabit sıcaklıkta yapılır. Buradan elde edilen ve adsorpsiyon izotermi denilen veriler adsorpsiyonun niteliği hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon izotermi sorpsiyon mekanizması ile ilgili önemli bir veri sağlamaz. Sadece adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan maddenin denge derişimi arasında deneysel olarak gözlenebilen ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerdir.

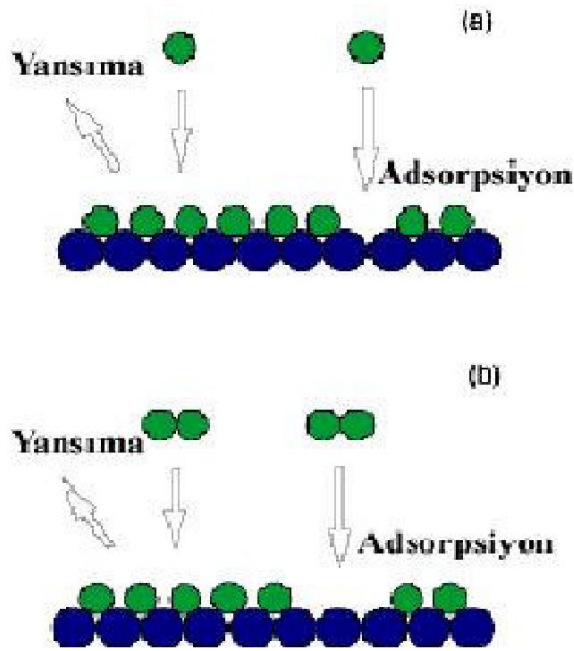
Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. En genel kullanım gören izoterm Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

2.4.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir'e göre ancak adsorbanın üst tabakasındaki moleküller adsorpsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan moleküller hemen yansıtılmayıp bir müddet yüzeyde kalırlar;

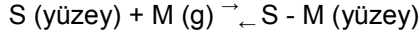
evvelce örtülmüş bir yüzeye çarpan moleküller ise Şekil 2,2'de gösterildiği gibi derhal yansıtılırlar. Yani yüzeyde adsorbe edilmiş tek tabaka yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir.



Şekil 2.2 Langmuir izoterm modeline uyan adsorpsiyon prosesi (Talip, 2007)

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ($1 - \theta$) ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin E_a aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlardan yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri(θ) ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen

adsorplanan adsorplayıcı bağlarının E_d aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlardan kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.



Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a c (1-\theta) \quad (2.1)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \theta \quad (2.2)$$

$$k_a c (1-\theta) = k_d \theta \quad (2.3)$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)c \quad (2.4)$$

$$\theta/(1-\theta) = k c \quad (2.5)$$

$$(k_a/k_d)=k \quad (2.6)$$

$$\theta = kc/(1+kc) = bC_e/(1+bC_e) \quad (2.7)$$

$$(k=b, c=C_e) \quad (2.8)$$

$$q_e = Q_o \theta \quad (2.9)$$

$$e = Q_o b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.10)$$

$$\text{Çözültiden adsorpsiyon için Langmuir denklemi } C_e / q_e = 1 / (Q_o b) + C_e / Q_o \quad (2.11)$$

C_e : Dengeki çözelti konsantrasyonu (mol/L)

q_e : 1 g adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mol/g)

Q_o : Tek tabaka kapasitesi (mol /g)

b : Adsorpsiyon sabiti (L/mol)

Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen $C_e / q_e - C_e$ doğrusunun eğim ve kaymasından sırayla $1 / Q_o$ ve $1 / Q_o b$ niceliklerinin değerleri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden b sabiti ve Q_o tek tabaka kapasitesi bulunur.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma erişmelidir.

2.4.2.2 Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Helbert Max Finlay Freundlich tarafından Freundlich denklemi türetilmiştir.

Çözültiden adsorpsiyon için türetilen bu denklemde derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon içinde kullanılabilir.

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (2.13)$$

K ve n Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabitlerdir. $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\log K$, doğrunun eğiminden de n sabiti bulunur.

Freundlich izotermi büyük basınçlarda yanlış sonuçlar verir.

2.4.3 Adsorpsiyon uygulamaları (Berkem ve Baykut, 1980)

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Adsorpsiyon özellikle atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, fena kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. yararlanır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür.

Çözeltilerden adsorpsiyon ise, şeker endüstrisinde şekerin beyazlaştırılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arıtılmasında kullanılmaktadır. Böylece bazı boyalar veya renkli maddelerin çözeltiden ayrılarak elde edilmesi de mümkündür. Adsorpsiyon ayrıca önemli bir analiz yöntemi olan kromatografik analizlerde kullanılır. Bir çözeltide veya gaz ortamında bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, nitel ve nicel analizi mümkün kılmaktadır.

Bazı adsorbanlar bazı iyonları seçimli adsorplar. Yüzey aktif maddeler denen bazı maddeler deterjan, boya, yağlama endüstrisinde temizlik amacı ile kullanılmaktadır. Bu maddeler tercihi adsorpsiyon ile yüzey gerilimini küçültürler ve temizleme işine yardımcı olurlar (Şenvar, 1977).

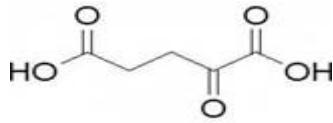
Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların gideriminde, gaz reaksiyonlarının katalizinde v.b. yararlanır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar. Örneğin baryum sülfat çöktürülmesinde, çözeltide bakır, kadmiyum ve başka metal iyonları varsa çökme esnasında bunlar da baryum sülfat çökeltisiyle birlikte sürüklenirler. Aynı şekilde bazı anyonlar ve örneğin nitrat iyonları da adsorplanırlar. Bu nedenle sülfat iyonunun çöktürülmesinde reaktif olarak baryum nitrat kullanılmaz. Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların

arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı -sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz ara fazında adsorpsiyon köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük; sabunun köpürmesi köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında, birada istenilen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesi ile kararlı köpükler elde edilebilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde kullanılan karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz -sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar.

2.5. Oksoglutarik Asit (http://en.wikipedia.org/wiki/alpha-Ketoglutaric_acid)

α -ketoglutarik asit glutarik asidin 2 ketonun türevlerinden biridir. α -ketoglutarik asit önemli biyolojik bir bileşiktir.



Şekil 2.3 2-Oksoglutarik asit kimyasal yapısı

(http://en.wikipedia.org/wiki/alphaKetoglutaric_acid)

Glutamatın türemesiyle üretilen keto asittir ve krebs döngüsünde aradadır. Krebs döngüsünün ara anahtarıdır. İzositratın sonra gelir anaerobik reaksiyonlar döngüyü iki şekilde yeniler 1.si glutarat çevriminden α – ketoglutaratı sentezleyerek 2.si direkt olarak glutaratı dehidrojenaz ederek.

Hücrede nitrojen salınımı ile kontrol etmektedir. Bu nedenle aşırı nitrojen yüklenmesini önlemektedir. Metabolik yollar ile nitrojen taşıması yapan en iyi bileşeklerden biridir. Vücuttaki üre döngüsü sağlanırken aminoasitleri karaciğere taşımada yer alır α -ketoglutarat glutamin ile

nörotransmitter glutamat formuna çevrilirler glutamat vitamin B6 ile birlikte karboksilat oluşturup nörotransmitter inhibitörü olan GABA dönüşür. Yüksek protein bulunduğu durumlarda yüksek amonyak ve yüksek nitrojen seviyeleri görüldüğü rapor edilmiştir.

Moleküler oksijen birçok bileşik ile oksitlenerek bir organizma içinde gerekli maddeleri üretebilir. Bunlara örnek olarak antibiyotikler gösterilebilir. Birçok oksigenezde α -ketoglutarat reaksiyonuna bileşik substar ile birlikte oksidize olmasını sağlar. Aslında α -ketoglutarata dayanan oksigenez bir oksijen sensörüdür. Bundan dolayı kendi çevresinde bulunan oksijen seviyesini ölçebiliriz.

Yüksek amonyak (yüksek nitrojen seviyeleri), yüksek protein miktarı fazla aliminyum ortaya çıkması ile Reye's sendromu, siroz ve üre döngü hastalığı meydana getirdiği rapor edilmiştir.

2.6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) (Willard et al., 1988)

Moleküllerin IR ışığını ($0.78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boyu veya $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji düzeylerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji düzeyinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

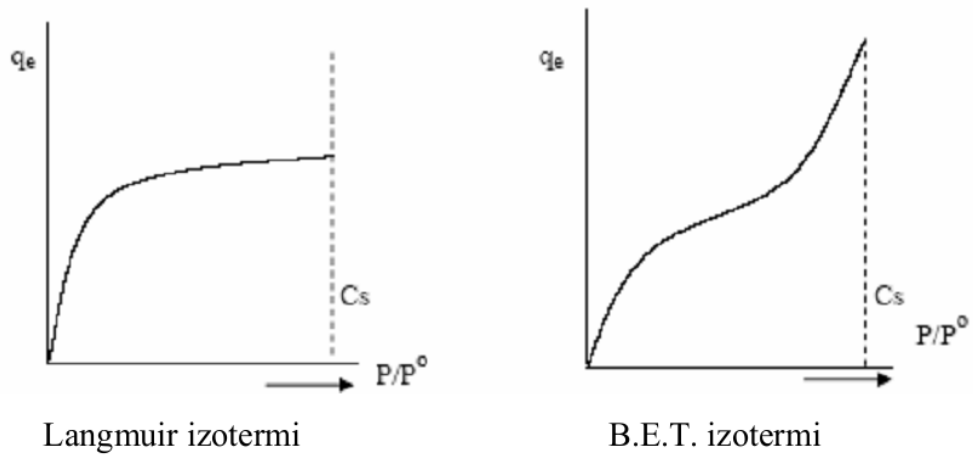
Infrared Bölgesi üçe ayrılır:

1. Yakın ($12900-4000 \text{ cm}^{-1}$).
2. Orta ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$).
3. Uzak infrared ($200-10 \text{ cm}^{-1}$).

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal-ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

2.7. BET N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi (Berkem ve Baykut, 1977).

Langmuir adsorpsiyon modeli, çözünen maddenin tek tabaka oluşturduğu adsorpsiyon için geçerlidir. **Oysa ki** BET (Brunauer, Emmett, Teller) modeli, çok tabakalı adsorpsiyon için izoterm gösterir. Her iki eşitlik de adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri kabulü ile sınırlandırılmıştır. Langmuir izotermi ve BET izotermi Şekil 2.4' te gösterilmiştir. Her iki şekilde de P/P^0 bağıl basınca karşı adsorplanan miktarlar grafiğe (q_e) geçirilir. Verilen sıcaklıktaki çözelti için, çözünenin doymuş derişimleridir.



Şekil 2.4 Langmuir ve B.E.T izotermi (Çetinkaya, 2006)

Çok tabakalı adsorpsiyon için uygun olan BET izotermi, adsorpsiyonun tek-tabaka olduğu durumda Langmuir modeline indirgenmiş olur. Langmuir izotermi kabulü, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorbanın yüzeyinde adsorplananın tek tabaka oluşturduğu şeklindedir. Diğer bir varsayımda, adsorbatın yüzeyde hareket etmediğidir. BET izotermi, yüzeyde çok sayıda adsorbat molekül tabakasının oluştuğunu ve Langmuir eşitliğinin bu tabakalardan her birine uygun olduğunu kabul eder. BET modelinin diğer bir kabulü de, başka bir tabakanın başlaması için, önceki tabakanın tamamlanmış olması gerekmektedir.

2.8. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi (Berkem ve Baykut, 1980)

Katı maddelerde iyon, atom, molekül gibi birimler bir düzen içinde bir araya gelerek kristal denilen belirli geometrik şekiller oluştururlar. Kristallerde belirli açılarla birbirini kesen düzlemler vardır. Buna kristal yüzleri adı verilir. Kristal yüzlerinin şekli ve aralarındaki açı bir katıyı diğerinden ayıran en önemli özelliktir.

Kristal yüzlerinin oluşması atom, iyon veya moleküllerin belirli bir düzene göre istiflenmesinden ileri gelir. Kristallerdeki atom yada moleküller arasındaki uzaklığın ölçülmesi katının yapısı hakkında bilgi verir.

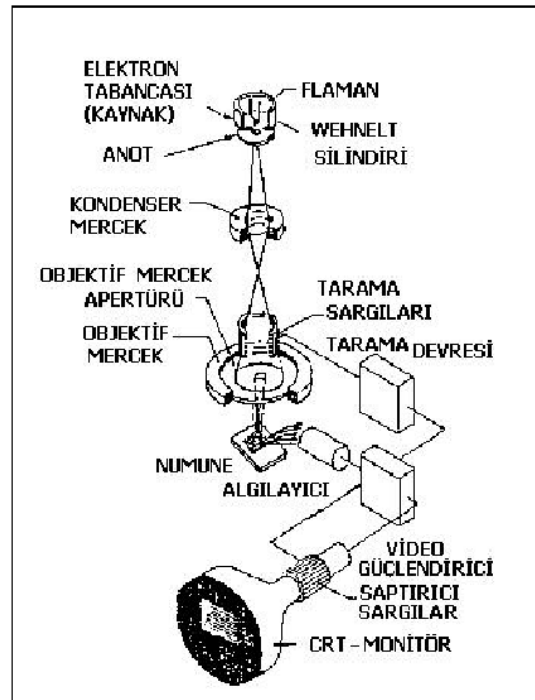
Kristal yapısını incelemek için dalgaboyu çok kısa olan elektromanyetik ışınlardan, X-ışınlarından yararlanılır. X-ışınlarının dalga boyları ($0.1-100 \text{ Å}$) katı veya sıvılarda yer alan atomlar arasındaki mesafe kadar kısadır.

X-ışınları, ısıtılmış katot ve anot içeren havası boşaltılmış büyük bir tüpte üretilir. Katot tarafından alınan elektronlar, katot ve anot arasındaki yüksek voltajlı ortamda hızlanarak, anota çarparlar. Çarpan elektronların enerjisi 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. Anot çoğunlukla bakır ve molibdenden oluşur.

Kristallerin incelenmesinde, X-ışınları belirli bir teta açısı ile kristal yüzeyine gönderilir. Işınlar kristal yüzeyindeki atomlar ile 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 adı verilir. Işığı elektromanyetik dalga olarak düşünersek 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 birbirlerini yok ederek siyah leke oluştururlar. Lekeler belirli bir düzen içinde sıralanmışlardır ve incelenen maddede atom veya moleküllerin düzenlenişi ve atomlar arasındaki uzaklıklar hakkında bilgi verir.

2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 SEM cihazının şematik yapımı

(<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>)

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

taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tümoptik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişi 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 girişi 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 10 nm 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 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

2.10. Ultraviyole (UV) /Görünür Bölge Spektrofotometre (Skoog-Holler Nieman, 2007)

Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyonu çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kapta bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbanısının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbanı, absorpsiyon yapan an analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c \quad (2.14)$$

Bu eşitlik (2.14) Beer yasasının matematisel gösterimidir. Burada A; absorbanı, T; geçirgenliği ve ; ışının gücünü, ; molar absorptiviteyi, b; ışın yolunu, c ise konsantrasyonu göstermektedir.

Geçirgenlik ve absorbanı ölçümü

Denklem 2.6' da tanımlanan geçirgenlik ve absorbanı ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarı ölçülemezler. İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. Ayrıca ışın şiddetinde, büyük molekülleri n ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri azaltma için, analit çözeltiden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Geçirgenlik ve absorbanı çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbanı değerleri şu eşitlikten (2.15, 2.16) bulunur:

$$T = \frac{P_{\text{çözelti}}}{P_{\text{çözücü}}} = \frac{P}{P_0} \quad (2.15)$$

$$A = \log \left(\frac{P_{\text{çözelti}}}{P_{\text{çözücü}}} \right) = \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.16)$$

2.11. BET Yüzey Analizi (<http://mam.iyte.edu.tr/trbet.html>; Sarıkaya, 1997)

Bu cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77K'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

BET cihazı ile seramik, adsorbent, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz edilebilmektedir. Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri verilmektedir.

BET doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden bulunan n_m tek tabaka kapasitesi $A = n_m L a_m$ eşitliğinde kullanılarak özgül yüzey analizine geçilir. Avagadro sabiti $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ve N_2 molekülünün adsorplandığı yüzeyde kapladığı alan $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ olarak verildiğine göre azot adsorpsiyonundan bulunan n_m ya da v_m şeklindeki tek tabaka kapasitesi ile

$$A/\text{m}^2 \text{ g}^{-1} = 97524 (n_m/\text{mol g}^{-1}) = 4,35 (v_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad (2.17)$$

Eşitliğinden (2.17) özgül yüzey alanı hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

- Stronsiyum nitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- 2-Oksoglutarik asit ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$) ,
- Etilen glikol,
- sodyum hidroksit (NaOH),
- Metilen Mavisi (MM),
- EDTA (*Triplex III*),
- Eriokrom Black T,
- Müreksit
- Etanol (%99),
- Etüv (Termal G11540SD),
- Termostatlı çalkalayıcı (GFL 1083),
- Termostatlı ısıtıcı (Huber MPC-E)
- pH metre (Hanna HI 221),
- Otomatik pipet (Transferpette S Single Channel Pipette),
- Manyetik karıştırıcı (LABART SHT-5),
- Analitik terazi (Sartorius GD603),
- Taramalı Elektron Mikroskopu (Phillips XL-30S FEG-İYTE Merkez Lab.),
- XRF (Spectro IQ II- İYTE Merkez Lab.),
- X-ışını diffraktometresi (Rigaku D/Max-2200/PC-DEÜ),
- BET yüzey analizi (AUTOSORB-6B-ODTÜ Merkez Lab.),
- UV-vis spektrofotometre (SHIMADZU UV-1800),
- FT-IR spektrofotometre (Perkin Elmer Spectrum100)
-

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan stronsiyum çözeltileri, stronsiyum tuzunun $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, destile suda çözünmesiyle hazırlanan 1000 mg.L⁻¹lik ana stok çözeltisinden istenilen miktarda alınarak seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

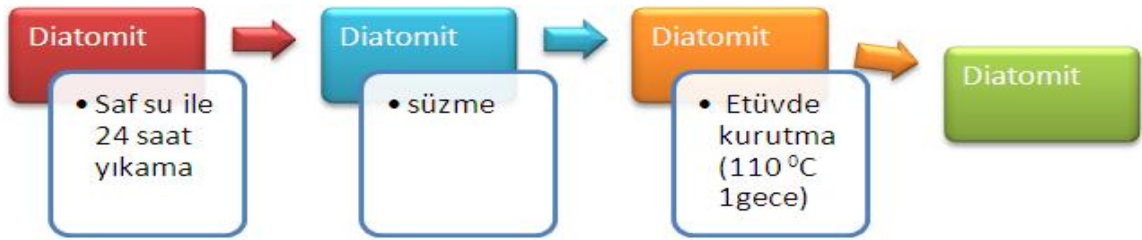
3.1.2 Adsorban hazırlanması ve modifiye edilmesi

Diatomit örneklerinin hazırlanması için %1lik diatomit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılmış, 1-2 dk dinlendirilmiş, su trompunda beyaz süzgeç kağıdında süzölmüş ve 110 °C etüvde 24 saat kurutulmuştur.

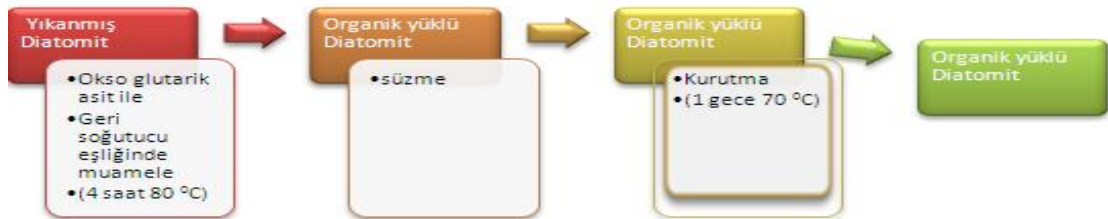
1) 5g Yıkanmış diatomitin üstüne %5'lik 25 mL oksoglutarik asit çözeltisi ile edilerek geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı ile banyosunda 80 °C 4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra whatman mavi band süçgeç kağıdında süzölmüş, etüvde 60 °C kurutulmuştur.

2) 5g Yıkanmış diatomitin üstüne %10'lik 25 mL oksoglutarik asit çözeltisi ile edilerek geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı ile banyosunda 80 °C 4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra whatman mavi band süçgeç kağıdında süzölmüş, etüvde 60 °C kurutulmuştur.

3) 5g Yıkanmış diatomitin üstüne %20'lik 25 ml oksoglutarik asit çözeltisi ile edilerek geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı ile banyosunda 80 °C 4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra whatman mavi band süçgeç kağıdında süzölmüş, etüvde 60 °C kurutulmuştur.



Şekil 3.1 Diatomitin adsorpsiyon için hazırlanma şeması.



Şekil 3.2 Organik yüklenen adsorbanın hazırlanma şeması.

3.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

Sentezlenen adsorbanların, boyut ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal ve kristal özellikleri X-Işını Difraktometresi (XRD), yüzey alanı ve gözenek özellikleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile, kimyasal bileşimi ise X-Ray Fluorescence spectrometer (XRF) ile incelenmiştir.

3.2. Deneysel Metot

3.2.1 Müreksit yöntemi ile spektrofotometrik stronsiyum tayini

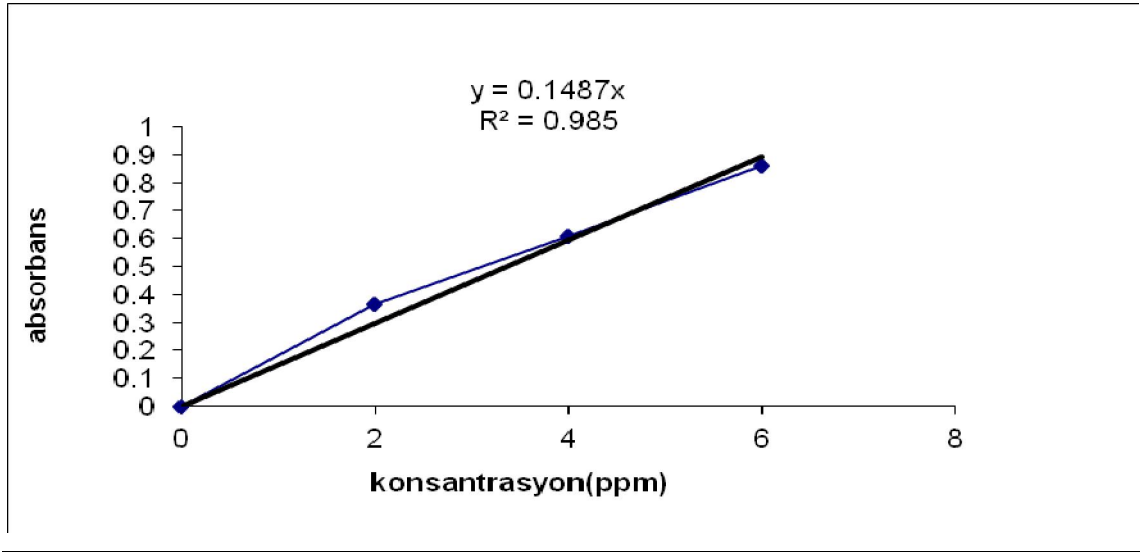
Denemelerde adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltide kalan Sr konsantrasyonları müreksit ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Russel et al. 1961). Ayrıca yöntem kontrolü için ICP-OES den yararlanılmıştır. Müreksit, stronsiyumun spektrofotometrik olarak tayinine izin veren bir reaktiftir. Stronsiyum ile renkli kompleks oluşturur. Maksimum adsorpsiyon dalga boyu 515 nm'dir.

Adsorpsiyon işlemi sonrası süzüntüden alınır, beherde kurutulur kuruyan beherin içindeki stronsiyum birkaç ml su ile 25 mL'lik balon jojeye taşınır. 15 mL etilen glikol, 3ml 0,05M NaOH ilave edilir ve soğumaya bırakılır. Soğuyan çözeltilere 3 mL müreksit reaktifi katılır. Saf su ile hacim çizgisine kadar tamamlanır. 10 dk beklenerek spektrofotometrede 515 nm'de köre karşı absorbansı ölçülür.

Kullanılan reaktifler:

- 0,05M NaOH çözeltisi: 100 mg NaOH su ile çözülerek 50 mL'ye tamamlanır.
- Müreksit: 50mL suda 125 mg müreksit su ile çözülür ve 200 mL etilen glikol eklenir. Çözelti bir gece buzdolabında beklemeye bırakılır. Soğukda süzgeç kağıdında filtre edilir.

Belli konsantrasyonlar kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Müreksit ile oluşturulan kalibrasyon grafiği

3.2.2 Stronsiyum alım denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan stronsiyum çözeltileri, 1000 ppm'lik $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Diatomit adsorban üzerine sulu çözeltiden stronsiyum alım denemeleri, kesikli (batch) yöntem ile GFL-1083 model termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı bütün denemelerde sabit tutulmuştur. Stronsiyum nitrat çözeltisinin pH ayarlamaları NH_4OH ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra adsorpsiyon denemeleri, 0,25g adsorban ve 25 mL stronsiyum çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon, 6000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilerek, çözeltiden yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Elde edilen veriler, aşağıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = \left(\frac{m_i - m_s}{m_i} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, m_i başlangıçta çözeltideki stronsiyum miktarı(μg), m_s adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan stronsiyum miktarını (μg) göstermektedir.

K_d (Dağılım katsayısı) değerleri ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_e}{C_e} \right) \times V/m \quad (\text{mL/g}) \quad (3.2)$$

Burada, C_i başlangıçtaki, C_e dengedeki stronsiyum konsantrasyonu (ppm), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarı (g) göstermektedir.

3.2.3 Geri alım denemeleri

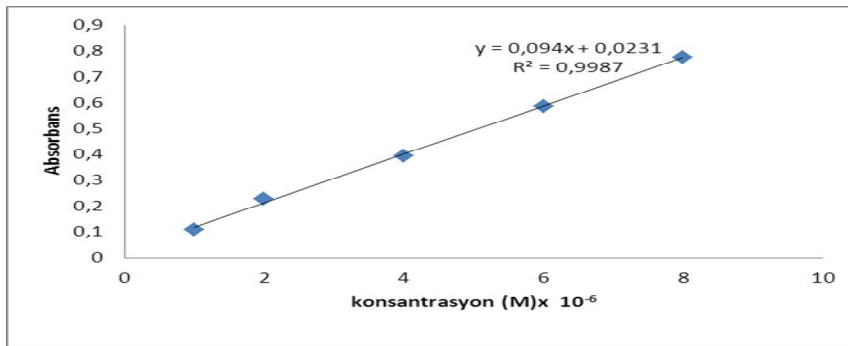
Geri alım denemeleri değişik konsantrasyonlarda HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $NaHCO_3$, CH_3COONa , NH_4Cl , HNO_3 ve NH_4NO_3 çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Sr^{+2} yüklenmiş 0,25 g adsorban ile bu çözeltilerin 12,5 mL' leri kesikli (batch) sistem kullanılarak, termostatlı su banyolu çalkalayıcıda temas ettirilmiştir. Geri alım denemelerinden sonra, adsorban santrifüjle 6000 devir/dk'de çözeltiden ayrılmıştır. Yüzde geri alım aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri alım} = (\text{Çözeltiye geçen Sr miktarı} / \text{Adsorbanda yüklü Sr miktarı}) \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.4 Katyon değişim yöntemleri

3.2.4.1 Metilen mavisi ile katyon kapasitesi tayini (Hang ve Brindley, 1970)

0,3739 g metilen mavisi etüvde kurutulduktan sonra balon jojeye konarak 100 mL' ye su ile tamamlanmıştır. Standart 10^{-2} M' lık metilen mavisini 10^{-4} e seyreltik 10^{-4} metilen mavisi çözeltilerinden 0,1mL, 0,2mL, 0,4mL, 0,6mL, 0,8mL çekilerek 10 mL' ye su ile tamamlanmıştır. Maksimum dalga boyu $\lambda=664,38$ nm olduğu tespit edilmiştir. Kalibrasyon grafiği Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Metilen mavisi kalibrasyon grafiği

0,5 g olarak tartılan diatomitlerin ve %5 organik yüklü diatomitlerin üzerine sırasıyla 1mL,2 mL,2,5 mL,3 mL,3,5 mL,3,75 mL,4 mL,4,25 mL,5 mL,7 mL,8 mL,9 mL,10 mL 10^{-2} M' lık

metilen mavisini (MM) ilave edip su ile 60 ml' ye tamamlanmıştır. Üç gece çalkalayıcıda çalkalanmıştır.

3.2.4.2 Magnezyum sülfat yöntemiyle katyon değişim kapasitesi tayini (Bascomp, 1964)

Santrifüj tüpüne 5g toprak ilave edilerek toprak dolu tüpün tartımı alınır (w_1 g) Tartımı alınan toprağın üzerine 20 mL tamponlanmış $BaCl_2$ ilave edilip yavaşça 1 saat çalkalanır. Çalkalanan sıvı 1500 r.p.m 15 dakika santrifüj edilir. Üst sıvı atılır. Çökeleğe 200mL reaktif eklenerek 1 gece çalkalayıcıda bekletilir, Santrifüj edilir ve tekrar sıvının üst kısmı atılır. Daha sonra yaklaşık 200mL su ilave edilerek birkaç dakika çalkalanır ve sıvı kısım atılır. Şişenin içindeki ile birlikte tartım alınır (W_2 g). Tüpe 0,05N 100mL magnezyum sülfat çözeltisi çözeltisi eklenerek 2 saat çalkalanır, santrifüj edilip sıvı kısım temiz bir tüpe alınır. Sıvı kısımdan 5mL alınarak 6 damla NH_3 çözeltisi eklenir. 2 damla katekol violet indikatörü ilave edilir. Dönüm noktası kırmızı mordan açık maviye gelinceye kadar 0,02N EDTA çözeltisi ile titre edilir (Titre A_1 mL).

$$\text{Doğrulama titrasyon (A2)} = A_1(100 + W_2 - W_1)/100 \text{ mL} \quad (3.4)$$

Orijinal magnezyum sülfat çözeltisinden 5mL alınarak yukarıdakiyle aynı koşullarda titre edilir (Titre B)

$$\text{Toprağın katyon kapasitesi} = 8(B - A_2) \text{ meşg}/100 \text{ g} \quad (3.5)$$

3.2.5 Diatomitin pH ve yoğunluk tayini

Yıkanmış, yıkanmamış ve farklı yüzdelerde modifiye edilmiş diatomit örneklerinin pH metre ile pH ve piknometre ile yoğunluk tayinleri yapılmıştır (AOAC international 1998).

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Yıkanmış yıkanmamış ve farklı yüzdelerde modifiye edilmiş diatomit örneklerinin pH ve yoğunluk tayinleri yapılmış aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Örneklerin yoğunluk ve pH değerleri

Örnek	Yoğunluk g/cm ³	pH
Yıkanmamış diatomit	1,69	7,96
Yıkanmış diatomit	1,52	9,12
%5organik yüklü diatomit	1,34	3,62
%10 organik yüklü diatomit	1,66	3,17
%20 organik yüklü diatomit	1,93	2,75

4.1. Katyon Değişim Sonuçları

4.1.1 Metilen mavisi yöntemi ile katyon değişim kapasitesi tayini

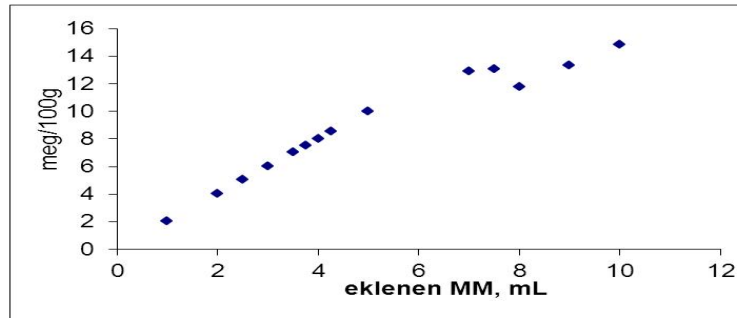
Eklenen her MM çözeltisi ile karıştırılan örneklerin çözeltilerinde kalan MM konsantrasyonları ve hesaplanan KDK değerleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Metilen Mavisi yöntemi ile diatomitin katyon değişim kapasitesi sonuçları

Eklenen MM V (mL)	Çözeltide MM kons. (M) $\times 10^{-7}$	tutulan (meşg/g) 10^{-4}	meşg/100gr
2,0	3,3	3,3	4,0
2,5	4,1	4,1	5,0
3,0	5	5,0	6,0
3,5	5,8	5,8	7,0
3,75	6,3	6,2	7,5
4,0	6,7	6,6	8,0
4,25	7,1	7,1	8,5
5,0	8,3	8,3	10,0
7,0	11,7	10,7	13,0
8,0	13,3	9,8	11,7
9,0	15,0	11,1	13,3
10,0	16,6	12,3	14,8

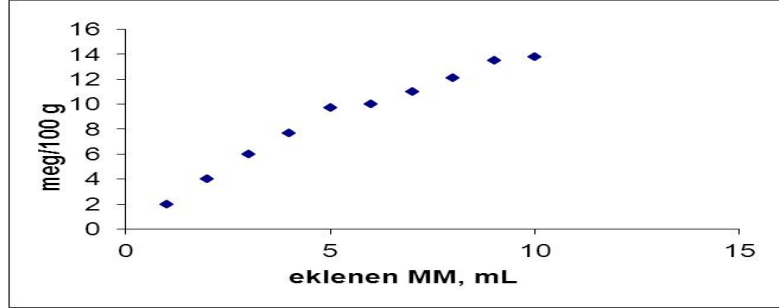
Çizelge 4.3. Metilen mavisi yöntemi ile %5 Organikli diatomitin katyon değişim kapasitesi sonuçları

Alınan metilen M. (mL)	Çözeltinin konsantrasyonu (M) $\times 10^{-7}$	tutulan (meşg/g) 10^{-4}	meşg/100gr
1	1,6	1,7	2,0
2	3,3	3,3	4,0
3	5,0	5,0	6,0
4	6,6	6,4	7,7
5	8,3	8,1	9,7
6	10,0	8,3	10,0
7	11,6	9,1	11,0
8	13,3	10,1	12,1
9	15,0	11,2	13,5
10	16,0	11,5	13,8



Şekil 4.1 Eklenen MM hacmi ile diatomitte KDK değişimi.

Adsorpsiyon kapasitesi eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.1), diatomit adsorbanın Sr KDK 14,81 meşg/100g olarak görülmektedir



Şekil 4.2 . Eklenecek MM hacmi ile %5 org işleminde diatomitte KDK değişimi.

Adsorpsiyon kapasitesi eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.2),%5 organik ile mofiyeye edilen diatomit adsorbanın Sr KDK' si 13,5 meşg/100g olarak görülmektedir.

4.1.2 Magnezyum sülfat yöntemi ile katyon kapasitesi tayini

MgSO₄ yöntemi ile yapılan katyon kapasitesi tayini sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Örneklerin MgSO₄ yöntemi ile hesaplanan KDK sonuçları

Örnek	Sarfiyat V, (mL)	KDK meşg/100g
dia	2	1,2
%5 dia	2,1	3,2
%10dia	2,1	8
%20dia	2	16

MgSO₄ yöntemi ile yapılan denemelerde, KDK değerleri MM yöntemine göre düşük çıkmıştır. Ayrıca organik ile muameleden önce KDK değerinde düşüş ancak %20 organik madde kullanıldığında artma olmuştur.

4.2. Diatomit Örneklerinin Yapısal Analizi

4.2.1 XRF analizleri

Diatomit adsorbanının XRF analizi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. Analize ait sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.

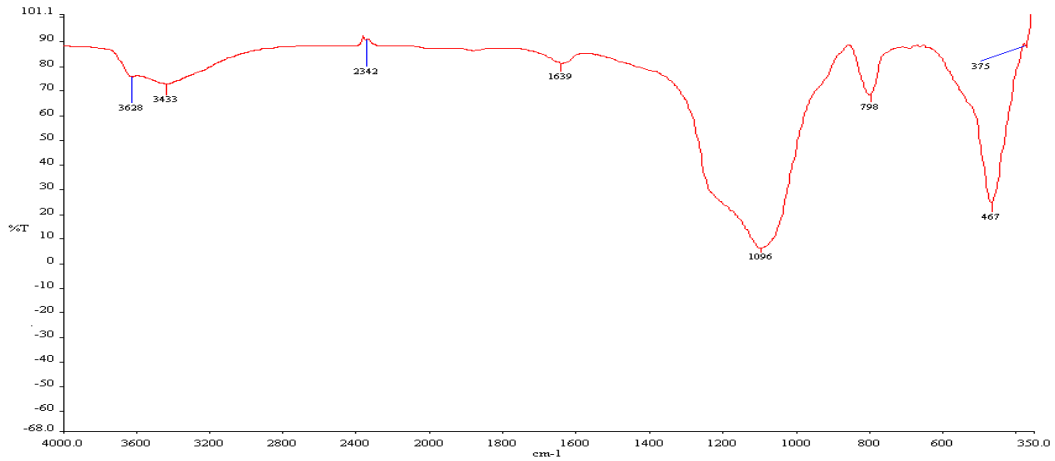
Çizelge 4.5 Diatomitin kimyasal ana bileşimi (XRF)

Element	%	Bileşen	%
Si	36,61	SiO ₂	78,45
Al	2,78	Al ₂ O ₃	10,49
Fe	0,63	Fe ₂ O ₃	1,78
Mg	1,59	MgO	2,66
Ca	0,15	CaO	0,16
Na	0,58	Na ₂ O	1,57
K	0,47	K ₂ O	1,14
Ti	0,13	TiO ₂	0,34
Mn	0,01	MnO	0,02
TOPLAM			96,62

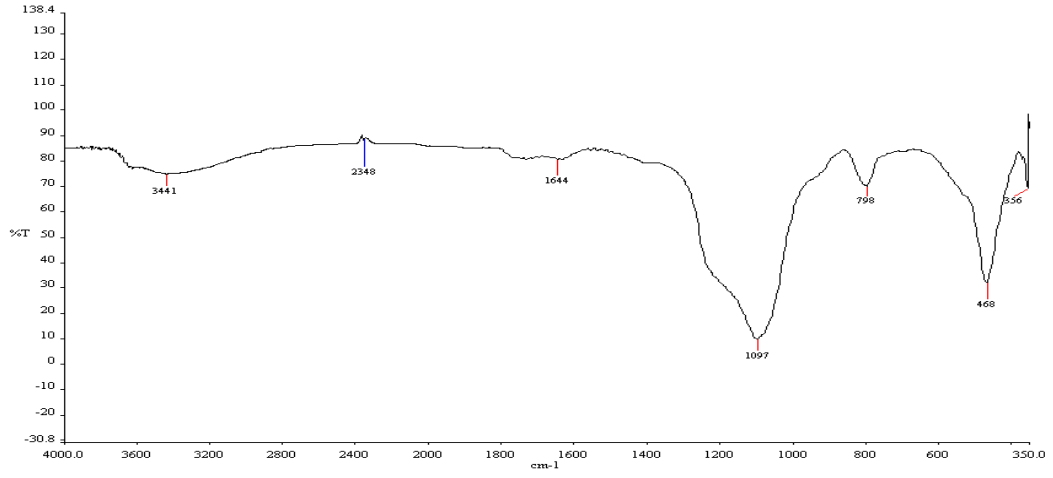
Literatürde diatomit yapısında SiO₂ %85, Al₂O₃ %5, Fe₂O₃ %1,5, MgO % 0,5, CaO %1 olduğu belirtilmektedir (Özbey Atamer 1987). Bizim örneğimizde ise SiO₂ %78,45, Al₂O₃ %10,49, Fe₂O₃ %1,78, MgO % 2,66, CaO %0,66 olduğu görülmektedir. SiO₂ değeri literatürdeki diatomite göre düşük olduğu görülmüştür. Ticari nitelikte olmadığı belirlenmiştir.

4.2.2 FT-IR

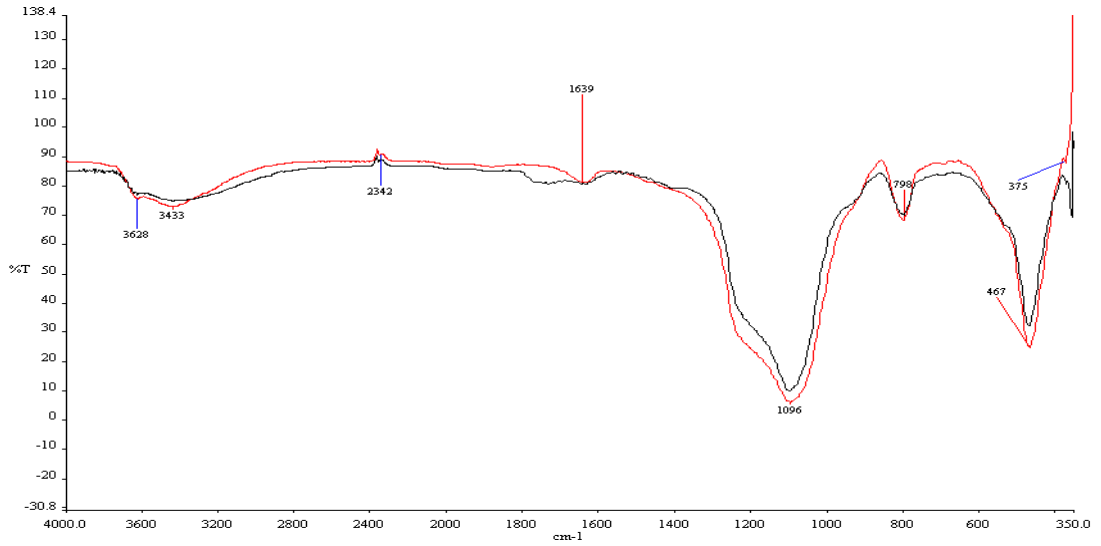
Diatomit ve organik yüklü diatomitlerin FTIR analizi Perkin Elmer Spectrum100 FTIR cihazında yapılmıştır (Şekil 4.3; 4.4; 4.5).



Şekil 4.3. Diatomit FTIR Spekturumu.



Şekil 4.4 %20 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit FTIR spektrumu.



Şekil 4.5 Diatomit (kırmızı çizgi) ve %20 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit FTIR spektrumu

Orijinal diatomit

798 cm^{-1} Si-OH bükülmesi,

1097 cm^{-1} Si-OH gerilme titreşimleri,

1644 cm^{-1} OH bükülme bantları,

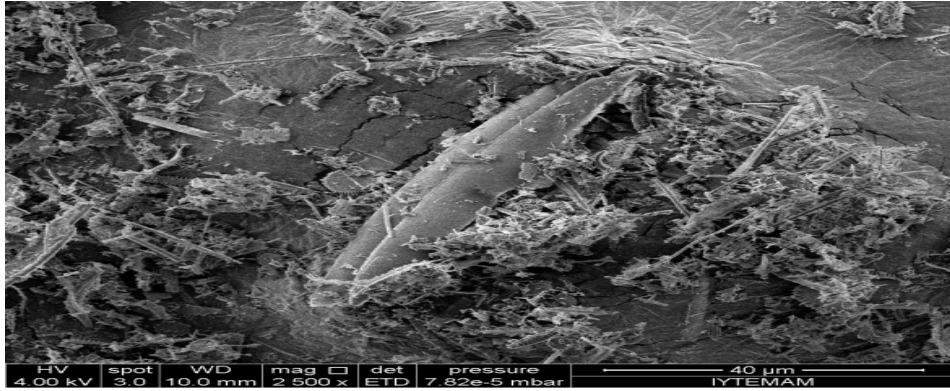
3624 cm^{-1} OH gerilme bantları, (Alacabey, 2006)

3441 cm^{-1} OH sudan gelen - OH bantları.

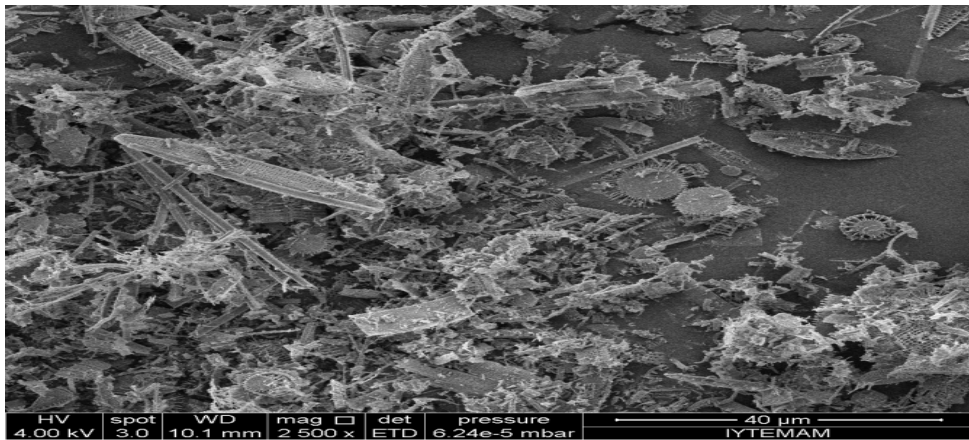
Bantları gözlenmiştir fakat modifiye edilen diatomit le naturel diatomit arasında bu veriler incelendiğinde, modifikasyon sonrasında FTIR analizinde herhangi bir fark gözlenmemiştir. Ancak 1600-1800 cm^{-1} de omuzlanma olmuştur. Bu omuzlanmanın sebebid 1647 de, spektral bant diatomit silika matris içinde tutulan su moleküllerinin eğme titreşimi yansıtmaktadır (Zhao et al.,2009).

4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu SEM/EDS sonuçları

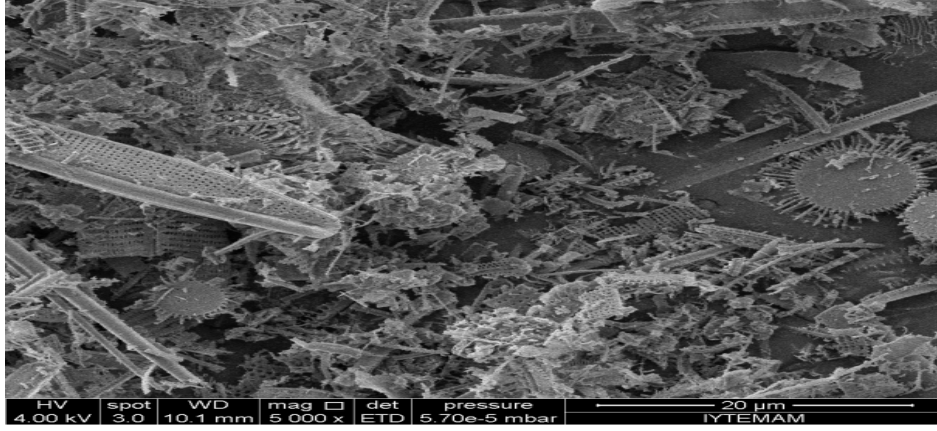
Doğal ve modifiye edilen diatomit topraklarının SEM görüntüleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü MAM'da Phillips XL-30S marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmış ve Şekil 4.6 ve 4.8 verilmiştir. Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi (EDS)"nin gözenek yapısındaki elementler ise Şekil 4.7 ve 4.9 verilmiştir.



a)

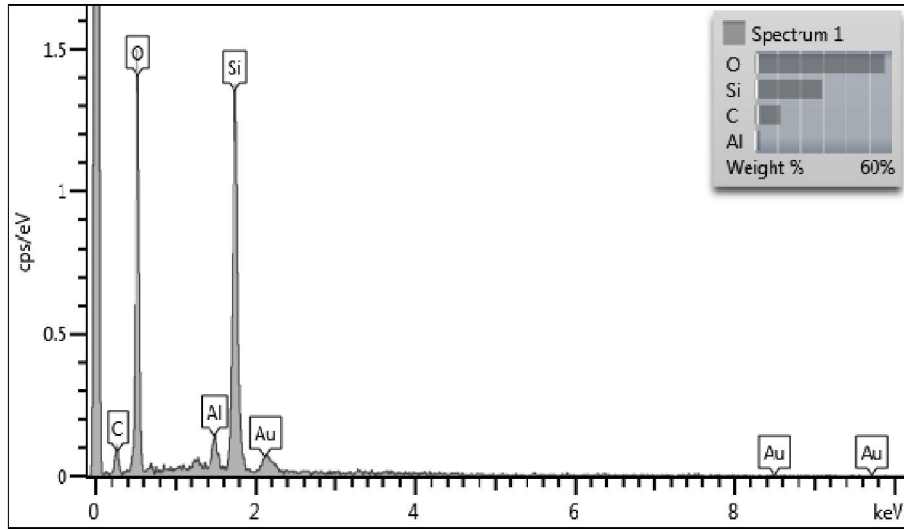


b)



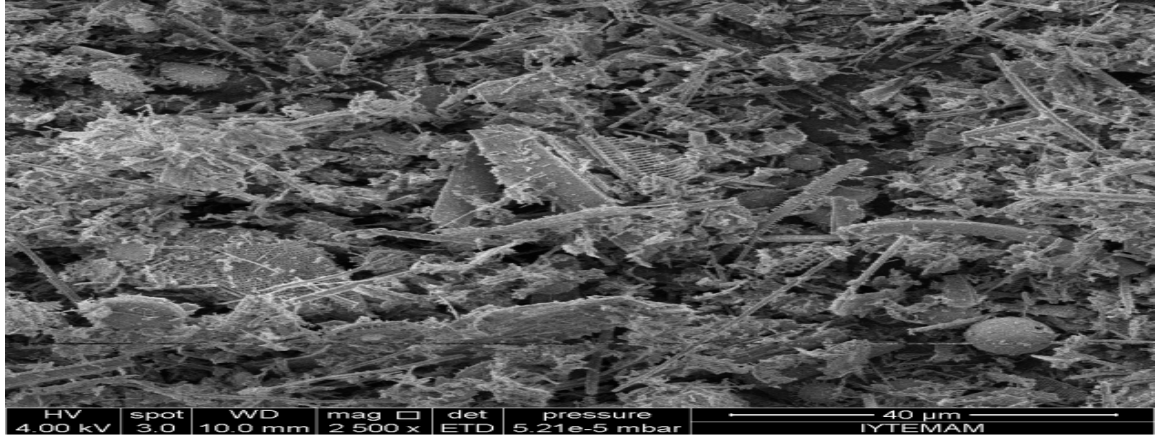
c)

Şekil 4.6 . Diatomitin SEM görüntüsü a)2500x,40µm b)2500x c) 5000x

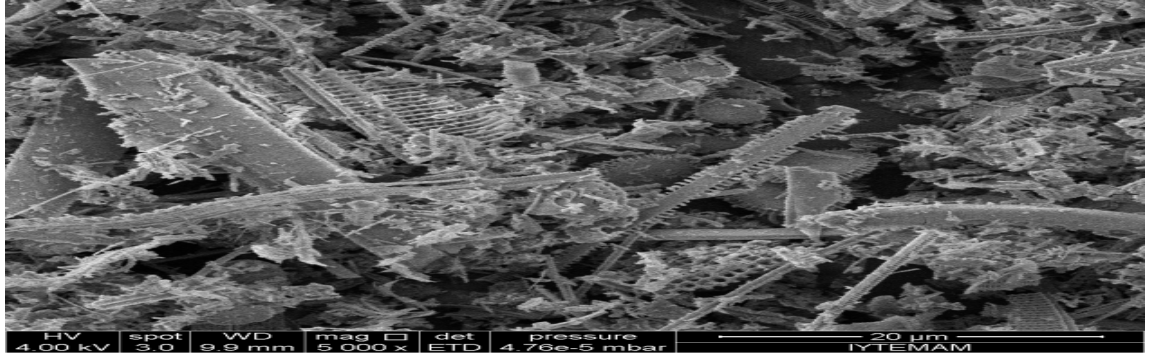


Element	Wt%	Atomic %
C	11.39	16.80
O	57.09	63.24
Al	2.21	1.45
Si	29.32	18.50
Total:	100.00	100.00

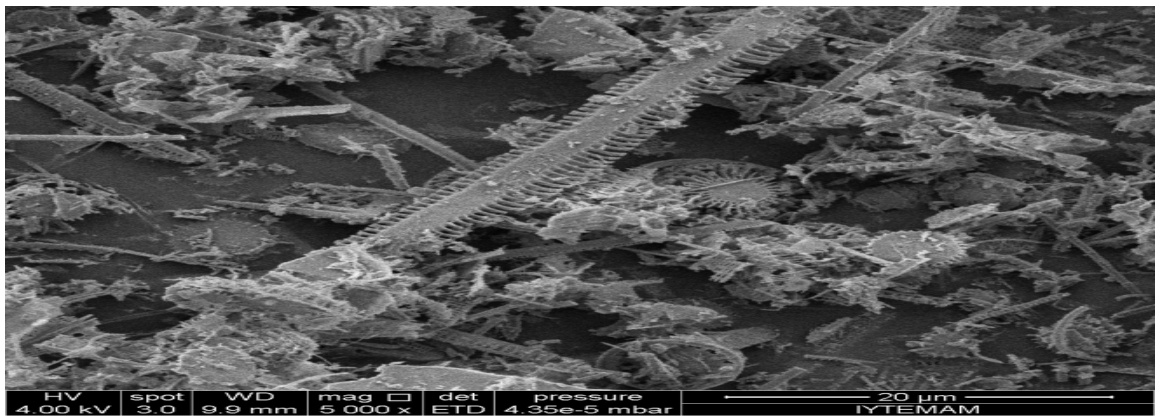
Şekil 4.7 . Diatomitin alınmış EDS dağılımı.



a)

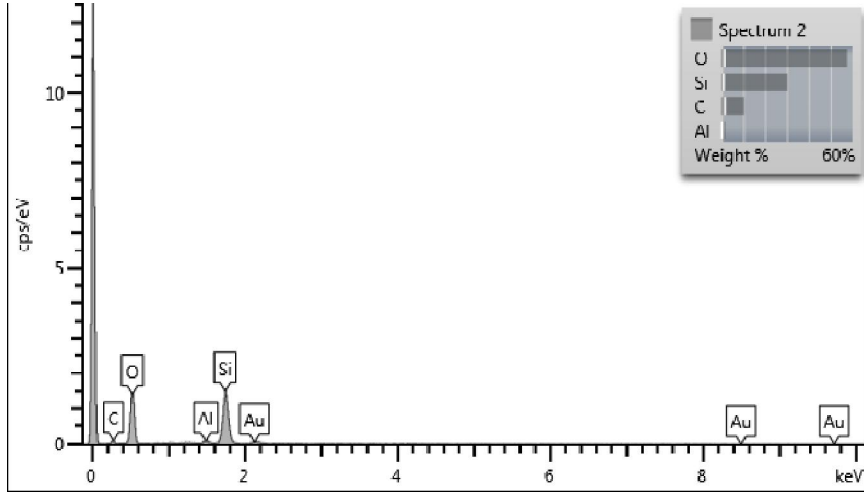


b)



c)

Şekil 4.8. %20 organikle modifiye edilen diatomitin SEM görünütüsü a)2500x, b)5000x
c) 5000x



Element	Wt%	Atomic %
C	10.48	15.54
O	57.71	64.25
Al	1.52	1.00
Si	30.29	19.21
Total:	100.00	100.00

Şekil 4.9 %20 organik yüklü diatomit adsorbanın alınmış EDS dağılımı

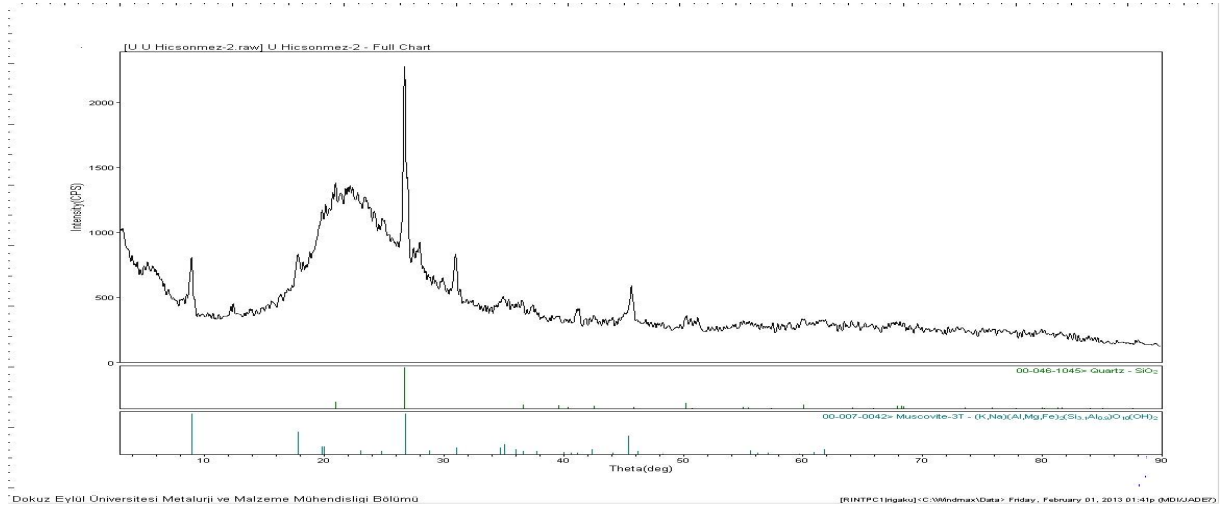
Bazı kaynaklara göre, genellikle diatomitlerin tane irilikleri 2-200µm arasında değişmektedir (Mete, 1985; Özbey ve Atamer, 1987). Numunelerden elde edilen SEM görüntülerinde, diatomitlerin tane iriliklerinin 5-50µm arasında ve genellikle 10µm'den daha küçük olduğu görülmektedir.

Diatomit taneciklerinin şekillerinde çok çeşitlilik gözlenmektedir. Bunlar arasında boru, uzun balık, süzgeç, tarak (diş fırçası) ve yuvarlak şekiller sayılabilir. Genellikle diatomitin süzgeç boru tarak şeklinde olduğu, %20 modifiye edilmiş diatomittede yapının sağlam olmasından dolayı aynı şekiller görünmüştür. Diatomit, yüksek gözenekliliğe sahip bir mineraldir (Cummins, 1960).

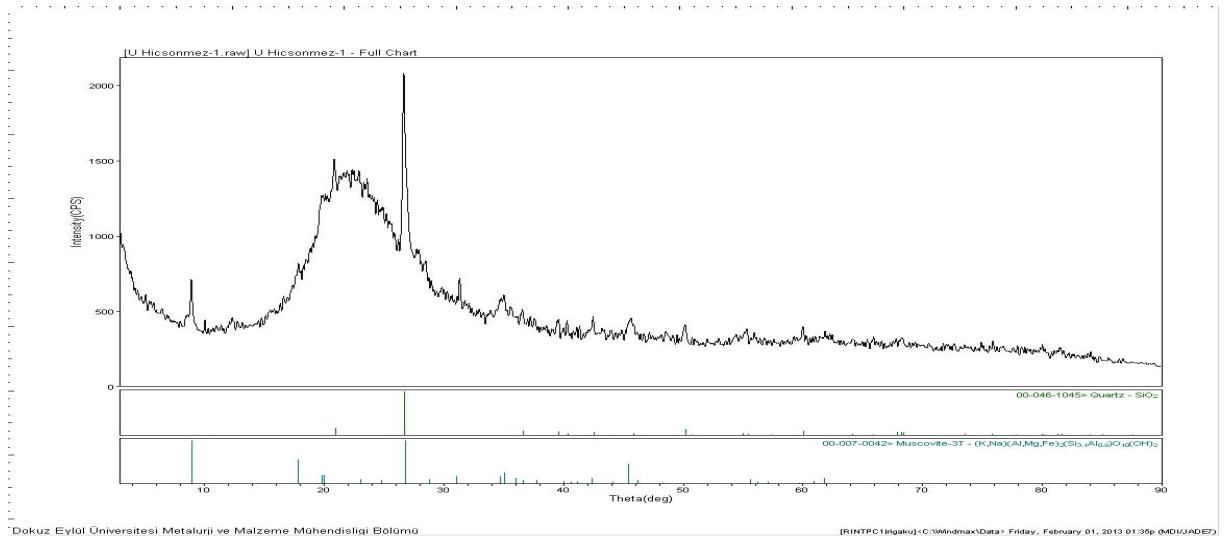
SEM fotoğrafları, diatomitlerin yüksek gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Yapılan inceleme sonucunda, her bir diatomit taneciğinde yüzlerce gözenek bulunduğu belirlenmiştir. Organik işlemden diatomitin iskelet yapısının değişmediği görülmüştür.

4.2.4 Diatomit örneklerin XRD (X-Işını Difraksiyonu) diyagramı

Diatomit ve %20 yüklü diatomit adsorbanlarının XRD analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Analize ait diyagramlar Şekil 4,10'de ve Şekil 4,11' de verilmektedir. Diatomit numunelerinin içinde bulunan mineraller, XRD analizinde elde edilen pikler değerlendirilerek tespit edilmiştir.



Şekil 4.10 Diatomit adsorbanın XRD diyagramı



Şekil 4.11 %20 Organik yüklü Diatomit adsorbanın XRD diyagramı

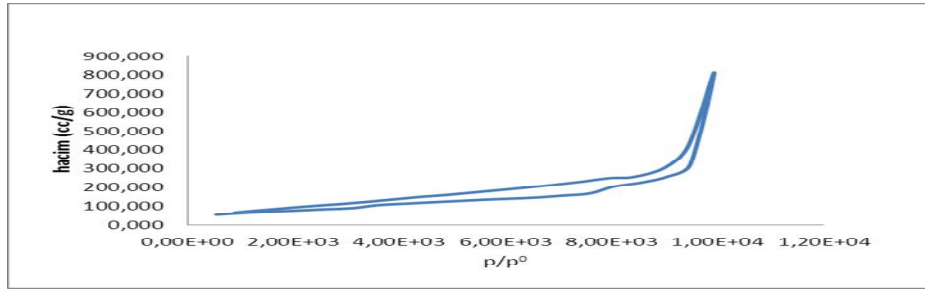
Kuarz piki ve muskovit $K(KNa)(AlMgFe)_2(SiO_{3,1}AlO_{0,9})O_{10}(OH)_2$ mineral yapısının pikleri tespit edilmiştir. Buna göre, her iki diatomitte de hakim olan faz amorf silikadır. Her iki XRD analizinde görüldüğü gibi, diatomitlerin gösterdiği grafik eğrisi, amorf silikanın (SiO_2) grafik eğrisine oldukça benzer bir yapı göstermektedir. Dolayısıyla diatomitlerin esas olarak amorf silikadan oluştuğu belirlenmiştir.

4.3. Diatomit Örneklerin Yüzey Analizleri

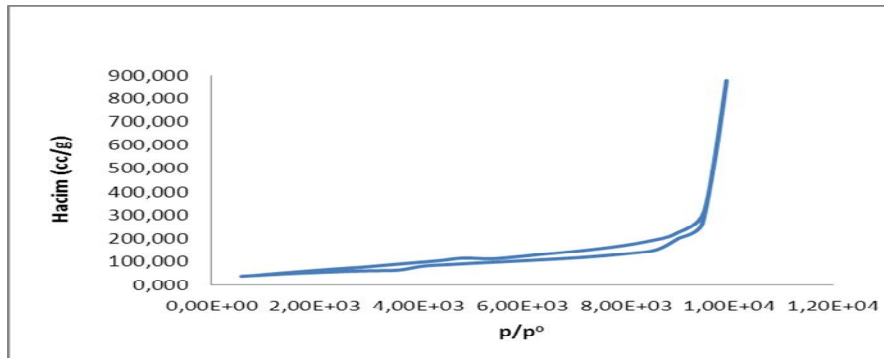
Diatomit, %5 ve % 10 yüklü diatomit adsorbanlarının analize ait değerleri Çizelge 4.6 ve grafikleri Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18’ de verilmektedir.

Çizelge 4.6 BET Yüzey Analiz Değerleri

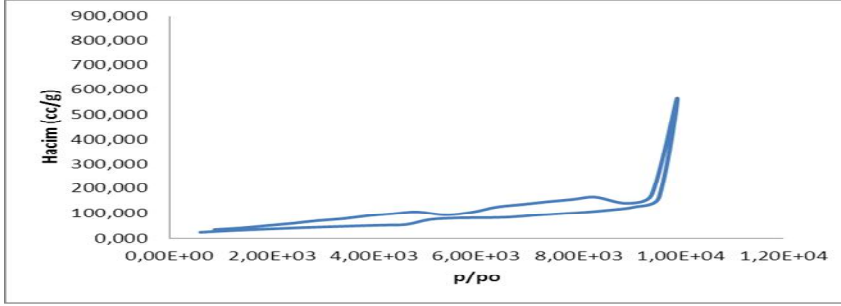
Adsorban	Çok nokta yüzey alanı (m^2/g)	DR Mikro alanı (m^2/g)	Metod por	BJH adsorpsiyon Por çapı ($\text{\AA}$)	Metod Mikro por genişliği ($\text{\AA}$)
Diatomit	28,12	39,66		28,03	39,41
%5 org. diatomit	19,97	28,05		31,28	39,98
%10 org. diatomit	14,78	20,84		39,23	47,51



Şekil 4.12 Diatomitin BJH adsorpsiyon-desorsiyon grafiği

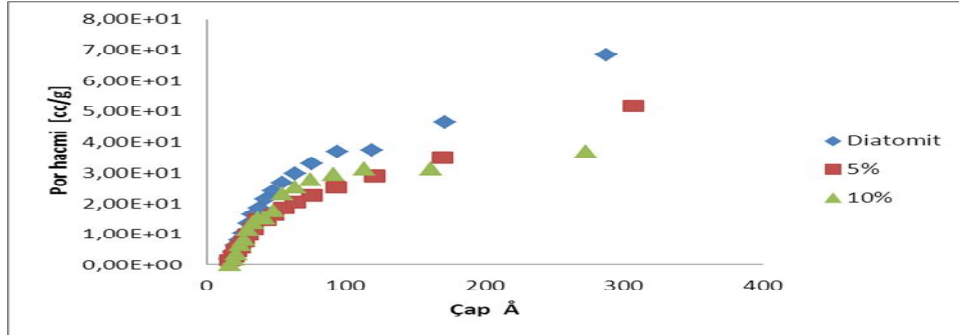


Şekil 4.13 %5 Diatomitin BJH adsorpsiyon- desorpsiyon grafiği



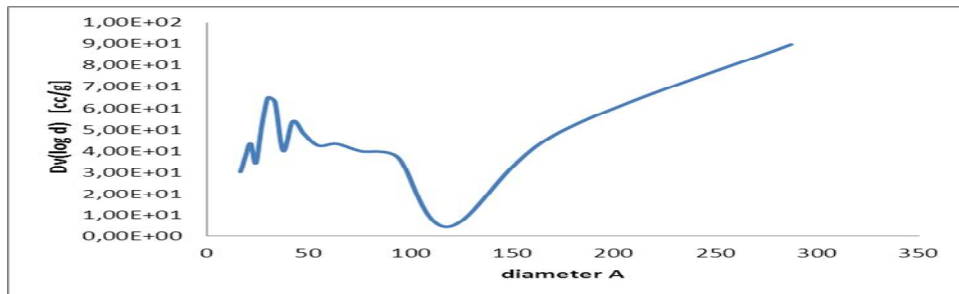
Şekil 4.14 %10 Diatomitin BJH adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

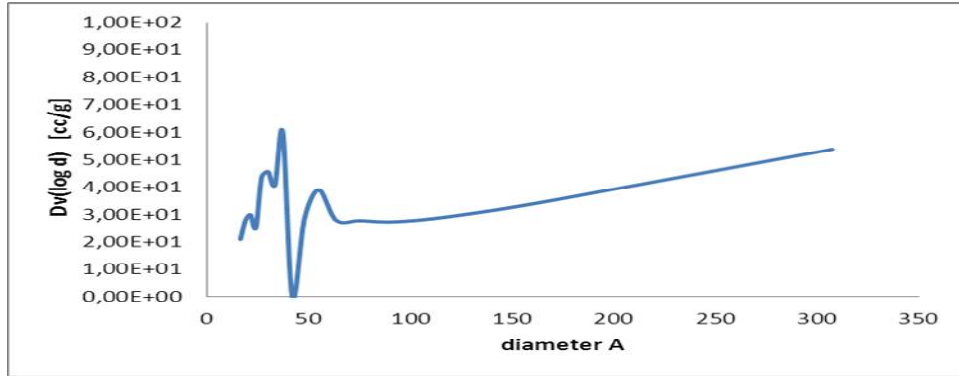
Ham ve modifiye edilmiş diatomitlerin yüzey alanı ve porozite özellikleri şekillerde görülmektedir. Diatomit ve oksoglutarik asit ile işleme sokulmuş diatomit örneklerde yüzey alanları belirgin şekilde azalırken, por çapı ve por genişliği artmıştır.



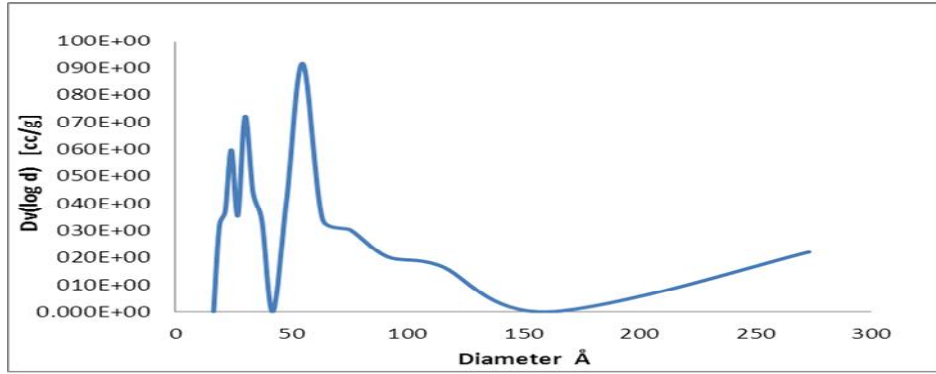
Şekil 4.15 ham ve organik yüklü diatomitin BJH desorpsiyon por hacim dağılımı

Örneklerde organik miktarı arttıkça por çapına karşı por hacmi azalmaktadır.

Şekil 4.16. Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $D_v(\log d)$ değişimi



Şekil 4.17. %5 org yüklü Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $Dv(\log d)$ değişimi



Şekil 4.18 %10 org yüklü Diatomit için $\text{çapa}(A^0)$ karşı $Dv(\log d)$ değişimi

4.4. Optimum Stronsiyum Alım Koşullarının Belirlenmesi

4.4.1 Adsorban miktarı

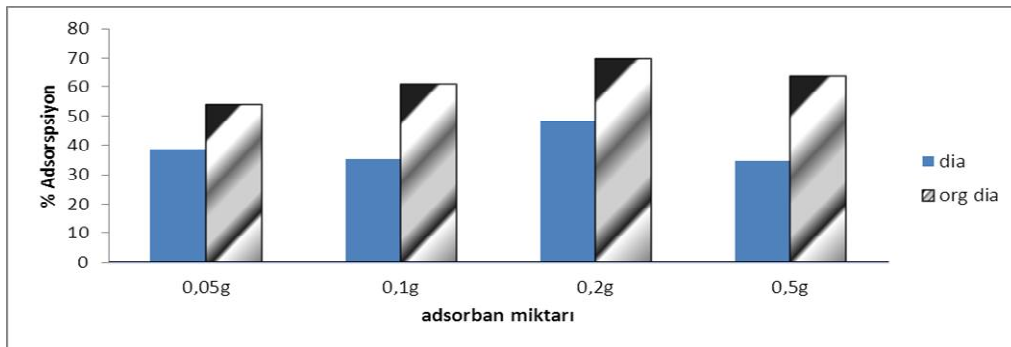
(0,05g, 0,1g, 0,2g, 0,5g) Miktarlarında hazırlanan diatomitler ve %5 organik yüklü diatomit adsorbanlar hazırlanmıştır. 25'er mL'lik stronsiyum nitrat çözeltilerinin pH'leri 7'ye ayarlanıp adsorbanların üzerine eklenmiştir. Örnekler termostatl çalkalayıcıda 20 °C'de, 1 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu farklı miktarlardaki adsorbanlar tarafından tutulan stronsiyum miktarları ile hesaplanan dağılma katsayısı (K_d) değerleri Çizelge 4.7, 4.8'de ve Şekil 4.19'da görülmektedir.

Çizelge 4.7 Sr' un diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi. (pH=5, kons=50ppm Sr, V=25mL, süre:60dk)

Adsorban miktarı (g)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
0,05	30,7	482,8	38,6	314,6
0,1	32,4	439,6	35,2	135,6
0,2	25,9	601,5	48,1	115,9
0,5	32,6	434,1	34,7	26,6

Çizelge 4.8. Sr'un %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi. (pH=5, kons=50ppm Sr, V=25mL, %5 Oksoglutarik asit yüklü diatomit, süre:60dk)

Adsorban miktarı (g)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
0,05	23,1	672,2	53,8	581,7
0,10	19,5	761,3	60,9	389,4
0,20	15,1	873,4	69,9	289,9
0,50	18,1	797,7	63,8	88,2



Şekil 4.19. Sr' un diatomit ve %5'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.

Diatomit ve organik içeren diatomit örneklerinin miktarı denemelerde yüksek olan 0,25 g kullanılmıştır.

4.4.2 Çalkalama süresinin etkisi

Adsorpsiyonda etkili parametrelerden biri olan çalkalama süresinin etkisi, 50 ppm'lik stronsiyum çözeltisi ile 25 mL ve 0,25 g adsorban ile 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dk sürelerde muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresinin değişmesiyle diatomit ve organik yüklü diatomitli adsorban üzerine çözeltiden stronsiyum adsorpsiyon değişimi Çizelge 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13'de ve Şekil 4.20'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.9 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. (pH=7, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık= oda sıcaklığı)

Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı ($\mu\text{g}/0,25$)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
15	32,2	446,1	35,7	55,5
30	18,8	780,4	62,4	166,2
60	16,7	831,9	66,6	199,0
120	14,9	875,9	70,1	234,2
240	7,5	1063,1	85,0	568,8
360	10,3	993,7	79,5	387,7
480	8,6	1034,3	82,7	479,5

Çizelge 4.10 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. (pH=7, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık=25°C)

Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı ($\mu\text{g}/0,25$)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
15	25,5	612,6	49,1	96,1
30	12,9	927,1	74,2	287,1
60	12,1	948,6	75,9	314,8
120	11,7	958,4	76,7	328,7
240	10,4	989,2	79,1	379,3
360	10,2	995,1	79,6	390,2
480	10,0	1000,0	80,0	400,0

Çizelge 4.11 Stronsiyumun %10 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. (pH=7, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık=25⁰C)

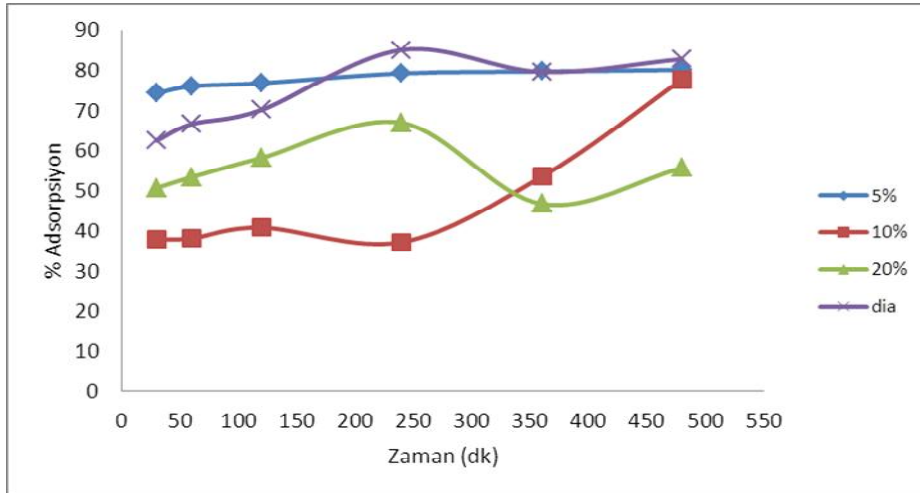
Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
30	31,0	473,5	37,9	61,0
60	31,0	476,6	38,1	61,6
120	29,6	510,3	40,8	69,0
180	29,1	523,7	41,9	72,1
240	31,4	464,9	37,2	59,2
360	23,2	670,0	53,6	115,5
480	11,2	970,9	77,7	347,9

Çizelge 4.12. Stronsiyumun %20 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. (pH=7, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık=25⁰C)

Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
30	24,6	634,7	50,8	103,1
60	23,3	668,3	53,5	114,9
120	20,8	728,8	58,3	139,8
240	16,5	838,1	67,1	203,5
360	26,6	584,2	46,7	87,8
480	22,1	696,9	55,7	126,0

Çizelge 4.13 Stronsiyumun diatomit ve %5,%10,%20 ile modifiye edilmiş diatomitlerin yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması. (pH=7, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL, sıcaklık=25°C)

Süre(dk)	5%	10%	20%	dia
30	74,3	37,9	50,8	62,6
60	76,1	38,1	53,5	66,7
120	76,8	40,8	58,3	70,2
240	79,2	37,2	67,0	85,1
360	79,7	53,6	46,7	79,6
480	80,1	77,7	55,7	82,8



Şekil 4.20. Stronsiyumun diatomit ve %5, %10, %20 ile modifiye edilmiş diatomitlerin yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

Çalkalama süresi arttıkça adsorplanan stronsiyum miktarı belli bir zamana kadar artmış, daha sonrada azalma göstermiştir. 240 dk çalkalama sonunda maksimum adsorpsiyon verimi diatomit için % 85,12, % 5 organik yüklü diatomit için %79,24, %10 organik yüklü diatomit için maksimum adsorpsiyon 480 dk da %77,67, %20 organik yüklü diatomiti için %67,04, olarak görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon için 180 dk çalkalamanın uygun olacağı düşünülmüştür.

Şekil 4.20' de görüldüğü üzere farklı yüzdelerdeki organik yüklü ve normal diatomitin karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre % adsorpsiyonu en yüksek diatomit ve %5 organik yüklü diatomittir. Bundan dolayı diğer parametrelerimizde %5 lik okso glutarik asit ile işlem gören diatomit toprağı ile devam edilmiştir.

4.4.2.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri diatomitin adsorpsiyon karakteristikleri ve mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denklemleri kullanılmıştır (Başbüyük ve Forster 2003);

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. q_t ve q_e sırasıyla t ve denge zamanında adsorplanan madde miktarı ve k_1 yalancı birinci dereceden hız sabitidir.

Eşitlik (4.1)'in $t=0$ $t=t$ ve $q_t=0$ $q_t=t$ sınır değerleri için integrali alınırsa

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

eşitlik (4.2) elde edilir. Eşitlik (4.2) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

Burada t değerlerine karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiklerinin eğim ve kesim noktaları, birinci derece hız sabiti (k_1) ve denge adsorpsiyon yoğunluğunu (q_e) belirlemek için kullanılmıştır. Korelasyon sabitleriyle sonuçların karşılaştırılması Çizelge 4.14' de gösterilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen yalancı birinci derece modeli için korelasyon katsayıları düşüktür. Bu sonuçlar dikkate alındığında diatomit üzerine Sr^{+2} 'nin mekanizmasını tarif etmek için yalancı birinci derece kinetik modelin yeterli olmadığı düşünülmüştür.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği ise

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

olarak ifade edilmektedir. q_t ve q_e sırasıyla t ve denge zamanında adsorplanan madde miktarı ve k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabitidir. Eşitlik (4.4)'deki $t=0$ $t=t$ ve $q_t=0$ $q_t=q_e$ sınır değerleri için integral alındığında

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

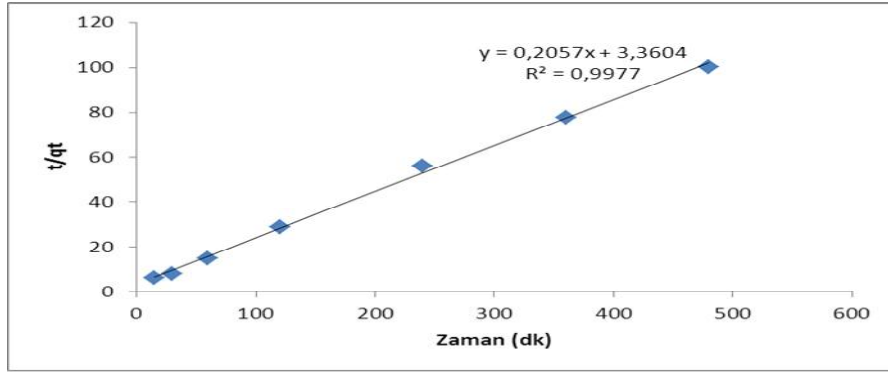
Denklemleri elde edilir. Denklem (4.5) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots (4.6)$$

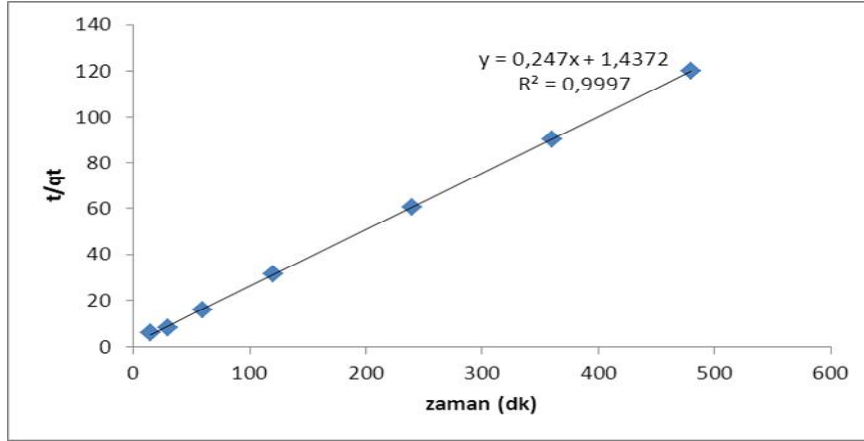
şeklinde ifade edilir. t değerine karşı t/q_t grafiğindeki eğriler lineerdir ve bu eğrilerin eğimlerinden k_2 hız sabiti hesaplanabilir (Şekil 4.21; 4.22). Hesaplanan kinetik modeller ve korelasyon katsayısı (R^2) ile ilgili parametreler Çizelge 4.14'de gösterilmiştir.

Yalancı ikinci derece kinetik eşitliği için korelasyon katsayıları tüm konsantrasyonlarda diatomit için 0,9977 organik yüklü diatomit için 0,9997 olarak gözlenmiştir. Ayrıca hesaplanan q_e değerleri deneysel verilerle çok iyi uyum içerisinde. Diatomit ile Sr^{+2} 'nin adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Adsorpsiyon kinetiği, diatomit ve %5 organik yüklü diatomit için 50ppm deki stronsiyum çözeltilerinin adsorpsiyonunun zamanla değişimi 25°C sabit sıcaklıkta incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları yalancı ikinci dereceden eşitliğine uygulanarak t/q_t ile zaman arasında çizilen grafikten (Şekil 4.2- 4.22 ve Çizelge 4.14) hız sabiti k_2 ve korelasyon katsayısı bulunmuştur.



Şekil 4.21 Diatomit için yalancı ikinci dereceden



Şekil 4.22 %5 Organik yüklü diatomit için yalancı ikinci dereceden

Çizelge 4.14 Stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Parametreler	Diatomite	%5 organik yüklü diatomit
Yalancı birinci derece		
$k_1(S^{-1})$	-0,0023	-0,0096
q_e (mol/g)	1,1026	0,668
R^2	0,2529	0,76
Yalancı ikinci derece		
$k_2(M^{-1}.S^{-1})$	0,012	0,04
q_e (mol/g)	4,861	4,6926
R^2	0,9977	0,9997

4.4.3 PH etkisi

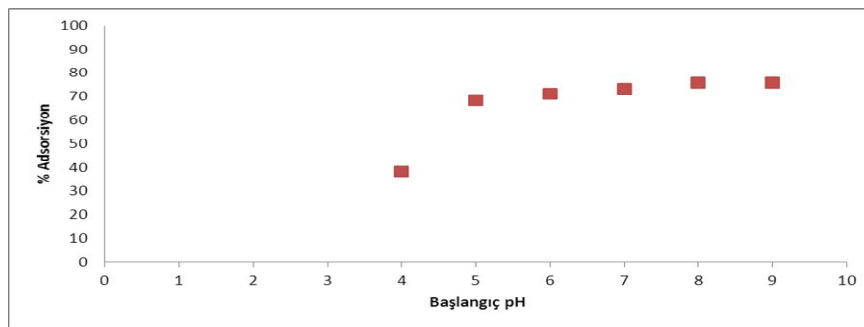
Adsorbsiyona pH etkisi iki farklı işleme yapılmıştır.

a) Başlangıç çözelti pH ayarlanması

Adsorban olarak kullanılan doğal ve %5 lik oksoglutarik asit ile modifiye edilmiş diatomit toprakları ile yapılan adsorpsiyon işlemine, pH'nin etkisini incelemek için pH= 4-9 aralığında olacak şekilde 50 ppm'lik stronsiyum nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. 0.25 g adsorban, pH' ları seyreltik NH_4OH ve HNO_3 çözeltileri ile ayarlanmış 50 ppm'lik 25 mL stronsiyum nitrat çözeltisi ile 25 °C'de 3 saat çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Ancak adsorpsiyon süresinin sonunda organikli diatomit çözeltisinin son pH'nin 2,71-4, doğal diatomit çözeltisinin pH5-6 aralığında olduğu görülmüştür. Çalkalama için başlangıç stronsiyum pH 7' ye ayarlanarak diğer parametrelerin incelenmesine geçilmiştir.

Çizelge 4.15 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi. (süre=180dk, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık=25°C)

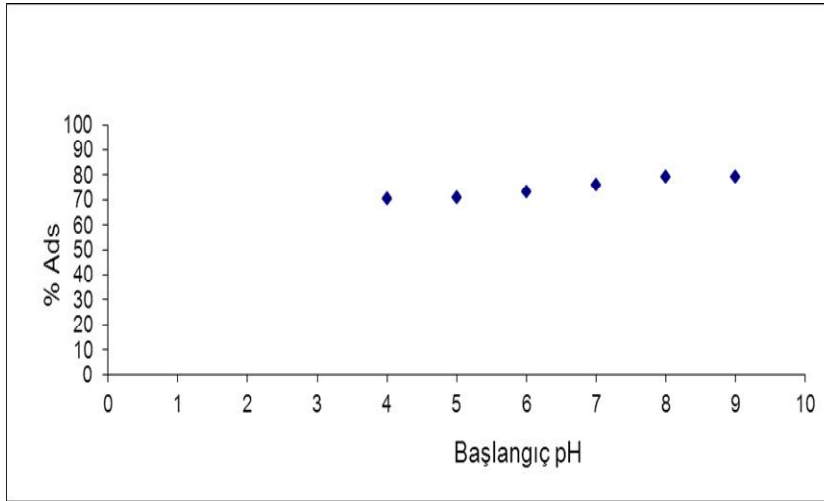
pH	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı ($\mu\text{g}/0,25$)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
4	30,8	480,0	38,4	62,3
5	15,8	854,6	68,4	216,1
6	14,5	886,9	70,9	244,2
7	13,4	913,8	73,1	271,8
8	12,1	947,4	75,8	313,1
9	12,2	945,7	75,7	310,8



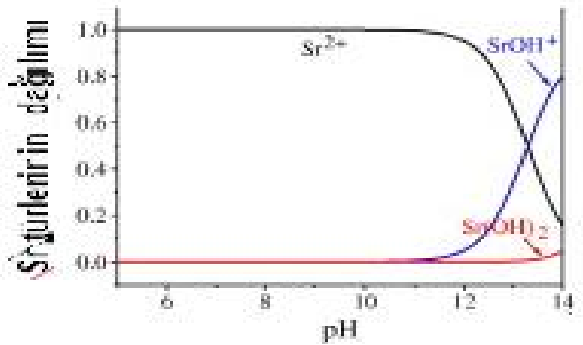
Şekil 4.23 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi.

Çizelge 4.16 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi. (süre=180dk, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık=25⁰C)

pH	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
4	14,9	878,4	70,3	236,4
5	14,6	885,2	70,8	242,6
6	13,3	917,1	73,4	275,5
7	11,9	952,4	76,2	320,1
8	10,4	989,4	79,2	379,7
9	10,4	991,1	79,3	382,8



Şekil 4.24 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi



Şekil 4.25 Sr türlerinin pH' karşı dağılımı (Qiu et al., 2013)

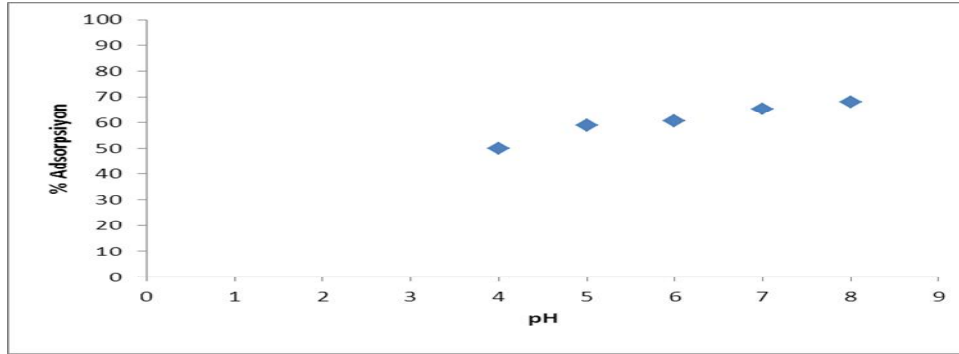
Qui ve arkadaşları tarafından Sr^{+2} hidroliz sabitlerinin göre $\log \beta_1 = -13,29$ ve $\log \beta_2 = -28,51$ değerlerinde olduğu belirtilmektedir. $\text{pH} < 11$ 'de var olan Sr^{+2} 'nin türleri neredeyse pH artması ile SrOH^+ ve $\text{Sr}(\text{OH})_2$ türleri meydana gelmektedir. Değişmez sabitler ile hesaplanan pH ' ın fonksiyonlarına göre Sr^{+2} nin bağlı türleri Şekil 4.25' de gösterilmektedir. $\text{pH} < 12,0$ ' de baskın olan Sr^{+2} 'nün sadece küçük bir kısmı $\text{pH} 12,0$ ' de SrOH^+ hidroksid türüne dönüşür. Böylece bütün pH aralığındaki denemelerde $\text{Sr}(\text{OH})_2$ şeklinde çökme neredeyse imkansız olduğu belirtilmektedir (Qiu et al., 2013).

b) Ortam pH ayarlaması

%5 lik oksoglutarik asit ile modifiye edilmiş diatomit toprakları ile yapılan adsorpsiyon işlemine, ortam pH ' sinin etkisini incelemek için; 0.25 g adsorban üzerine, 50 ppm'lik 25 mL stronsiyum nitrat çözeltisi ilave edilmiş, adsorban ve çözelti içeren karışım pH ' leri $\text{pH} 4-8$ aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. pH ayarlı karışım 25°C 'de ve 3 saat çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Adsorpsiyon süresinin sonunda organikli diatomit çözeltisinin son pH 'nin 4-7,79 aralığında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.17 ortam pH verileri gösterilmiştir

Çizelge 4.17 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda ortam pH 'nin etkisi. (süre=180dk, m=0,25g, kons=50ppm Sr, V=25mL ,sıcaklık= 25°C)

pH	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı ($\mu\text{g}/0,25$)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
4	25,1	624,9	50,1	100,0
5	20,6	735,5	41,2	143,0
6	19,7	758,2	39,3	154,2
7	17,4	816,2	34,7	188,2
8	16,0	850,7	31,9	213,1



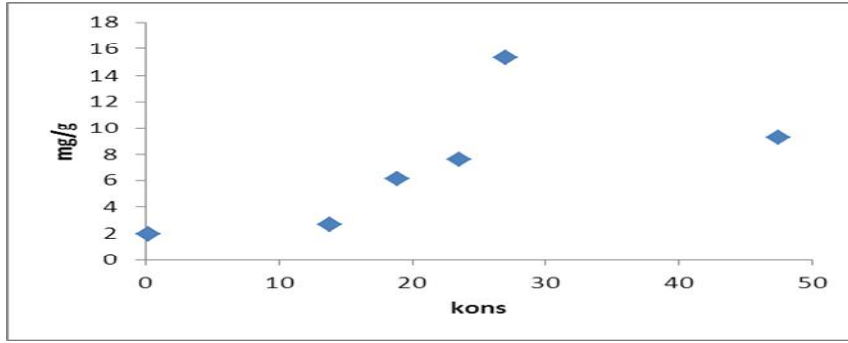
Şekil 4.26 Stronsiyumun %5 'lik modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonunda ortam pH'nin etkisi.

4.4.4 Konsantrasyon etkisi

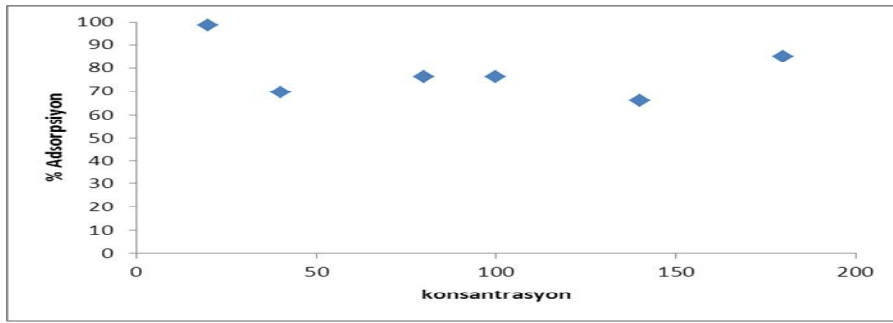
Çeşitli konsantrasyonlarda (20, 40, 80, 100, 140 ve 180 ppm) hazırlanan 25'er mL'lik stronsiyum nitrat çözeltilerinin pH'leri 7' ye ayarlanmıştır. Her bir örneğe 0,25 g doğal diatomit ve %5 okso glutarik asit ile aktive edilmiş diatomit toprakları adsorban ilave edilmiştir. Örnekler termostatlı çalkalayıcıda 20 °C'de, 3 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu konsantrasyonlarda adsorban tarafından tutulan stronsiyum miktarları ile hesaplanan dağılım katsayısı (Kd) değerleri Çizelge 4.18 ve Şekil 4.27; 4,28;4.29;4.30'da görülmektedir.

Çizelge 4.18 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (m: 0,25g, pH:7 V:25 mL, Sıcaklık: 20 °C, Süre:180 dk.)

Konsantrasyon (ppm)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
20	0,3	493,3	98,7	7397,5
40	13,8	655,3	69,5	190,1
80	18,9	1528,3	76,4	324,0
100	23,6	1910,7	76,4	324,3
140	47,4	2314,7	66,1	195,3
180	27,0	3825,0	85,0	566,7



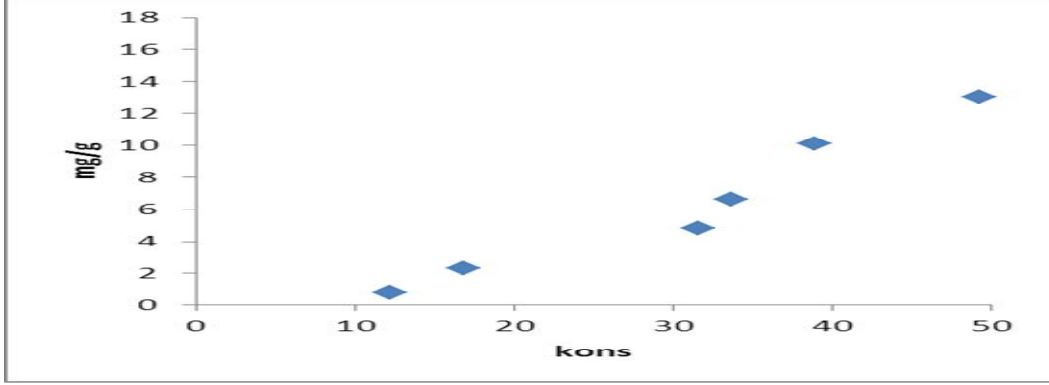
Şekil 4.27 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi



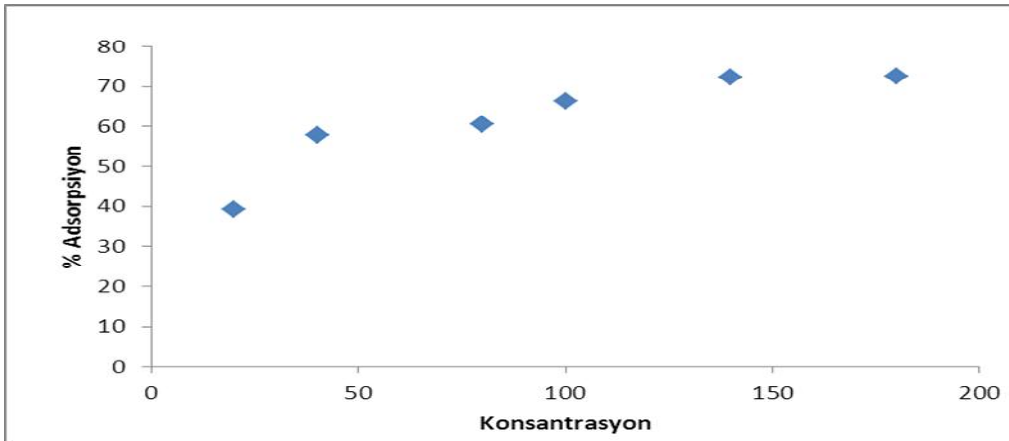
Şekil 4.28 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Çizelge 4.19 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (m: 0, 25g, pH:7 V:25 mL, Sıcaklık: 20 °C, Süre:180 dk.)

Konsantrasyon (ppm)	Çözültide kalan Sr kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı (µg/0,25)	% Ads. Sr	Kd (mL/g)
20	12,2	195,4	39,1	64,2
40	16,9	578,6	57,9	137,3
80	31,6	1209,5	60,5	153,0
100	33,6	1658,8	66,4	197,2
140	38,8	2528,8	72,3	260,4
180	49,2	3269,6	72,7	265,7



Şekil 4.29 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi



Şekil 4.30 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Şekil 4.28'da görüldüğü gibi diatomit adsorbanın adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu 20 ppm den sonra düşmekte, 100 ppm'de dengeye ulaşmaktadır. Sonraki artış çökmeden kaynaklanıyor olabilir. Organik yüklü diatomit için adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç stronsiyum konsantrasyonun artması sonucu adsorpsiyon yüzdesinde arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.30).

4.4.5 Sıcaklık etkisi

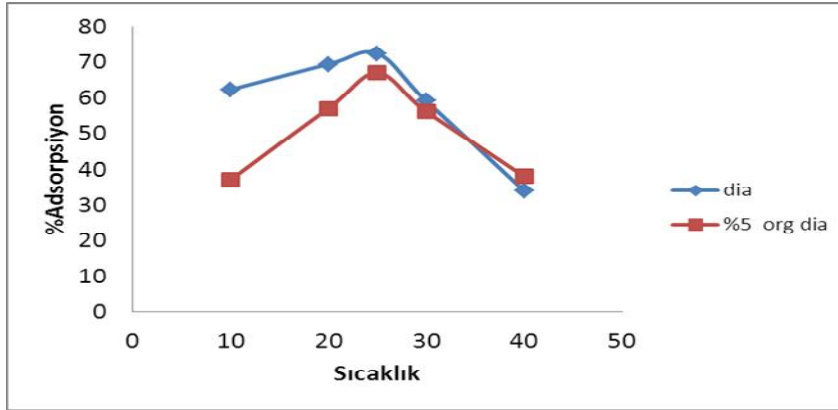
Stronsiyumun diatomit ve %5 organik yüklü diatomit adsorbanı tarafından adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi araştırmak için 10, 20, 25, 30, ve 40 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu olarak 50 ppm'lik stronsiyum içeren çözeltilerin pH' leri 7 ye ayarlanmış, 25 mL'lik çözeltilerde 0,25 g adsorban kullanılarak 3 saat çalkalama yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda adsorban tarafından tutulan stronsiyum miktarları ile hesaplanan dağılma katsayısı (Kd) değerleri Çizelge 4.20, 4.21 ve Şekil 4.31 görülmektedir.

Çizelge 4.20 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (m: 0, 25g, pH:7 V:25 mL, Sıcaklık: 20 °C, kons:50ppm Süre:180 dk.)

Sıcaklık (°C)	Çözeltide kalan Sr kons (ppm)	Adsorplanan miktarı (µg/0,25g)	% Ads Sr	Kd (mL/g)
10	18,8	779,3	62,3	165,5
20	15,3	868,4	69,5	227,5
25	13,4	913,8	72,5	271,8
30	27,4	564,1	59,1	82,2
40	32,9	427,9	34,2	52,1

Çizelge 4.21 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (m: 0, 25g, pH:7 V:25 mL, kons:50ppm, Süre:180 dk.)

Sıcaklık (°C)	Çözeltide kalan Sr kons (ppm)	Adsorplanan miktarı (µg/0,25g)	% Ads Sr	Kd (mL/g)
10	41,4	214,3	37,1	20,7
20	21,5	713,7	57,1	133,1
25	16,5	838,1	67,0	203,5
30	21,9	701,9	56,2	128,1
40	30,9	476,6	38,1	61,6



Şekil 4.31. Stronsiyumun diatomit ve %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Stronsiyum adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini gösteren Şekil 4.31 incelendiğinde, hem diatomit ile hem de organik yüklü diatomit adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla belli bir miktar arttığı ve her iki adsorbanda da azalmanın 25 °C'de başladığı görülmüştür. Bu nedenle iki adsorban içinde uygun sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.4.6 Optimum alım koşulların

Diatomit ve %5 organik yüklü diatomit adsorbanı kullanılarak, sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonunda optimum alım koşulları; çözeltideki stronsiyum iyonu konsantrasyonu: 50 ppm, karıştırma süresi: 180 dakika, sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, çözelti pH'si 7 ve kullanılan adsorban ağırlığı: 0,25 g olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda adsorpsiyon verimi diatomit için %74,1±2,6 ve organikli diatomit için %77,9±1,4 olarak elde edilmiştir.

4.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

Adsorbanın stronsiyum adsorpsiyon davranışının karakterizasyonu Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarda 20-180 ppm konsantrasyon aralığında stronsiyum çözeltisi kullanılmıştır.

4.5.1 Langmuir

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile stronsiyum derişimi arasındaki ilişki 4.7 ve 4.8 no'lu (Langmuir denklemi) denklemler kullanılarak incelenmiştir (Sarıkaya, 1997).

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (4.7)$$

$$C_e / q_e = C_e / q_s + 1 / q_s b \quad (4.8)$$

q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen stronsiyum iyonu miktarı; q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesi; b adsorpsiyon intensitesine ilişkin sabit; C_e stronsiyum denge derişimi; C_0 stronsiyum başlangıç derişimini; V çözelti hacmi ve m adsorbanın kütlesi olarak tanımlanmıştır.

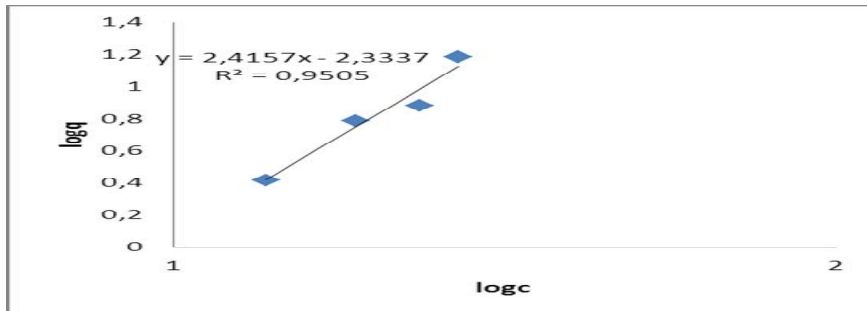
Oluşturulan grafikten R^2 değerine bakılarak stronsiyumun adsorban üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uymadığı anlaşılmıştır.

4.5.2 Freundlich

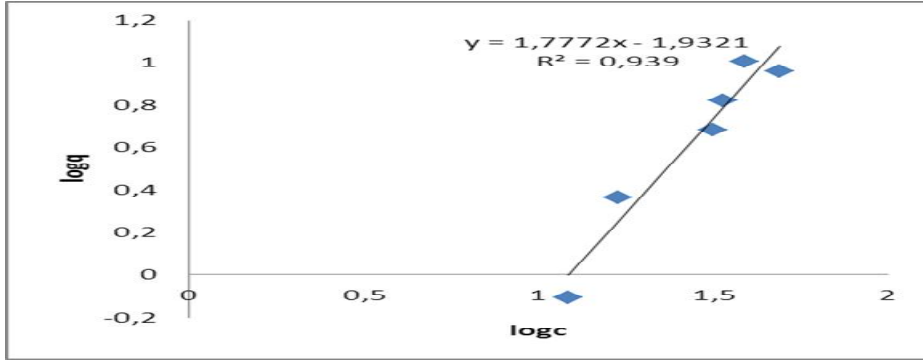
Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\log q_e = \log K + n \log C_e \quad (4.9)$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e , denge metal konsantrasyonu ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ve K Freundlich izoterm sabitidir.



Şekil 4.32 Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi



Şekil 4.33 Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonun Freundlich izotermi

Elde edilen bu verilerden $\log C_e$ absise, $\log q_e$ değeri de ordinata konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ değerini vermektedir. Buradan diatomit için $k = 0,0046$ ve $n = 2,41$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı $R^2 = 0.9505$ 'dur. organik yüklü diatomit için ise $K=0,0117$, $n = 1,77$ ve $R^2 = 0.939$ olarak hesaplanmıştır. R^2 değerlerine bakılarak stronsiyumun adsorban üzerine adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu ifade edilebilir (Şekil 4.32 ve 4.33).

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Diatomit ve organik yüklü diatomit adsorbanları üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda:

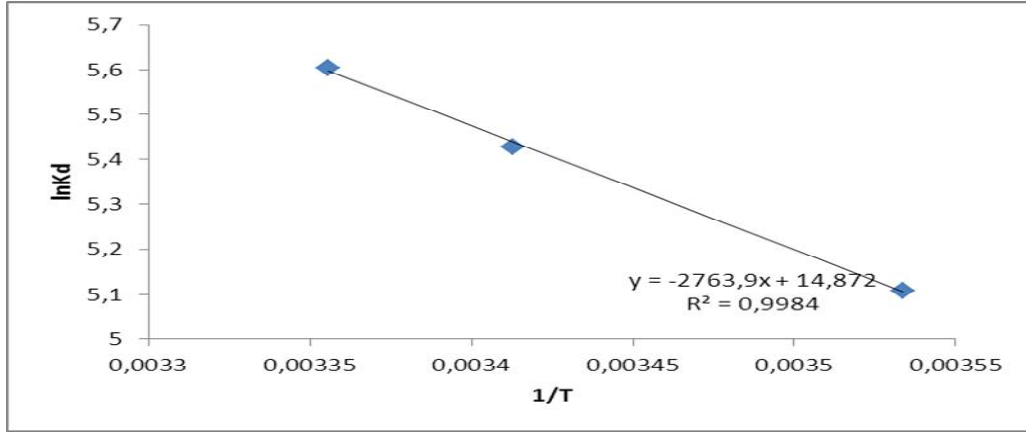
$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad (4.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (4.11)$$

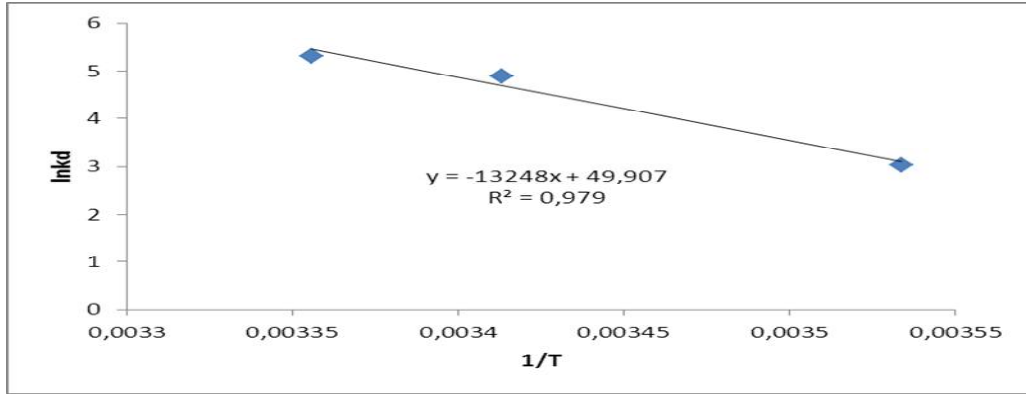
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.12)$$

denklemi elde edilir. Burada R (kJ.mol^{-1}) evrensel gaz sabitidir. $1/T$ değerine karşı $\ln K_d$ değerleri göz önünde tutularak çizilen doğrusal eğrinin eğimi ($\Delta H^\circ/R$) ve eğrinin kesim noktası ($\Delta S^\circ/R$) standart entalpi değişimini ve standart entropi değişiminin hesaplanmasına olanak

sağlar. Termodinamik parametreler 283, 293 ve 303 K sıcaklığında elde edilen verilerden grafik oluşturularak hesaplanmıştır (Çizelge 4.24).



Şekil 4.34. Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı lnKd grafiği.



Şekil 4.35. Stronsiyumun %5 organik yüklü diatomit üzerine adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı lnKd grafiği.

Çizelge 4.22 Stronsiyumun diatomit ve %5 organik yüklü diatomit ile adsorpsiyonlarında termodinamik parametreler.

Adsorban	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (kJK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJmol ⁻¹)		
			283 K	293 K	298 K
Diatomit	22,94	0,12	-11,87	-13,10	-13,71
%5 org diatomit	109,96	0,41	-6,07	-10,17	-12,22

İncelenen sıcaklık aralığında elde edilen tüm ΔG^0 değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS^0 'nin pozitif olması stronsiyum adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu belirtir. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde geliş güzel tutunmanın arttığını gösterir.

Bazı ağır metallerin doğal ve aktive edilmiş diatomit adsorpsiyon dengeleri üzerine çalışma yapılmış, Cr⁺³ iyonlarının orijinal diatomit için hesaplanan (ΔH^0) -237,644 kJ/mol (ΔS^0) -0,763 kJ/molK değerinin negatif bulunması da prosesin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir. Cr⁺³ iyonlarının MnCl₂.2H₂O ile modifiye edilerek hazırlanan diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için (ΔH^0) 205,405 kJ/mol (ΔS^0) 0,779 kJ/molK (ΔS^0) 0,12451 kJ/molK değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında Cr⁺³ iyonlarının çözeltisi ve Mn diatomit ara yüzeyinde düzensizliğinin arttığını bulunmuştur (Alacabey, 2006).

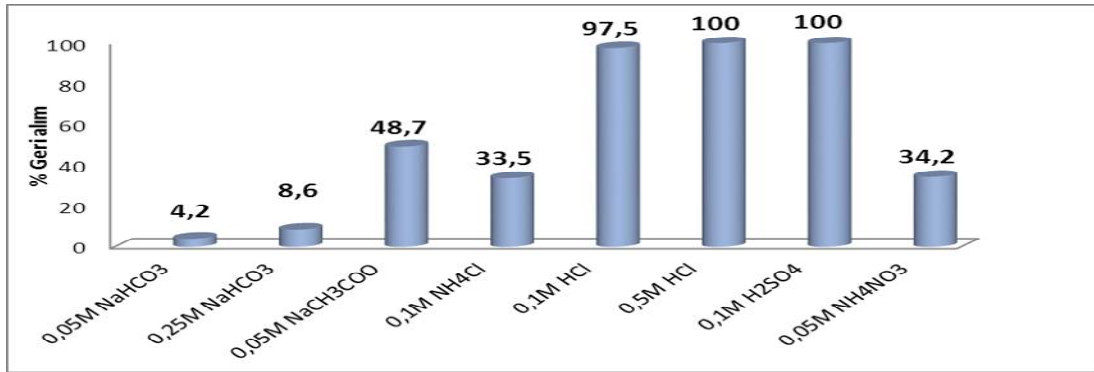
Yusan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, diatomite kalsine ve flaks kalsine işlemleri uygulayarak Th(IV) ün alımını araştırmışlardır. Kalsine işleminde ΔH^0 (35,99 kJ/.mol¹) ΔS^0 (187,31J/Kmol) flaks kalsine işleminde (ΔH^0) 23,62 kJ/mol (ΔS^0) 136,34 J/Kmol bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm modellerine göre çekme gücünün zayıf olduğunu göstermektedir. Entropi değişim değerlerinin pozitif olması adsorbent üzerindeki toryumun adsorpsiyon boyunca çözelti katı arasında geliş güzel bir artma görülmüştür (Yusan ve arkadaşları, 2012).

Kasap ve arkadaşları TiO₂/PAN üzerindeki adsorpsiyonunda (ΔH^0) 8,943 kJ./mol (ΔS^0) 0,009 kJ/Kmol olarak bulunmuştur (Kasap ve ark., 2011).

Stronsiyum iyonlarının toprak bileşenleri üzerinde adsorpsiyonu üzerine çalışılmış, kaya için termodinamik verileri (ΔH^0) 21,211 kJ/.mol ve (ΔS^0) 0,110 kJ/Kmol olarak hesaplanmıştır (Keçeli,2004).

4.7. Geri Alım Koşulları

Stronsiyum geri alım işlemlerinde uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Stronsiyum ile yüklenen diatomit ve organik yüklü diatomit adsorbanlar, farklı türde ve konsantrasyonda çözeltiler ile çalkalanmıştır. Denemelerde 12,5 mL geri alım reaktifi, stronsiyum yüklü adsorban üzerine ilave edilmiş ve kesikli yöntem ile 25 °C sıcaklıkta, 1 saat süre ile termostat kontrollü çalkalayıcı kullanılarak çalkalanmıştır. Deneyler sonucunda adsorbandan ayrılarak çözeltiliye geçen stronsiyum miktarları spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.36, 4.37'de ve Çizelge 4.22, 4.23' de gösterilmiştir. 1 M H₂SO₄ kullanıldığında adsorban asit tarafından çözünmüştür. Bu nedenle asitler seyreltilerek denenmiştir.

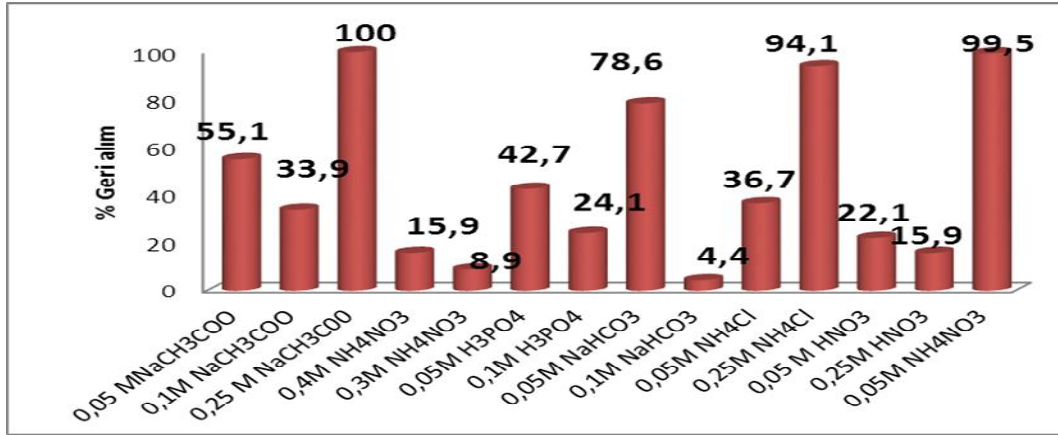


Şekil 4.36 Değişik geri alım reaktifleri ile diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri

Değişik türde ve derişimlerde hazırlanmış olan geri alım çözeltilerinden 0,1 M, 0,5 M HCl ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri ile yüksek verim sağlanmıştır.

Çizelge 4.23 Değişik geri alım reaktifleri ile diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri (V:12,5 mL, Süre: 60 dk, m:0,25g, sıcaklık: 25 °C).

Konsantrasyon (M)	Reaktif Türü	% Geri Alım
0,05	NaHCO ₃	4,19
0,25	NaHCO ₃	8,59
0,05	NaCH ₃ COO	48,74
0,1	NH ₄ Cl	33,54
0,1	HCl	97,52
0,5	HCl	100,00
0,1	H ₂ SO ₄	100,00
0,05	NH ₄ NO ₃	34,16



Şekil 4.37 Değişik geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyumun geri alım yüzdeleri

Çizelge 4.24 Değişik geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyumun geri alım yüzdeleri (V:12,5 mL, Süre: 60 dk, m:0,25g, sıcaklık: 25 °C).

Konsantrasyon (M)	Reaktif Türü	% Geri Alım
0,05	NaCH ₃ COO	55,04
0,1	NaCH ₃ COO	33,94
0,25	NaCH ₃ COO	100,76
0,4	NH ₄ NO ₃	15,95
0,3	NH ₄ NO ₃	8,93
0,05	H ₃ PO ₄	42,76
0,1	H ₃ PO ₄	24,07
0,05	NaHCO ₃	78,60
0,1	NaHCO ₃	4,41
0,05	NH ₄ Cl	36,68
0,25	NH ₄ Cl	94,12
0,05	HNO ₃	22,06
0,25	HNO ₃	15,93
0,05	NH ₄ NO ₃	99,49

Değişik türde ve derişimlerde hazırlanmış olan geri alım çözeltilerinden en yüksek verimler, 0,25 M NaCH₃COO, 0,05M NH₄NO₃, 0,25M NH₄Cl çözeltileri ile yapılan geri alım denemelerinde sağlanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Stronsiyumun sulu çözeltiden adsorpsiyonu için, diatomit ve değişik yüzdelerde oksoglutarik asit ile modifiye edilmiş diatomitler hazırlanmıştır. Adsorbanların karakteristik yapıları; FT-IR, XRF, SEM görüntüleri ve EDS dağılımı, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve yüzey alanları belirlenmiştir. SEM, FTIR, XRD belirgin farklılıklar görülmemekle birlikte, yüzey analizlerinde %5 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomitin doğal diatomite göre yüzey alanlarında azalma görülmüştür. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında %5 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit adsorbanları kullanılmıştır.

Sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları belirlenmiştir:

- Stronsiyumun %5, %10, %20 oksoglutarikasit yüklü diatomit adsorbanları üzerine adsorpsiyon çalkalama sürelerinin etkisi 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakika kadar değişen zaman aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen alım verimi ve K_d değerlerine göre, diatomit ve %5 oksoglutarikasit ile yüklü diatomit adsorbanlarında en yüksek verimler görülmüştür. Her iki adsorban için 3 saat çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.
- Kinetik incelemeler için stronsiyum çözeltisinin diatomit ve organik yüklü diatomit toprak örnekleri tarafından adsorpsiyonu, 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakikada ve 298 K'de derişik 50ppm başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon sonuçları yalancı ikinci derece hız bağıntısı olan Lagergren eşitliğine uygulandı. Bu eşitlik yardımıyla t/qt ile zaman arasında çizilen grafiklerin korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9977 ve 0,9997'dir. Eşitliğin eğiminden bulunan hız sabitleri görülmektedir (Şekil 4.21 - 4.22 ve Çizelge 4.14). Adsorpsiyon sonuçlarının Lagergren eşitliği kullanılarak düzgün doğrular vermesi adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden olduğu gösterilmiştir.
- Stronsiyum doğal diatomit ve %5 oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit üzerine adsorpsiyonuna pH'nin etkisi incelenmiştir. Doğal diatomitte yüzde adsorpsiyonun çok az değiştiği, modifiye diatomitte ise adsorpsiyonun pH 8'den sonra sabit kaldığı görülmüştür.
- Diatomit adsorbanın adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu 20 ppm den sonra düşmekte, 100 ppm'de dengeye ulaşmaktadır. Sonraki artış çokmeden

kaynaklanıyor olabilir. Stronsiyum konsantrasyonu 100 ppm olduğunda en yüksek alım verimi (%76,4) ve Kd (324,3mL/g) değeri elde edilmiştir. Organik yüklü diatomit için adsorpsiyon yüzdesi, başlangıç stronsiyum konsantrasyonun artması sonucu yüzdeninde arttığı tespit edilmiştir.

- Hem doğal diatomit hem de %5 oksoglutarikasit ile yüklü diatomit , adsorpsiyon denemelerinde sıcaklıkla belli bir miktar arttığı, doğal ve modifiye diatomitte bu azalmanın 25 °C'den sonra başladığı görülmüştür.
- Doğal ve modifiye diatomit üzerine sulu çözeltilerden adsorplanan stronsiyum için elde edilen deneysel verilerin Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Doğal diatomit ve modifiye diatomit için Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir.
- Stronsiyumun doğal ve modifiye diatomit üzerine adsorpsiyonu için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) hesaplandığında doğal diatomit için adsorpsiyon entalpisi 22,94 kJ/mol modifiye diatomit için adsorpsiyon entalpisi 109,96 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 'ın pozitif değeri adsorpsiyonların endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Doğal diatomit adsorpsiyonu için adsorpsiyonun entropisi 0,123 kJ/Kmol, modifiye diatomit adsorpsiyonu için adsorpsiyonun entropisi 0,41 kJ/Kmol olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda serbest enerji değişimi diatomit için -13,71 kJ/mol modifiye diatomit için -12,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin daha küçük değerlere sahip olması, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığında, doğal diatomitte Sr adsorpsiyonunun fiziksel ve modifiye diatomitte stronsiyum adsorpsiyonu kimyasal olduğu düşünülmüştür.
- Stronsiyum geri alım işlemlerinde uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Stronsiyum ile yüklenen doğal ve modifiye diatomit adsorbanlar, farklı türde ve konsantrasyonda çözeltiler ile çalkalanmıştır. Değişik türde ve derişimlerde hazırlanmış olan geri alım çözeltilerinden diatomit için, 0,1 M HCl ile %97,5, 0,5 M HCl ile %100 ve 0,1 M H₂SO₄ ile %100 , modifiye diatomit için en yüksek verim 0,25 M NaCH₃COO ile %100 , 0,05M NH₄NO₃ ile %99,5, 0,25M NH₄Cl ile %94,1 bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, doğal ve modifiye diatomit adsorbanlar üzerine sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonu için geri kazanımla kullanılabilirliği saptanmıştır. Stronsiyumun giderilmesinde doğal, ucuz ve kolay temin edilebilir bir adsorban olan diatomit ve ekoloji dostu madde olan oksoglutarik asit ile modifiye edilen diatomit kullanıldığı adsorpsiyon işlemi, uygulanabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilir.

Stronsiyum adsorpsiyonunda kullanılan doğal diatomit adsorbandan daha yüksek adsorpsiyon verimleri elde edebilmek için, modifiye edilen asidin değiştirilmesi ve modifikasyon işlem süresinin uzatılması denenebilir. Ayrıca bu doğal ve modifiye adsorbanların U ve Cs gibi çeşitli radyonüklitlerin adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi, ayrı bir çalışma konusu olarak araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Açıklın, N., 1991, Türkiye’de ve Dünya’da Diatomit, MTA Genel Müd. F.E.D., Ankara
- Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., 1995, *Çinko*, Sistem Yayıncılık, İstanbul
- Akçay, H., 1991, Akdeniz ve Karadeniz Kıyı Şeridindeki Bazı Talli Bitkilerin Üzerinde Se-Sr Absorpsiyonu İncelenmesi ve Sonuçların Radyoaktif kirlenmenin irdelenmesinde uygulanması, DEÜ, Eğitim Bilimleri Fakültesi, İzmir, 57s.
- Alacabey, İ., 2006, Bazı ağır metallerin (kobalt , krom , kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 111s. (Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL).
- Aras, G., 2007, Uranyumun aktifleştirilmiş kil tarafından adsorpsiyonu, Yüksek Lisans, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, 50s (Danışman Doç.Dr.Ayben KİLİSLİOĞLU).
- Aslantaş, N., 2007, Demir Bakır Krom Nikel ve Stronsiyumun Sulu Çözeltilerde Aktif Karbonla Kompleksleştiriciler Varlığında Zenginleştirilmesi, Giderilmesi ve ICP OES ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Bascomp, C.L., 1964, Rapid method for the determination of cations exchange capacity of calcareous and non calcareous soils, J. Sci. Fd. Agric, 15:821-823
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniv. Yayınları, Yayın No:42, İstanbul .
- Bircan, A., 1968, Türkiye Diatomit Envanteri, MTA Yayın No:138, Ankara
- Brehm, A., 2006, praktikum der technischen chemie; adsorption vorlesung folien, Universitat Oldenburg
- Cosma, C., 2000, Strontium-90 measurement after the Chernobyl accident in Romanian samples without chemical separation, Spectrochimica Acta Part B, 55:1165-1171
- Cummins, A.B., 1960, Diatomite industrial minerals and rocks, 3rd ed. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, pp.303-319
- Çakmak, M. E., 2006, Adsorpsiyon teorisi Ders Notları, Çukurova Üniversitesi

Çalışkan, N., Kul, A.R., Alkan, S., Söğüt, E.G., Alacabey, I., 2011, adsorption of Zinc(II) on diatomite and Manganese-oxi-modified diatomite :A kinetic and equilibrium study, Journal of Hazardous Materials 193;27-36

Çetinkaya, B., 2006, Stronsiyum immobilizasyonu için zirkonyum fosfat tozlarının hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 81s. (Danışman: Prof. Dr. Hüseyin TEL).

Demirkaya, İ., 1996, *Yerli Sölestin ve Barit Konsantrelerinden SrCO₃ ve BaCO₃ Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70s. (Danışman: Doç.Dr. Ercan AÇMA).

Dılmaç, O., Önes, B., 2008, *Selestit Cevherinden Stronsiyum Karbonat Üretimi*, Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

DPT, 1996, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Sanayi Mineralleri IV. Çalışma Grubu Raporu, DPT Yayını, Ankara, 85-108

DPT, 2001, Sekizinci Beşyıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Çalışma Kurulu Raporu (Koordinatör : Pınar ÖZEL – DPT), Ankara, DPT: 2621 - ÖİK: 632: 48-55

Ghaemi, A., Mostaedi, M.T., Maragheh, M.G., 2011, Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder, Journal of Hazardous Materials, 190:916–921

Grahek, Z., Macefat, M., R., 2005, Determination of radioactive strontium in seawater, Analytica Chimica Acta, 534:271–279

Habashi, F., 1986, *Hidrometalurji*, TMMOB Madencilik Dergisi, İstanbul
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/b87582825f9d28a_ek.pdf

Hang P.T., Brindley G.W., 1970, Methylene blue absorption by clay minerals determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii), Clays and Clay Minerals, 18:203-21

Ho, Y.S., McKay, G., 2003, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents process Biochemistry, 38:1047-1061

İnan, S., 2004, Stronsiyum adsorpsiyonu için hidrate zirkonyum dioksit tozlarının hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 100s. (Danışman: Prof. Dr. Hüseyin TEL).

İnan, S., Altaş, Y., 2011, Preparation of zirconium–manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr–Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design, Chemical Engineering Journal, 168:1263–1271

International Atomic Energy Agency, 1996, Health and Environmental Aspects of Nuclear Fuel Cycle Facilities, Technical Documents, 918, Vienna, 163p

Jiang, M.Q., Wang, Q.P., Jin, X.Y., Chen, Z.L., 2009, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified, Journal of Hazardous Materials 170:332–339

Kaplan, U., 2008, Sıvı nükleer atıklardan stronsiyumun uzaklaştırılmasında hidrolizlenmiş poliakrilonitril fiberin kullanabilirliğini incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 76s. (Danışman: Prof. Dr. Yüksel ALTAŞ).

Kasap, S., Tel, H., Piskin, S., 2011, İso term, thermodynamic and kinetic studies of Sr^{+2} adsorption on spherical TiO_2/PAN composites, J. Radioanal Nucl. Chem, 289:537-544

Keçeli, G., 2004, Sezyum ve stronsiyum iyonlarının toprak bileşenleri üzerinde adsorpsiyonunun kinetiği ve termodinamiği, Doktora tezi, İ.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 125s. (Danışman: Prof.Dr. Binay BİLGİN).

Kemiklioğlu, E., 2007, Sulu çözeltideki lantanın destek materyaline sabitlendirilmiş tri-n-oktil amin ile ekstraksiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 73s. (Danışman: Yard. Doc. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ).

Kirk–Othmer, 1998, Encyclopedia of Chemical Technology, fourth ed., vol . 24, John Wiley and Sons, New York.

Marinin, D.V. and Brown, G. N., 2000, Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness ground waters, Waste Management, 205:45-553.

Masel, R.I., 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley Series in Chemical Engineering, John Wiley & sons Inc., 108-110, 235-252, ISBN 0-471- 30392-5.

Mete, Z., 1985, Kütahya Alayunt yöresi diatomit yataklarının izole tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması, Seramik Teknik Kongresi Bildiriler kitabı, s. 253-263, Ankara, 1985

Nuhoğlu, İ., Elmas, N., 1999, Alayunt diatomit yataklarının oluşumu ve ekonomik olarak incelenmesi, I. Batı Anadolu hammadde kaynakları sempozyumu, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, s. 82-95, İzmir

Özbey, G., Atamer, N., 1987, Kizelgur (diatomit) hakkında bazı bilgiler, 10. Türkiye Madencilik Bilimsel Teknik Kongresi, Ankara, 493-502

Qui, Y., Yu, S., Song Y., Wang, Q., Zhong, S., Tian, W., 2013, Investigation of solution chemistry effects on sorption behavior of Sr^{+2} on sepiolite fibers, journal of molecular liquids, 180:244-251

Russell, D.S., Campbell, J.B., Berman, S. S., 1961, The spectrophotometric determination of strontium with murexide (ammonium purpurate), Anal Chim, 25: 81-84

Sarıöz, K., Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayın No:636, Eskişehir, 452 s.

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

Skoog-Holler-Nieman, 2007, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çev. Ed.: Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz, Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara. 1.Baskı - 940 Sayfa.

Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., Buszewski, B., 2010, The separation of uranium ions by natural modified diatomite from aqueous solution, Journal of hazardous materials, 181:700-707

Şenvar, C., 1977, Kimyasal ve Kinetik Makromoleküller, Marmara Üniversitesi yayınları, No: 435, İstanbul.

Talip, Z., 2007, Toryumun sulu çözeltilerden perlit üzerine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İzmir, 88s. (Danışman: Prof. Dr. Meral ERAL).

Türkiye Diatomit Envanteri, 1968, M.T.A Enstitüsü, No.138, Ankara

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, VCH Publishers, A6, Federal Republic of Germany, 576.

Uygun, A., 1976, Diatomit jeolojisi ve yararlanma Olanakları, Madencilik, Eylül sayısı, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 31-38s.

Venedik, D., 2006, Sulardaki krom(III) kirliliğinin diatomit ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (Danışman Prof.Dr. Metin GÜRÜ) 68s.

Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A., 1988, Instrumental methods of analysis, Wadsworth Publishing Company, California, 895.

Yörükoğlu, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Eskişehir, 58s.

Yusan, S., Gök, C., Erentürk, S., Aytas, Ş., 2012 Adsorptive removal of thorium(IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, applied clay science, 67-68:100-116

Zhou, Y., White, C.B., Nie, H.L., Zhu, L.M., 2009, Adsorption mechanism of Cu^{+2} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid, Colloids and surface, 74:244-252

Zhou, Y.Z., Nie, H.L., White, C.B., He, Z.Y., Zhu, L.M., 2009, Removal of Cu^{+2} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid, journal of colloid and Interface, 330: 29-37

http://en.wikipedia.org/wiki/alphaKetoglutaric_acid

<http://mam.iyte.edu.tr/trbet.htm>

<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>